

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Biológicas

Vitor Fernandes de Almeida

**Desenvolvimento de uma tecnologia para oxidação de H₂S: escalonamento e
prova de conceito**

Belo Horizonte – MG

2022

UFMG / ICB /

Vitor Fernandes de Almeida

Desenvolvimento de uma tecnologia para oxidação de H₂S: escalonamento e prova de conceito

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Inovação tecnológica e Propriedade Intelectual da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Inovação tecnológica e Propriedade Intelectual.

Orientador: Prof. Dr. Rochel Montero Lago

Coorientadora: Prof. Dr^a. Ana Paula de Carvalho
Teixeira

Belo Horizonte – MG

2022

043

Almeida, Vitor Fernandes de.

Desenvolvimento de uma tecnologia para oxidação de H₂S: escalonamento e prova de conceito [manuscrito] / Vitor Fernandes de Almeida. – 2022.

89 f.: il. ; 29,5 cm.

Orientador: Prof. Dr. Rochel Montero Lago. Coorientadora: Prof. Dr^a. Ana Paula de Carvalho Teixeira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Biológicas. Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual.

1. Inovação tecnológica. 2. Biocombustíveis. 3. Catalisador. 4. Sulfetos. 5. Oxidação. I. Lago, Rochel Montero. II. Teixeira, Ana Paula de Carvalho. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Biológicas. IV. Título.

CDU: 608.5



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
 INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
 MESTRADO PROFISSIONAL EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA E PROPRIEDADE INTELECTUAL

FOLHA DE APROVAÇÃO

"Desenvolvimento de uma tecnologia para oxidação de H2S: escalonamento e prova de conceito"

VITOR FERNANDES DE ALMEIDA

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada, no dia 7 de abril de 2022, pela Banca Examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Rosmaninho
 UFOP

Prof. Dr. Ricardo Mathias Orlando
 Icox/UFMG

Profa. Dra. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Coorientadora
 Icox/UFMG

Prof. Dr. Rachel Montero Lago = Orientador
 Icox/UFMG

Belo Horizonte, 07 de abril de 2022.



Documento assinado eletronicamente por Marcelo Gonçalves Rosmaninho, Usuário Externo, em 08/04/2022, às 15:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Ricardo Mathias Orlando, Servidor(a), em 10/04/2022, às 18:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Rachel Montero Lago, Professor do Magistério Superior, em 11/04/2022, às 07:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior, em 11/04/2022, às 13:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 1374876 e o código CRC 1A8E6FA0.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Vilma e Cláudio por acreditarem em mim e por me proporcionarem a oportunidade de seguir o caminho que eu quero. Ao meu irmão Túlio por ser meu maior exemplo de dedicação, compromisso e disciplina.

Ao professor Rochel por ter aceitado orientar este trabalho de mestrado e por me mostrar que o mestrado em inovação faria sentido para minha trajetória acadêmica.

A professora Ana Paula, que me orienta desde a IC e que me co-orientou durante a execução deste trabalho, por sempre me incentivar e acreditar nas minhas ideias.

A Luísa, pela amizade e ajuda ao durante todas disciplinas e apoio em todas as etapas desta jornada.

Aos amigos Rayane, Ana Luísa e Rubens por todas as discussões, ensinamentos e ajuda com experimentos, análises e todos os momentos de descontração no laboratório que foram fundamentais para que esse trabalho fosse finalizado.

Ao Professor Ivo Teixeira pela oportunidade de fazer um estágio de verão no *Max Planck Institute of Colloids and Interfaces*.

Agradeço aos professores Ricardo Orlando e Marcelo Rosmaninho por terem aceitado o convite para participarem da banca avaliadora deste trabalho.

A todos os amigos do Grutam, que contribuíram muito para a minha formação.

Agradeço a UFMG, ao Departamento de Química e ao programa de Mestrado em Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, FAPEMIG pelo apoio durante o mestrado.

"I am enough of the artist to draw freely upon my imagination. Imagination is more important than knowledge. Knowledge is limited. Imagination encircles the world."

Albert Einstein

RESUMO

Biogás obtido a partir de diferentes rejeitos para geração de eletricidade é uma importante oportunidade para diferentes setores da economia atualmente. No entanto, a presença de compostos à base de sulfetos, H_2S , causam forte corrosão nos geradores e outras instalações levando a altos custos de manutenção. O presente trabalho relata o desenvolvimento de um catalisador em laboratório e em escala piloto para a oxidação de sulfeto para o tratamento do biogás.

Na primeira etapa deste trabalho, o catalisador foi sintetizado a partir de sílica precipitada impregnada com ferro por meio da técnica *Chemical Vapour Deposition* (CVD) a $600^\circ C$ com etanol comercial e acetonitrila como fontes de carbono. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por TG, Raman, Mössbauer, MEV, MET, BET e CHN. Os materiais sintetizados, na escala de 100 mg, foram testados para a oxidação de sulfetos em meio aquoso, atingindo oxidações de 85% em 2 h de reação. Foi sintetizado também um catalisador partindo do rejeito da mineração de ferro, que atingiu uma oxidação 47% em 6 h de reação.

A segunda etapa do trabalho foi o estudo do aumento de escala da síntese pela técnica CVD. Para isso foi projetado e construído um forno tubular rotativo com controle de inclinação que operou inicialmente em uma escala de 500 g. A partir de vários estudos iniciais de otimização, foram sintetizados dois catalisadores a partir da sílica precipitada e do rejeito da mineração de ferro. Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas e testados para oxidação de sulfeto em meio aquoso, atingindo oxidação de 85%. Foi também testado o reuso dos materiais, que apresentaram uma queda na eficiência no primeiro ciclo estabilizando em seguida. Ao final da etapa de escalonamento iniciou-se um trabalho de prova de conceito em ambiente real, envolvendo visitas e coleta de amostras em várias fazendas de suínos com produção de biogás e energia elétrica.

Palavras-chave: Oxidação de sulfeto, catalisador carbonáceo, escalonamento, biogás

ABSTRACT

The use of e biogas obtained from different sources to generate electricity is an important opportunity for different sectors of the economy today. However, the presence of sulfide-based compounds, H₂S, causes strong corrosion in generators leading to high maintenance costs. The present work reports the development of a catalyst in the laboratory and on pilot scale for the oxidation of sulfide for the treatment of biogas.

In the first step of this work, the catalyst was synthesized from precipitated silica impregnated with iron by means of the Chemical Vapour Deposition (CVD) technique at 600°C with commercial ethanol and acetonitrile as carbon source. The catalysts obtained were characterized by TG, Raman, Mössbauer, MEV, MET, BET, and CHN. On a scale of 100 mg, the synthesized materials were tested for the oxidation of sulfides in an aqueous medium, reaching oxidation of 85% in 2h of reaction. A catalyst was also synthesized starting from iron mining waste, which reached 47% oxidation in 6h of reaction.

The second stage of the work was to study the scale-up of the synthesis by the CVD technique. For this, a rotary tubular oven with tilt control was designed and built, initially operating at a scale of 500 g. Two catalysts were synthesized from several initial optimization studies from two supports, i.e. precipitated silica and iron mining waste. The materials were characterized by different techniques and tested for sulfide oxidation in aqueous media, reaching an oxidation rate of 85%. The reuse of materials was also tested, which showed a drop in efficiency in the first cycle, stabilizing afterward.

At the end of the scaling step, an attempt was made to carry out a proof of concept in a real environment. A visit was made to a swine farm with biogas and electricity production.

Keywords: Sulfide oxidation, carbonaceous catalyst, scaling, biogas

Sumário

1	Introdução	11
1.1	Contextualização	11
1.2	Justificativa	11
1.3	Objetivo Geral	12
1.3.1	Objetivos específicos	12
2	Referencial teórico	13
2.1	Parte 1 - O que é o biogás	13
2.1.1	Produção de biogás no Brasil	15
2.1.2	Gargalos do uso do biogás para a produção de energia elétrica	18
2.1.3	Como os problemas vem sendo resolvidos	19
2.2	Parte 2 - Química do trabalho	20
2.2.1	Utilização de materiais a base de carbono para tratamento de contaminantes	20
2.2.2	Processo CVD	20
2.2.3	Estudos da oxidação de enxofre	21
3	Metodologia	24
3.1	Laboratório	24
3.2	Escalonamento	33
4	Resultados e Discussão	35
4.1	Estudos preliminares em laboratório: efeito do teor de ferro, CTAC e da condição de preparo	35
4.2	Resultados da série em escala de laboratório	39
4.2.1	Resultado de oxidação de sulfeto com materiais de sílica	39
4.2.2	Caracterização	42
4.2.3	Análise termogravimétrica (TG)	43
4.2.7	Análise elementar (CHN)	47
4.2.4	Espectroscopia raman	48
4.2.5	Medida da área superficial e porosidade: Adsorção de N ₂ (BET)	50
4.2.6	Espectroscopia Mössbauer	51
4.2.8	Miscroscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
4.2.9	Conclusão parcial	56
4.3	Resultado de oxidação de enxofre com materiais com rejeito de mineração de ferro coletado na usina hidroelétrica de candonga	57

4.3.1	Caracterizações.....	57
4.3.2	Caracterização do rejeito.....	57
4.3.3	Difração de Raios-X (DRX).....	59
4.3.4	Espectroscopia Mössbauer.....	60
4.3.5	Análise Termogravimétrica (TG).....	62
4.3.6	Medida da área superficial e porosidade: Adsorção de N ₂ (BET).....	65
4.3.7	Miscroscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	67
4.4	Fase de escalonamento.....	69
4.4.1	Projeto do forno.....	70
4.4.2	Forno Finalizado.....	71
4.4.3	Operação do forno.....	72
4.5	Resultados dos catalisadores obtidos em Escala Piloto (Escalab).....	74
4.5.1	Resultado de oxidação de enxofre.....	74
4.5.2	Caracterizações.....	79
4.5.3	Análise termogravimétrica (TG).....	79
4.5.4	Análise Elementar (CHN).....	80
4.5.5	Espectroscopia Raman.....	81
4.5.6	Medida da área superficial e porosidade: Adsorção de N ₂ (BET).....	83
4.5.7	Espectroscopia Mössbauer.....	84
4.5.8	Miscroscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	86
4.5.9	Conclusão Parcial.....	88
4.6	Teste em ambiente real.....	89
4.6.1	Prova de conceito.....	91
5	Conclusões.....	94
6	Perspectivas.....	95
7	Referências.....	96

1 Introdução

1.1 Contextualização

A tecnologia estudada nesta dissertação consiste em um catalisador à base de carbono para o tratamento do biogás através da oxidação do ácido sulfídrico (H_2S). Essa tecnologia foi desenvolvida no Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTam), Departamento de Química UFMG. Essa pesquisa levou à publicação de um artigo e ao depósito de uma patente.^{1,2} A tecnologia passou em 2017 pelo programa “Laboratório de Negócios – MIDAS” organizado pelo INCT MIDAS e desde outubro de 2018 está participando do “Laboratório de escalonamento Midas” organizado pelo ESCALAB no Senai-CIT, no qual a tecnologia recebeu um investimento de R\$ 50.000,00 (cinquenta mil reais). Em 2019 a tecnologia foi finalista do programa InovaPork, que ocorreu em Concórdia – SC organizado pela Embrapa – SC. Durante o desenvolvimeto do trabalho foi projetado um forno rotativo para produção do catalisador em escala piloto, foram também realizadas visitas em fazenda produtoras de suínos e biogás para realização de testes.

1.2 Justificativa

A maioria dos pesquisadores das universidades federais brasileiras são capazes de desenvolver pesquisa de alto nível e fazer provas de conceito em escala de bancada com excelência, no entanto, neste estágio, a transferência de uma nova tecnologia à indústria é, ainda, muito distante. Para diminuir esse *gap* entre universidade e mercado é necessário investir em laboratórios de escalonamento. Este tipo de laboratório possibilita a construção de plantas piloto, que são mais robustas que a bancada de laboratório e são capazes de produzir materiais em maior quantidade, contando com testes em condições mais similares àquelas necessárias para a aplicação.

No processo da inovação de tecnologias de *hard science*, uma das maiores dificuldades é a etapa de escalonamento, por se tratar da etapa onde processos e equipamentos usados em laboratório podem não ser viáveis em escalas maiores.³ Os programas de apoio ao empreendedorismo tecnológico, como pré-aceleradoras e aceleradoras, não suprem a lacuna de infraestrutura e expertise em escalonamento para aceleração do desenvolvimento das tecnologias, pois têm seu foco em startups de tecnologia em estágio inicial, para os quais os custos de realização de provas de conceito são relativamente baixos.⁴ A importância de estudar o processo de

construção de uma planta piloto e as dificuldades encontradas durante o escalonamento de uma tecnologia estão em registrar os aprendizados e os compartilhar com outras pessoas e tecnologias que ainda vão passar por esse processo, com o intuito de facilitar o caminho.

Tendo em vista a importância de se estudar o escalonamento de tecnologias *hardscience*, justifica-se esse projeto que trata de uma tecnologia desenvolvida nos laboratórios do Departamento de Química da UFMG.

1.3 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho foi desenvolver um novo catalisador à base de nanotubos de carbono para a aplicação na oxidação de H₂S em escala de laboratório e piloto.

1.3.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Otimização dos parâmetros que influenciam a síntese em escala de laboratório;
- Projeto e construção de uma planta piloto para produção de 15 kg/h de catalisador;
- Produção de lotes piloto do catalisador;
- Caracterizar o catalisador produzido em escala piloto;
- Testar a reprodutibilidade da produção;
- Testar o catalisador produzido para a aplicação de oxidação de H₂S;

2 Referencial teórico

2.1 Parte 1 - O que é o biogás

Biogás é o nome dado a uma mistura de gases composta majoritariamente por Metano (CH_4), Gás Carbônico (CO_2), e pequenas quantidades de Ácido Sulfídrico (H_2S), Vapor de água (H_2O) e uma mistura de Siloxanos. Por ser o produto da decomposição anaeróbica de biomassa, a composição varia na concentração dos compostos presentes. É comum se referir a composição do biogás em faixas de concentração, como mostrado na tabela a seguir:

Tabela 1 Composição química do biogás Sinigaglia et al. 2022

Biogás	
Composto	Concentração
CH_4	55-70%
CO_2	30-45%
H_2O	0-2%
H_2S	0-3%
Outros	0-1%

A produção do biogás acontece a partir da decomposição de biomassa por bactérias, em condição anaeróbica (ausência de oxigênio) sob condições específicas.^{5,6}

*A biodigestão anaeróbia é um processo microbiológico onde uma série de microorganismos, na ausência de ar, atuam na transformação da matéria orgânica (MO) lábil, passando de moléculas mais complexas para aquelas com estruturas mais simples.*⁷

Parâmetros como temperatura, pH, agitação, quantidade de bactéria entre outros tem influência na quantidade e composição do biogás produzido. Entre as biomassas possíveis de serem utilizadas para produção de biogás estão os resíduos da indústria sucroalcooleira (bagaço-de-cana), dejetos de animais, vinhaça, resíduo de saneamento urbano.

Existem quatro etapas na produção do metano através da fermentação por bactérias, conforme mostrado na figura a seguir.

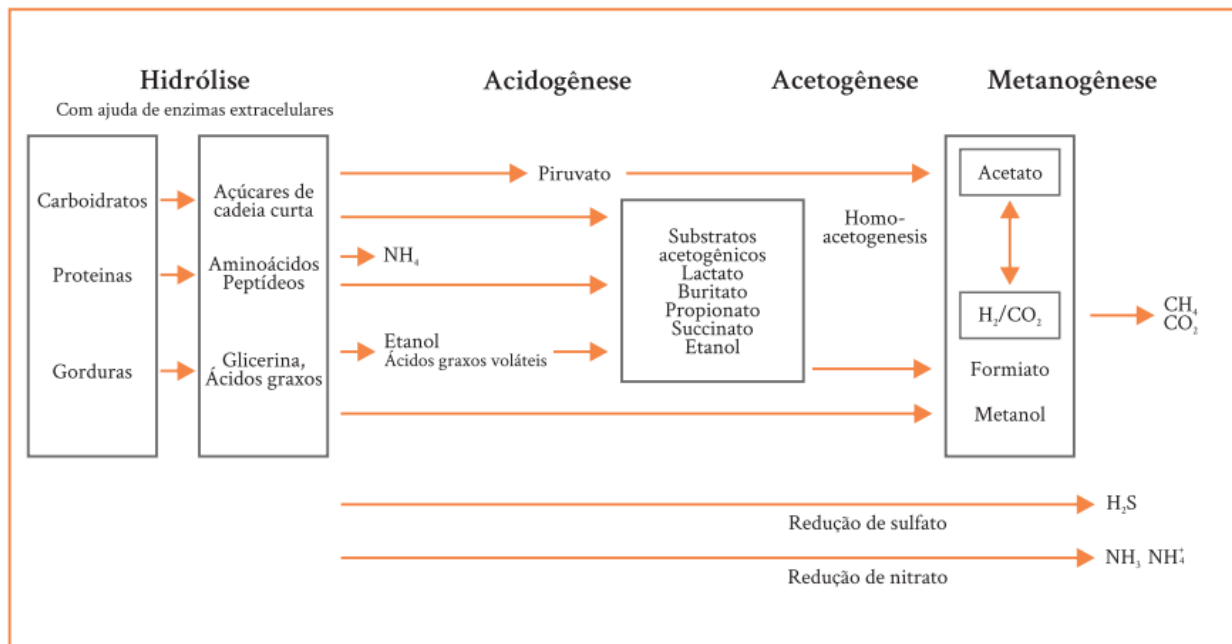


Figura 1 Processos de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. (Brasileira E Agropecuária P. Kunz A et al)

Na etapa de hidrólise, moléculas complexas, de alta massa molecular como lipídios e polissacarídios, são quebradas em moléculas orgânicas mais simples e solúveis. Esse processo ocorre por enzimas excretadas por bactérias hidrolíticas. Podem existir peculiaridades no processo de degradação dependendo do substrato, como o tempo necessário para a degradação. Esta é uma etapa lenta e pode ser considerada a etapa limitante na velocidade do processo.

Na acidogênese as moléculas mais simples são convertidas em ácidos orgânicos de cadeia curta (1 a 5 carbonos). Nessa etapa também são formados CO_2 , NO_x e o composto estudado neste trabalho, H_2S .

Nessa etapa os ácidos de cadeia maiores (1-5 C) são transformados em ácidos com apenas um ou dois átomos de carbono (fórmico e acético), com a concomitante produção de hidrogênio e dióxido de carbono. A acetogênese transforma a mistura de ácidos carboxílicos em ácido etanóico e hidrogênio. A sensibilidade desta etapa é grande, uma vez que a produção de hidrogênio deve estar em equilíbrio com o consumo de hidrogênio na etapa de metanogênese.

A última etapa é a formação do composto de maior interesse, o metano. A formação do CH_4 é feita por bactérias do domínio das archeas. Ocorre somente em condição anaeróbia e são divididas de acordo com suas vias metabólicas em acetoclásticas e hidrogenotróficas. A via

acetoclástica (ex. *Methanosarcina*) converte acetato a metano e as arqueas metanogênicas hidrogênotróficas (ex. *Methanobacterium* e *Methanospirillum*) convertem hidrogênio e dióxido de carbono a metano. O quadro apresentado a seguir retirado do livro “Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato” mostra as vias metabólicas discutidas”.⁸

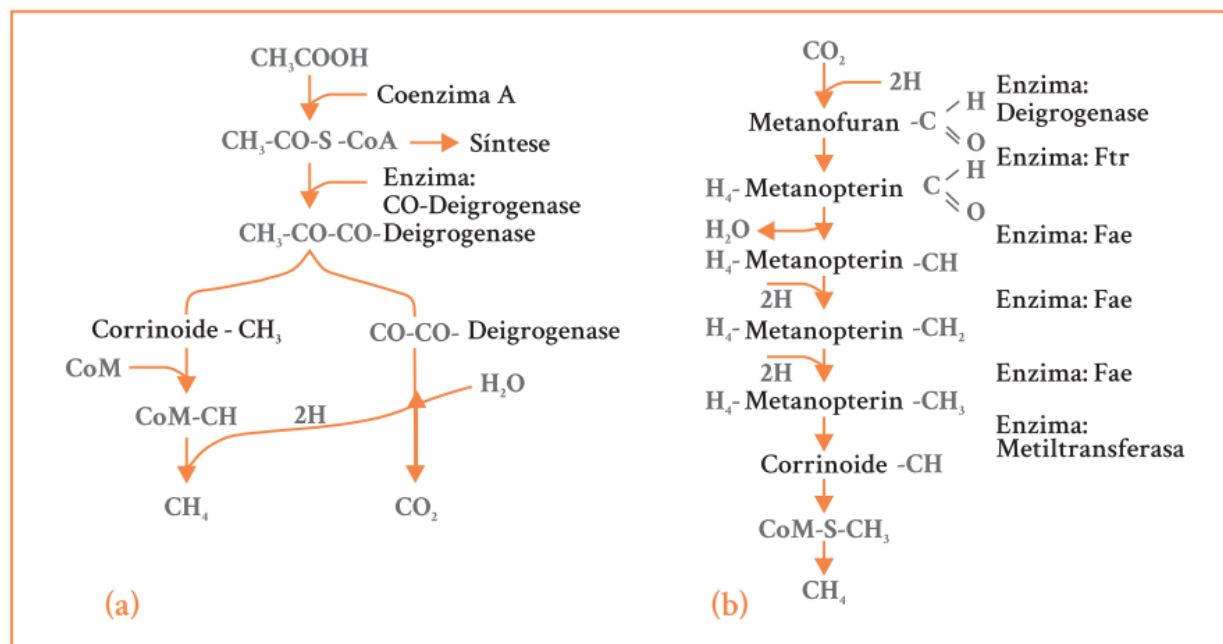


Figura 2 a) Formação de metano pelo acetato; (b) formação de metano pelo dióxido. CoA = coenzima A; CoM = coenzima M. (Brasileira E Agropecuária P. Kunz A et al)

2.1.1 Produção de biogás no Brasil

Pela alta produção de biomassa no país, devido ao desenvolvimento do agronegócio, as duas fontes mais utilizadas para a produção de biogás são os resíduos da indústria sucroalcooleira e resíduos da criação de suínos. A alta produção de biomassa no país geram um potencial para produção extremamente interessante de biogás. De acordo com estimativas feitas pela ABiogás (Associação Brasileira do Biogás) as duas maiores fontes de biomassa combinadas têm potencial para produzir 35,3 bilhões Nm^3/ano de biogás, como mostrado na Figura 3. A conversão deste biogás em energia pode ser estimada em 170.912 GWh/ano ou caso seja feita a purificação, 40,8 bilhões de litros de diesel poderiam ser substituídos por biometano.

Dados do Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás (CIBiogás), “*uma Instituição de Ciência e Tecnologia, em formato de associação, dedicada ao desenvolvimento do biogás como recurso energético limpo e competitivo, com o objetivo de promover o mercado de energias renováveis.*” (trecho retirado do site CIBiogás), em sua Nota Técnica 01/2021 “Panorama do Biogás 2020”, apresenta dados do número de plantas de biogás operantes no país, produção anual, aplicação do biogás.

Segundo o CIBiogás o Brasil conta com um total de 675 plantas de biogás, 94% em operação. A figura 4 mostra a distribuição dessas plantas em função do porte e o volume de biogás produzido. Comparando os dados da Nota Técnica 01/2021 com os dados de 2019 houve um aumento de 23% na produção de biogás no país. Chegamos à marca de 2,2 bilhões de Nm³/ano, um número expressivo, mas que corresponde aproximadamente a 5% do potencial de produção nacional.⁹

O Sistema de Informações de Geração da ANEEL – SIGA (<https://bit.ly/2IGf4Q0>) disponibiliza informações sobre a matriz energética brasileira com atualização mensal. Em acesso no dia 13/03/2022 o site reporta que 8,65% da matriz energética brasileira tem como origem a biomassa.

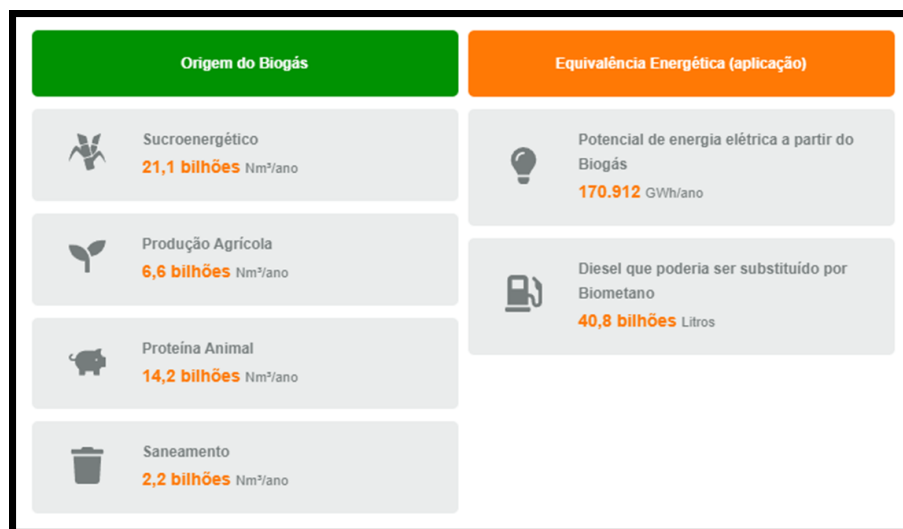


Figura 3 Origem do biogás no Brasil (ABiogás, acesso 13/03/2022)

Porte das plantas	Quantidade de plantas		Volume de biogás (Nm ³ /ano)	
Pequeno porte	496	78%	150.849.096,11	8%
< 500.000 Nm ³ /ano - Porte 1	406	64%	90.937.686,40	5%
500.001 a 1.000.000 Nm ³ /ano - Porte 2	90	14%	59.911.409,72	3%
Médio porte	104	16%	239.360.737,64	13%
1.000.001 a 3.500.000 Nm ³ /ano - Porte 3	78	12%	135.507.780,88	7%
3.500.001 a 5.000.000 Nm ³ /ano - Porte 4	26	4%	103.852.956,76	6%
Grande porte	38	6%	1.438.855.500,26	79%
5.000.001 a 30.000.000 Nm ³ /ano - Porte 5	25	4%	312.221.282,08	17%
30.000.001 a 125.000.000 Nm ³ /ano - Porte 6	10	2%	688.634.218,18	38%
> 125.000.001 Nm ³ /ano - Porte 7	3	0,5%	438.000.000,00	24%
Total	638		1.828.804.690,83	

Figura 4 Classificação, por porte, das plantas de biogás com fins energéticos em operação no Brasil em 2020 (CIBIOGÁS. Nota Técnica: N° 001/2021)

É importante destacar que devido a condições legais e burocráticas, os dados coletados e disponibilizados por diferentes órgãos e instituições por vezes não é coerente. É preciso fazer estimativas e trabalhar sempre com valores aproximados. O Brasil é um país de dimensões continentais onde a fiscalização é complicada. Durante o desenvolvimento deste trabalho foi percebido que no país a produção de biogás a partir de rejeitos de animais, mais especificamente na suinocultura ainda é vista como algo necessário, apenas devido a legislação de tratamento de efluentes.

Grande parte dos suinocultores operam biodigestores apenas por necessidade de tratar efluentes e muitas vezes queimam o biogás produzido sem nenhum tipo de tratamento ou aproveitamento energético. Esta visão tem mudado lentamente, com produtores investindo na instalação de geradores elétricos movidos a biogás. Em abril de 2012 entrou em vigor a resolução 482/2012 da ANEEL que regulariza a geração distribuída (GD) de energia elétrica (EE) no país. A GD possibilita que a geração de EE de privada seja injetada na rede elétrica e sejam gerados créditos de energia (KWh). No Brasil o comércio direto de créditos de energia não é regulamentado, o que é possível é o aproveitamento destes créditos em unidades consumidoras cadastradas no mesmo CPF ou CNPJ. A comercialização se dá então por meio da criação de consórcios (consumidores pessoa-física) ou cooperativas (consumidores pessoa-jurídica), onde os créditos de uma unidade geradora cadastrada no consórcio/cooperativa podem ser abatidos nas unidades consumidoras cadastradas no consórcio/cooperativa.

A regulamentação da GD incentivou produtores rurais a aproveitarem melhor o potencial energético do biogás, mas a utilização ainda é baixa. Os dados de GD da ANEEL mostram que

0,8% da energia produzida vem da utilização do biogás e que 0,41% do total da energia produzida em GD vem da utilização de biogás produzido com resíduo de animais. É importante ressaltar que estes dados são subdimensionados, uma vez que a conexão com a rede elétrica é custosa (investimento de aproximadamente R\$40.000,00 para o produtor rural) e depende da estrutura de transmissão de energia da concessionária estadual na localidade da fazenda. Existem casos em que a rede não tem estrutura para receber a conexão. Sendo assim muitas propriedades têm instalações para geração de energia elétrica que é consumida localmente, assim não constam em nenhum banco de dados do governo.

Embora o potencial de produção de biogás e sua utilização para a geração de EE seja grande existem problemas tecnológicos que dificultam sua ampla instalação.

2.1.2 Gargalos do uso do biogás para a produção de energia elétrica

O principal problema que atualmente limita a utilização do biogás como fonte para geração de energia elétrica é a presença do gás sulfídrico (H_2S). O H_2S é um gás tóxico mesmo em baixas concentrações e também é corrosivo. A corrosão causada pelo H_2S é um dos principais fatores limitantes para a ampla utilização na produção de EE.¹⁰

O ácido sulfídrico causa corrosão nas paredes de tubulações metálicas e também nas peças metálicas do motor e do grupo gerador. Essa corrosão gera um alto custo de manutenção para os produtores rurais. Esta corrosão tem outro impacto que é o tempo em que o gerador fica inoperante, uma vez que, por estarem instalados em fazendas, o deslocamento de técnicos para a manutenção na fazenda ou o transporte do grupo gerador para manutenção externa demanda tempo.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, fazendas de suinocultores foram visitadas e foi percebido que existe ainda outro fator que limita a utilização do biogás. A percepção dos produtores rurais em relação ao dano causado por oxidação se relaciona com a qualidade do grupo gerador e não com a qualidade do biogás. O grupo gerador é composto por um motor movido a biogás conectado a um gerador elétrico. A ideia de que o biogás precisa ser tratado antes de ser injetado no grupo gerador não é clara, e será preciso um trabalho de conscientização a respeito.

Como a utilização de biodigestores no Brasil se popularizou como uma forma de tratamento de efluente, a visão de muitos produtores rurais ainda não mudou e muitos ainda não fizeram o investimento em grupos geradores.

A oxidação causada pelo H_2S tem grande relevância devido aos tipos de tratamento para remoção desse composto do biogás. Os sistemas de tratamento do biogás atualmente tem custo elevado e eficiência relativamente baixa.

2.1.3 Como os problemas vem sendo resolvidos

Estudos sobre a oxidação de enxofre vem sendo publicados desde os anos 50. Uma busca na plataforma *Web of Science* pelo termo “*sulfide oxidation*” retorna os valores mostrados na Figura 5.

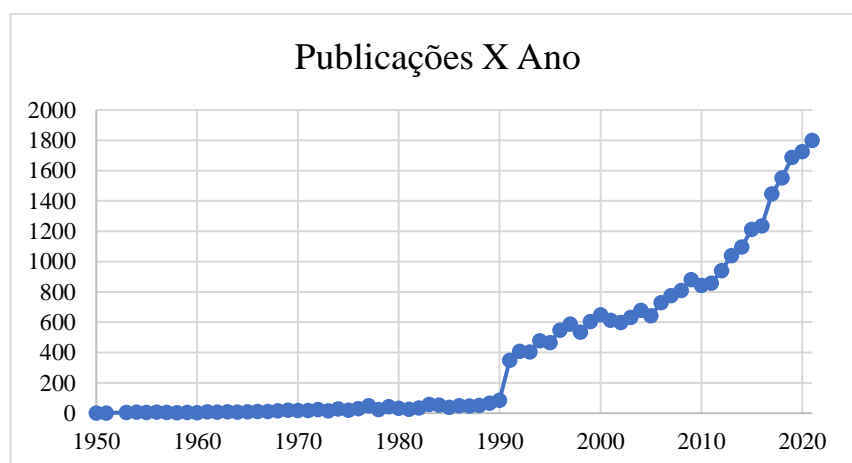


Figura 5 Número de publicações por ano para busca "sulfide oxidation" na plataforma Web of Science.

Acesso em 24/03/2022

A relevância desse tipo de reação está em evitar a corrosão que o íon sulfeto (S_2^{2-}) causa em tubulações e peças metálicas de grupos geradores elétricos. O custo de manutenção com isso sobe e torna o uso amplo do biogás menos atraente.

Assim, é de se esperar que tecnologias já tenham sido desenvolvidas para resolver este problema. Atualmente existem no mercado empresas com diferentes soluções para o tratamento do biogás. As principais formas de tratamento encontradas hoje no país são:

- Filtro de carvão ativado
- Tratamento biológico
- Remoção com $Fe(III)$
- Lavagem do gás

Embora estas sejam soluções comercialmente disponíveis a realidade das fazendas produtoras de biogás é diferente. Atualmente é raro encontrar sistemas de tratamento em fazendas, isso se dá por conta dos fatores já mencionados como falta de percepção de que o problema de corrosão é causado pelo biogás e também o custo dos sistemas comerciais.

Em propriedades em que existe algum tratamento, o comum de se encontrar é a utilização de tubos de PVC preenchidos com limalha de ferro (palha de aço), instalados logo antes da entrada do biogás no grupo gerador. Por ser uma aplicação sem nenhum controle, é pouco eficiente.

2.2 Parte 2 - Química do trabalho

2.2.1 Utilização de materiais a base de carbono para tratamento de contaminantes

A utilização de materiais a base de carbono para tratamento de diferentes efluentes tem sido estudada a bastante tempo. A literatura mostra materiais carbonáceos sendo utilizados no tratamento de contaminantes emergentes, como amoxicilina, diclofenaco, etinilestradiol, entre outros. É possível utilizar materiais carbonáceos como catalisadores para reações de degradação de corantes orgânicos, além de reações como adsorção de gás carbônico (CO₂) e de metais pesados. Entre as vastas aplicações de materiais carbonáceos, é tratada neste trabalho a aplicação para a oxidação de sulfeto em meio aquoso.^{11,12}

2.2.2 Processo CVD

A deposição química de vapor (*Chemical Vapour Deposition - CVD*) é uma técnica bem estabelecida e é frequentemente usada para sintetizar nanoestruturas à base de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno. O processo CVD pode ser descrito como a decomposição de uma matéria-prima de carbono (comumente um hidrocarboneto para sínteses de estrutura mais organizadas) com a ajuda de calor. O carbono na fase vapor pode então se reorganizar para formar estruturas de carbono sp² na superfície de um catalisador.¹³

Durante a síntese de nanoestruturas de carbono diferentes fontes de carbono podem ser utilizadas. Para síntese de grafeno e nanotubos de carbono atualmente organizados normalmente

são utilizados hidrocarbonetos como fonte de carbono (metano, etileno). A utilização de fontes de carbono com heteroátomos leva a síntese de estruturas de carbono funcionalizados ou dopados. A literatura reporta a utilização de fontes como etanol, acetona, que adiciona grupos oxigenados à superfície do material, como quinonas e ácido carboxílicos.¹⁴⁻¹⁶

A síntese de carbono pelo processo CVD utiliza um catalisador para a deposição de carbono. São utilizados comumente metais de transição como Fe, Co, Ni. Porém alguns substratos tem sido reportados com a deposição não catalítica como materiais a base de SiO₂. O processo CVD térmico tradicional conta com a utilização um forno aquecido por resistência elétrica. A fonte de carbono é decomposta pela temperatura do forno. Esta fonte de carbono pode ser gasosa, com entrada direta no forno ou líquida. Quando a fonte de carbono é líquida é utilizado um gás de arraste, comumente N₂, que é borbulhado pelo líquido arrastando o vapor para dentro do forno. O processo CVD melhorado por plasma (Plasma Enhanced CVD) utiliza uma fonte de plasma para decompor a fonte de carbono.¹⁶

A utilização de acetone nitrila insere nitrogênio na matriz carbonácea, podendo ser nitrogênio grafítico, piridínico ou pirrólico.^{1,17,18} Os grupos funcionais nitrogenados ou oxigenados são importantes para a aplicação dos materiais carbonáceos nas reações de oxidação de enxofre.

2.2.3 Estudos da oxidação de enxofre

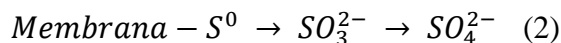
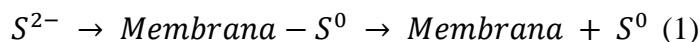
O enxofre é considerado um dos macronutrientes essenciais para a vida. Tem relevância na continuidade genética e desenvolvimento da vida. O enxofre existe na Terra desde a forma mais reduzida, sulfeto (S²⁻) até à forma mais oxidada, sulfato SO₄²⁻, e a valência variando de -2 a +6.^{17,19} Processos biológicos envolvendo a síntese e oxidação do ácido sulfídrico por rotas enzimáticas são bem discutidas na literatura. O H₂S tem papel importante em funções fisiológicas em mamíferos e plantas.²⁰⁻²³

- **Processo biológico**

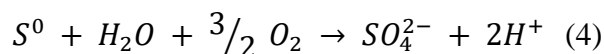
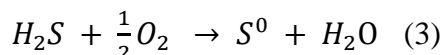
Com base nos diferentes aceptores de elétrons, o processo biológico de remoção de sulfeto pode ser dividido em tecnologia biológica aeróbica e tecnologia anaeróbica biológica, e é aplicado principalmente à águas residuais, como efluentes da indústria de papel e celulose, indústria têxtil.

A utilização de processos biológicos para dessulfurização de efluentes apresenta vantagens

sobre outros processos uma vez que usa oxigênio para a dessulfurização e produz enxofre elementar (S^0). A formação de enxofre por microorganismos, seja aeróbica ou não, segue o caminho abaixo.²⁴

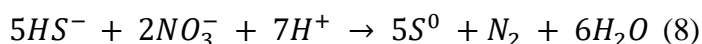
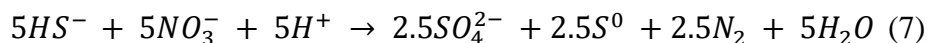
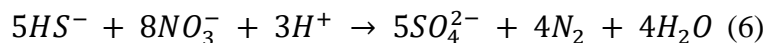


No processo aeróbico, o controle da quantidade de oxigênio no meio reacional é primordial, uma vez que é o que define o caminho da reação. A equação química a seguir mostra a formação do enxofre elementar. Em condições ótimas, ocorre a remoção de até 90% do enxofre sem a formação de sulfato.



Neste processo a aeração é normalmente feita borbulhando oxigênio no reator, o que faz com que o controle da quantidade de oxigênio dissolvido seja difícil. Se não feita corretamente, essa adição de oxigênio pode acabar carregando H_2S , o que pode causar problemas com odor, corrosão e diminuir a eficiência da remoção de enxofre.

No processo anaeróbico, que ocorre na ausência de oxigênio, o caminho da reação é outro. Em meio aquoso o ácido sulfídrico é solubilizado na forma de hidrogeno sulfeto (HS^-), que reage com nitrato (NO_3^-). Nesta reação os fatores críticos de serem controlados são a razão molar S/N e o pH do meio.^{24,25}



- **Utilização de materiais carbonáceos para a oxidação de enxofre**

Diferentes tipos de materiais de carbono vem sendo utilizados na oxidação de enxofre, seja em meio aquoso ou gasoso. Existem trabalhos utilizando grafeno, grafeno modificado, nanotubos

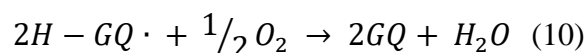
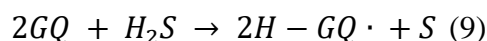
de carbono e carvões ativados para esse fim.^{1,26,27}

Seja carvão ativado, nanotubos de carbono ou grafeno a literatura relaciona a oxidação de enxofre com grupos funcionais nitrogenados ou oxigenos na superfícies dos materiais. Existem diferentes propostas de mecanismos para essa reação, de acordo com o meio e concentração de oxigênio.^{15,28,29}

Os mecanismos sugeridos na literatura para a oxidação de do H₂S podem ser a partir do gás ou uma solução contendo HS⁻. Mesmo em estudos que partem do gás, como descreve Fugen Sun e colaboradores, a oxidação ocorre em meio aquoso. Sun sugere um mecanismo onde o gás H₂S interage com um filme de água na superfície do material carbonáceo para formar o íon HS⁻.¹⁷

Um mecanismo bastante recorrente na literatura descreve o sulfeto sendo oxidado pelo íon superóxido (O₂⁻). A formação desta espécie é atribuída ao oxigênio dissolvido na água onde a molécula de oxigênio interage com a superfície do material e em seguida forma o íon superóxido.^{15,17,30}

Outro mecanismo sugerido descreve a reação acontecendo com auxílio de grupos quinólicos na superfície do material, em um mecanismo de 2 estágios.³¹



GQ = Grupo Quinólico

A presença de grupos nitrogênados também tem mecanismos sugeridos na literatura. Com o nitrogênio grafítico, piridínico e pirrólico sendo os responsáveis por promover a transferência de elétrons.^{1,29,32}

Materiais carbonáceos impregnados com ferro tem sido estudados para a oxidação de enxofre e tem um mecanismo próprio sendo sugerido. Pontos considerados importantes são a presença de grupos superficiais redutores/oxidantes e propriedades favoráveis a transferência de elétrons.

Nesse mecanismo o íon sulfeto (S²⁻) reage com grupos oxigenados na superfície do material que recobre partículas de ferro, na forma de magnetita (Fe₃O₄) reduzindo o Fe³⁺ a Fe²⁺. Este mecanismo sugere um caminho para a formação de cadeias de polissulfetos.^{26,33}

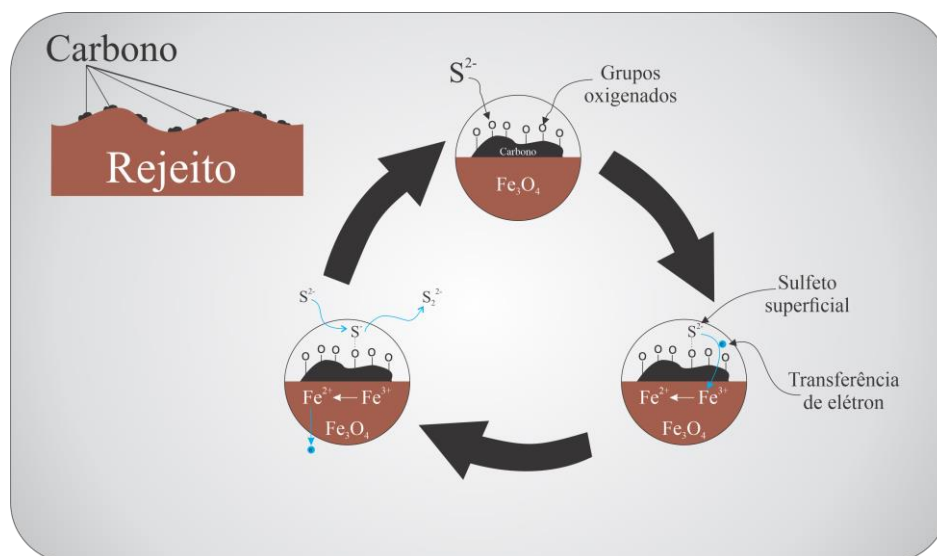


Figura 6 Mecanismo sugerido de oxidação de Sulfeto (Adaptado de Cunha, Igor et al 2016)

3 Metodologia

3.1 Laboratório

3.1.1 Testes com reagentes comerciais

A avaliação da síntese dos materiais com insumos comerciais é uma parte crítica do trabalho. Para isso foram feitos testes com a sílica precipitada da empresa Brasil Minas como material base de suporte. Foram adicionados à sílica ainda Cloreto de Cetil Trimetil Amônio (CTAC) e Cloreto de Ferro III (FeCl_3). A adição de CTAC é uma substituição à utilização do Brometo de Cetil Trimetil Amônio (CTAB), que tem um custo alto e faz com que, em larga escala, a síntese não seja viável. As preparações iniciais para avaliação da eficiência dos reagentes comerciais críticos foram:

- Avaliação em relação a impregnação da sílica com o FeCl_3 . Foi feita a impregnação com a adição de água e uma impregnação mecânica com a mistura sílica + FeCl_3 sendo macerada até a completa homogeneização.
- Avaliação em relação a composição do material variando a porcentagem de ferro e carbono (vindo do CTAC) nos materiais.

3.1.2 Preparação dos materiais bases

Os materiais bases foram preparados por via úmida. Em um béquer foram adicionados 2g da sílica base e quantidades de FeCl_3 e CTAC necessárias para cada teor preparado. À essa mistura foi adicionada água destilada o suficiente para solubilizar o FeCl_3 e produzir uma mistura homogênea. O béquer foi então colocado em uma chapa de aquecimento a 80 °C com agitação vigorosa até a completa evaporação da água.

Para avaliar uma nova forma de impregnação que fosse mais reprodutível em escala piloto, o material Sílica precipitada 7.3%Fe28.6%C foi preparado por via mecânica. Em um almofariz de porcelana foram adicionados 2g da sílica, FeCl_3 e CTAC. Os materiais foram macerados até completa homogeneização.

Os resultados dos testes com os materiais mencionados anteriormente foram utilizados para determinação das melhores rotas para as etapas sequenciais do trabalho. Foram escolhidos os materiais SPBM 15% Fe e SPBM 25% Fe para estudo detalhado além de um material utilizando rejeito de Ferro, proveniente do rompimento da barragem de Fundão, recolhido em na hidrelétrica Risoleta Neves (Candonga) – Rio Doce-MG como base para a deposição de carbono.

3.1.3 Síntese pelo processo CVD

As sínteses de materiais de carbono, em escala de laboratório, ocorreram pelo processo conhecido como Deposição Química de Vapor (*Chemical Vapour Deposition* - CVD). Para a reação 200 mg do material base (sílica impregnada com FeCl_3 e CTAC) foram colocados dentro de um tubo de quartzo de 2,54 cm de diâmetro. O tubo foi colocado em um forno tubular com três zonas de aquecimento, para garantir um temperatura uniforme durante a reação. Foi utilizado nitrogênio (N_2) como gás de arraste para transporte da fonte de carbono armazenada em um *trap*, um esquema da síntese é mostrado na Figura 12. O início da síntese ocorre com o tubo contendo a sílica impregnada sendo fechado com rolhas de silicone perfuradas por um tubo de cobre. Em um lado ocorre a entrada de gás e por outro a saída, onde o gás passa por um recipiente contendo água.

Uma vez que o sistema está montado o fluxo de 50 mL min^{-1} de N_2 é iniciado, ainda com o forno em temperatura ambiente. O forno é configurado com uma rampa de aquecimento de 50 °C min^{-1} até a temperatura de 600 °C, onde a temperatura é mantida por uma 1-3h de acordo o

teste. Ao fim da reação, o forno desliga e começa a resfriar. Nesse processo a atmosfera de N_2 é mantida até a temperatura ficar abaixo de $200\text{ }^\circ\text{C}$. O fluxo é então desligado e o forno é aberto para continuar resfriando. O material é então retirado do tubo de quartzo com o auxílio de uma espátula e armazenado.

3.1.4 Aplicação

Os materiais produzidos foram aplicados em sistemas reacionais buscando a oxidação do ácido sulfídrico (H_2S). Foram realizados testes em meio aquoso a partir de soluções de $Na_2S \cdot 9H_2O$, com concentração determinada por espectroscopia UV-VIS.

3.1.4 Metodologia dos testes de oxidação de sulfeto e reuso

Os testes de oxidação iniciais ocorreram com a adição de 10mL de uma solução de sulfeto de sódio nona hidratado ($Na_2S \cdot 9H_2O$) com concentração de aproximadamente 4000 ppm à um tubo falcon de 15mL. Foram então adicionados 10 mg do catalisador sintetizado. O tubo falcon foi então colocado em uma mesa agitadora (*shaker*) configurado em 360 rpm.

Os testes foram feitos em meio aquoso por conta da facilidade de execução e devido ao mecanismo de oxidação descrito na literatura ter como primeira etapa a dissolução do gás sulfídrico (H_2S) em hidrosulfeto (HS^-) e sulfeto (S_2^{2-}).

Os testes de reuso foram feitos com o tubo sendo centrifugado para separação dos sólidos. A solução foi removida e em seguida foram adicionados 10 mL de água para lavar o material. Foram feitas três lavagens. Em seguida foi feita a adição de 10 mL da solução de sulfeto de sódio para nova reação.

3.1.5 Monitoramento da reação

A reação de oxidação do enxofre foi acompanhada por meio de espectroscopia na região do UV-Vis. O sulfeto apresenta banda característica com absorção máxima em 229 nm. A diminuição da intensidade desta banda foi acompanhada e a conversão de absorbância em concentração foi feita através da equação da reta de uma curva de calibração.

Para construir a curva de calibração, uma solução de sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foi preparada e a concentração desta solução foi determinada por meio de titulação com uma solução de ácido clorídrico (HCl) padronizada. Uma série de diluições foram feitas a partir da solução padrão para serem analisada no UV-Vis. As diluições são mostradas na tabela 2.

Tabela 2 Concentrações utilizadas para a construção da curva de calibração

	Concentração (ppm)
Diluição 1	91,0
Diluição 2	84,1
Diluição 3	78,2
Diluição 4	64,3
Diluição 5	51,4
Diluição 6	45,5
Diluição 7	39,6
Diluição 8	32,6
Diluição 9	25,7
Diluição 10	19,8
Diluição 11	12,9
Diluição 12	6,4
Diluição 13	2,6
Diluição 14	1,3

Com o espectro de absorção de todas as diluições um gráfico foi construído e cada curva foi corrigida para que os dados fossem tratados de forma uniforme. A correção foi feita trazendo os pontos de inflexão para 0. Como mostrado abaixo nas figuras 7 e 8.

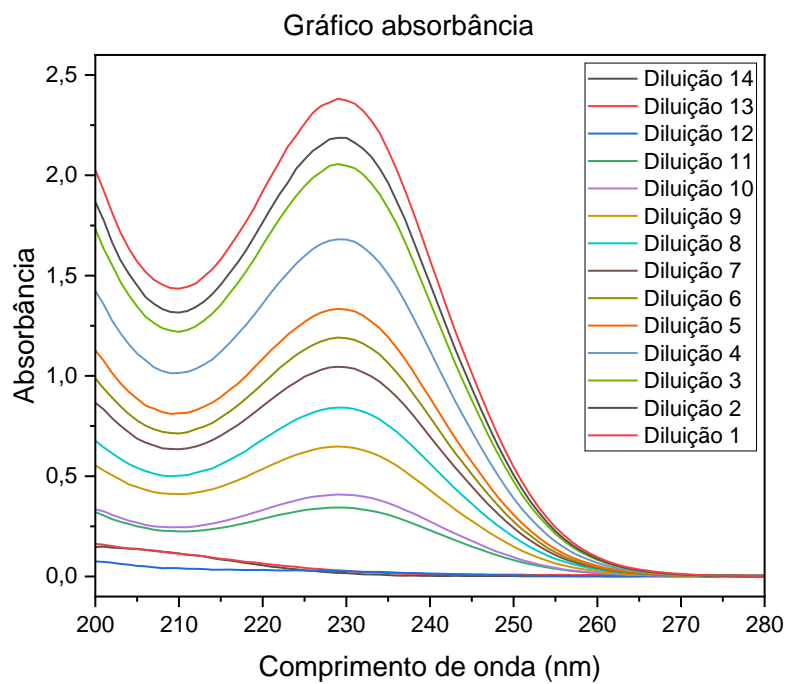


Figura 7 Gráfico de absorção na região UV-Vis para as diluições da curva de calibração

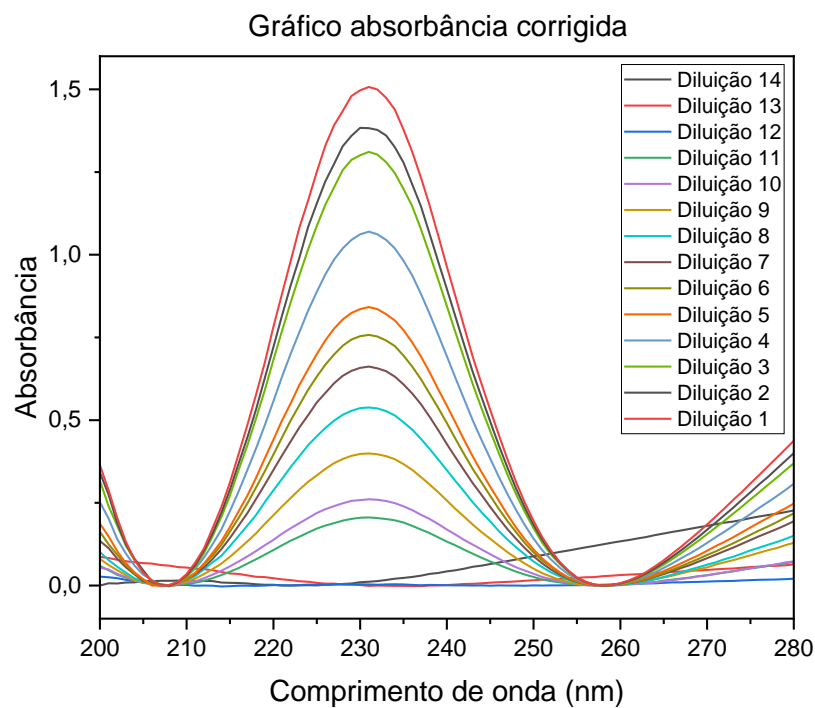


Figura 8 Gráfico de absorção corrigida na região UV-Vis para as diluições da curva de calibração

Como mostrado anteriormente, o espectro de absorção das diluições 13 e 14 não apresentaram uma banda definida em 229nm. Com isso foram desconsiderados no momento da construção da curva de calibração. Sendo assim a menor concentração para a curva de calibração construída é 12,9 ppm.

As figuras 9 e 10 mostram as curvas de calibração construídas com a absorção sem tratamento e corrigida. É possível perceber que não há grande diferença no perfil da reta ou no fator de correlação de pearson (R^2). Porém, a curva corrigida apresenta um erro menor na determinação da concentração da solução quando comparado com a concentração titulada. Assim a maior parte das leituras de absorbância feitas foram convertidas em concentração com a curva corrigida.

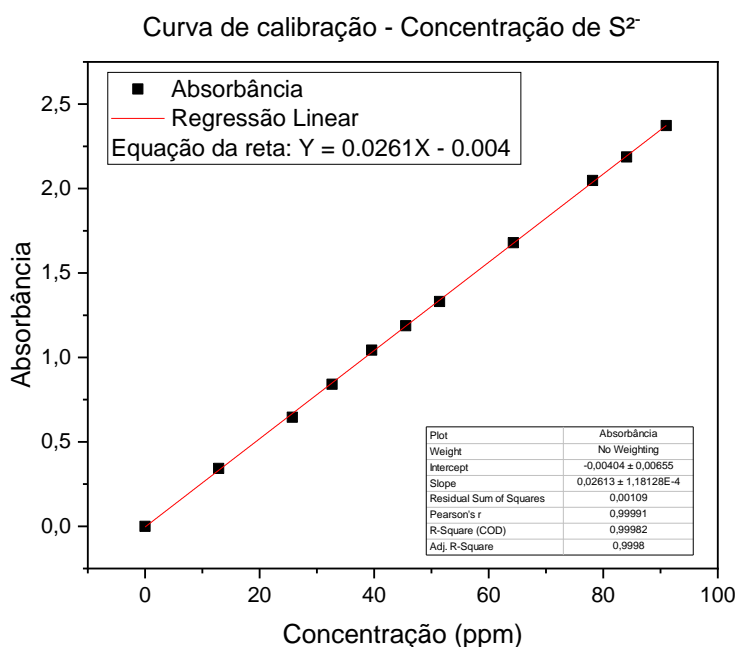


Figura 9 Curva de calibração e parâmetros para absorção UV-Vis

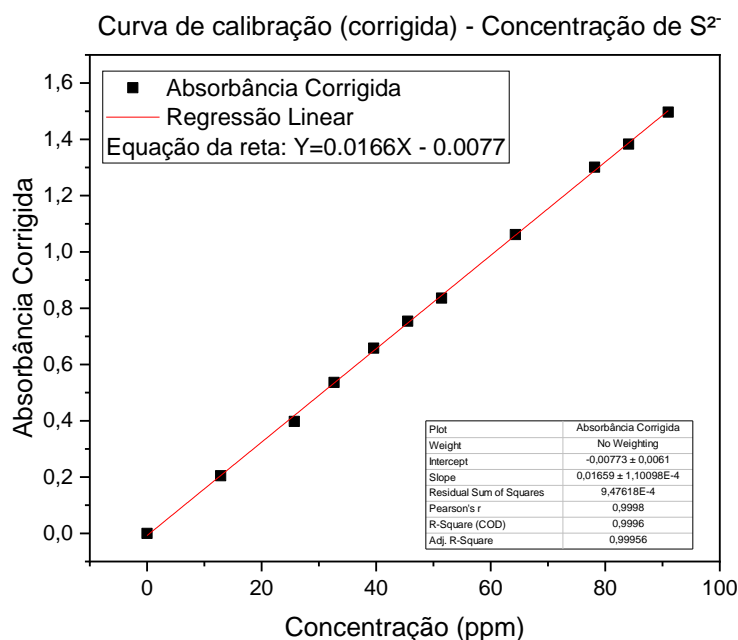


Figura 10 Curva de calibração e parâmetros para absorção corrigida UV-Vis

Os testes finais de oxidação, cinéticas em triplicata e testes de reuso foram feitos seguindo uma outra metodologia. Os dados da curva de calibração foram inseridos em uma tabela do modo fotométrico do programa UV Probe 2.42. Com os dados o programa construiu a curva de calibração e determinou a equação da reta sem correções. O método foi configurado para coletar a absorbância em apenas um comprimento de onda (229 nm), para cada amostra foram feitas 5 medidas de absorbância e a média das medidas é apresentada pelo programa. O valor da média é usado para calcular a concentração pela equação da reta.

Para os melhores materiais foi feito ainda um teste de reuso. O teste ocorreu com o contato do material por 24h com a solução, após esse tempo o material foi lavado duas vezes com água destilada fornecida pelo departamento de química da UFMG. Em seguida foi lavado mais duas vezes com água bidestilada preparada no próprio grupo de pesquisa. Cada lavagem ocorreu com a adição de 10 mL de água, agitação e centrifugação por dois minutos.

Após a lavagem o material foi colocado novamente em contato com a solução de sulfeto de sódio. Esse passo a passo foi repetido após cada ciclo de reuso dos materiais.

3.1.6 Caracterizações

Espectroscopia de absorção UV-VIS

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Shimadzu UV 2550, presente no Grupo de Tecnologias Ambientais (Grutam), do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O aparelho foi operado na faixa de aproximadamente 800 a 400 nm fazendo uma varredura pelo espectro e no modo fotométrico com leituras no comprimento de onda de 229 nm. Todas as medidas foram feitas com a utilização de uma cubeta de quartzo.

Análise Térmica (curvas TG, DTG e DTA)

As medidas de variação de massa em função da temperatura (TG) foram realizadas utilizando-se uma termobalança Shimadzu TGA-60H, presente no Grupo de Tecnologias Ambientais (Grutam), do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O aparelho foi operado na faixa de temperatura de aproximadamente 25 a 900 °C. Algumas análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de 50 mL min⁻¹ de ar comprimido, a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em cadinho de alumina.

Adsorção de N₂ (BET)

As análises de adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas utilizando um equipamento Autosorb IQ (Quantachrome Instruments – EUA) a -196 °C na faixa de pressão relativa de 0,00005 a 1,0 sendo as amostras previamente degaseificadas a 150 °C por 12h sob vácuo. A área superficial de cada material foi estimada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller), sendo utilizado o software ASiQwin versão 5.21.

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram coletados utilizando-se um equipamento Bruker 100 FT-FRS-Raman modelo Senterra, equipado com um detector CCD, usando um laser de comprimento de onda igual a 633 e 785 nm. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente utilizando-se a geometria *backscattering*. As análises foram realizadas utilizando uma lente objetiva de 50X para o foco da amostra, e a potência de incidência do laser na mesma foi mantida inferior a 2mW. Cada

amostra foi analisada em dez diferentes pontos e em cada ponto foram coletados 15 espectros com tempo de integração de 2 segundos. As análises foram realizadas no Grupo de Tecnologias Ambientais (Grutam), no Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizada para estudar a morfologia dos materiais sintetizados na etapa de laboratório e do rejeito. As amostras na forma de pó foram preparadas sobre uma fita de dupla face de carbono, as quais foram fixadas em um porta amostra de alumínio. As medidas foram obtidas sob alto vácuo, utilizando detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados. As imagens foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em um microscópio eletrônico de varredura (FEG – Quanta 3D FEI), constituído de microscópio dual com feixe iônico e eletrônico, canhão de elétrons de emissão por efeito de campo.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As estruturas nanométricas dos materiais sintetizados foram verificadas por medidas de microscopia eletrônica de transmissão. O preparo das amostras foi realizado dispersando as amostras em acetona. Posteriormente, foram gotejadas sobre uma tela de carbono, Holey carbon-200. As imagens foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG, em um equipamento Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV

Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos utilizando um espectrômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250, com aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de ródio mantida a 20 K e geometria de transmissão. Os dados coletados foram ajustados usando o programa numérico desenvolvido por R.A. Brand, conhecido como NORMOS[®] 90. Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao ^{56}Fe . As análises foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

Difração de Raios-X (DRX)

Algumas medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance equipado com um detector a cintilação com varredura de (2θ) de $4 \theta.\text{min}^{-1}$ a $70 \theta.\text{min}^{-1}$. Essas medidas foram feitas no Instituto Max Planck de Coloides e Interfaces de Potsdam-Golm (Alemanha) em colaboração com o Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (UFSCar) e Prof. Dr. Markus Antonietti com tempo de amostragem de 3 s e velocidade do goniômetro (2θ) de $0,05 \theta.\text{min}^{-1}$ à temperatura ambiente utilizando tubo de cobre como fonte de radiação ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

3.2 Escalonamento

Os testes de aumento de escala foram feitos em um forno projetado pelo autor especificamente para este objetivo. O instrumento está localizado no Laboratório de Escalonamento de Tecnologias – ESCALAB e foi construído pela empresa Sanchis LTDA, em Porto Alegre – RS.

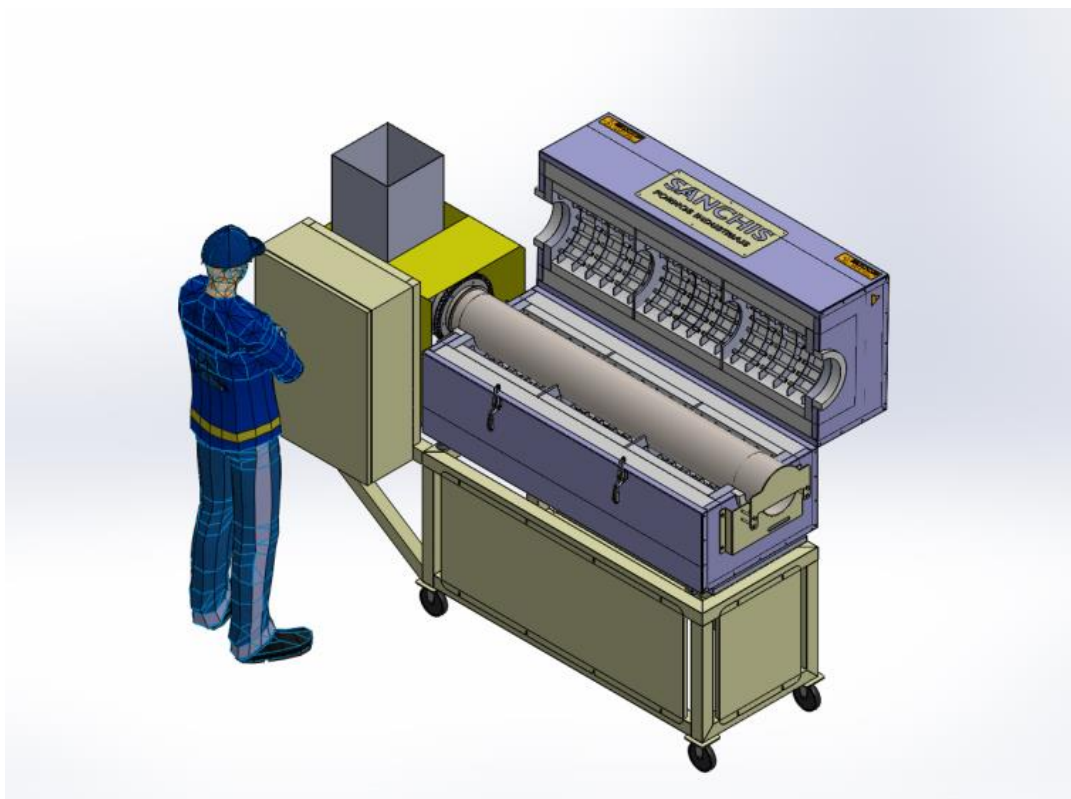


Figura 11 Projeto inicial da montagem final do forno para planta piloto

O forno foi planejado para ter um reator rotativo com controle de atmosfera e para controlar o movimento do material dentro do reator foi instalado o controle de inclinação. Durante o projeto a ideia era que esse forno fosse usado para produzir catalisador suficiente para atender cerca de 60 clientes nos dois primeiros anos da startup. Assim, o forno foi dimensionado para produzir 15kg/h de catalisador utilizando cerca de 25% do seu volume útil. Esse volume foi determinado levando em consideração uma carga de trabalho economicamente viável e utilização de um volume pequeno o suficiente para que o material pudesse ser agitado/homogeneizado durante o tempo de residência.

3.2.1 Síntese do catalisador em escala piloto

Os testes em escala piloto foram feitos utilizando rejeito da barragem de Candonga/MG. As reações foram feitas com 500g do rejeito, o que representa um aumento de escala de 5.000x. Dentre os parâmetros a serem avaliados estavam a temperatura, velocidade de rotação do reator, tempo de reação, fluxo da fonte de carbono.

3.2.2 Aplicação e metodologia de teste e monitoramento da reação

Os materiais produzidos foram aplicados seguindo a mesma metodologia descrita nos testes em escala laboratorial. Inicialmente foi feito um teste rápido, onde o tempo de contato da amostra com a solução foi de 6h. O resultado buscado era de no mínimo 65% de oxidação em 6h, os materiais que não atingiram esse valor foram desconsiderados para o trabalho.

Os testes de oxidação ocorreram com a adição de 10mL de uma solução de sulfeto de sódio nona hidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) com concentração de aproximadamente 4000 ppm à um tubo falcon de 15mL. Foram então adicionados 10 mg do catalisador sintetizado. O tubo falcon foi então colocado em uma mesa agitadora (*shaker*) configurado em 360 rpm por 6h e a concentração final foi determinada por UV-Vis.

3.2.2 Caracterização

Para avaliar de forma rápida a quantidade de carbono nos materiais sintetizados em escala maior foram feitas análises termo-gravimétricas. As medidas de variação de massa em função da temperatura (TG) foram realizadas utilizando-se uma termo balança Shimadzu TGA-60H, presente no Grupo de Tecnologias Ambientais (Grutam), do Departamento de Química (DQ) da

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O aparelho foi operado na faixa de temperatura de aproximadamente 25 a 900 °C. Algumas análises foram realizadas utilizando-se um fluxo de 50 mL min⁻¹ de ar comprimido, a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em cadinho de alumina. Para os materiais mais eficientes foram feitas caracterizações mais específicas como as citadas nos estudos em fase de laboratório.

4 Resultados e Discussão

A produção dos catalisadores em laboratório foi feita a partir do suporte, sílica, impregnado com cloreto de ferro (III) e CTAC (Cloreto de Cetil Trimetil Amônio) submetido a um processo CVD utilizando acetonitrila e etanol como fontes primárias de carbono a 600°C (Figura 12).

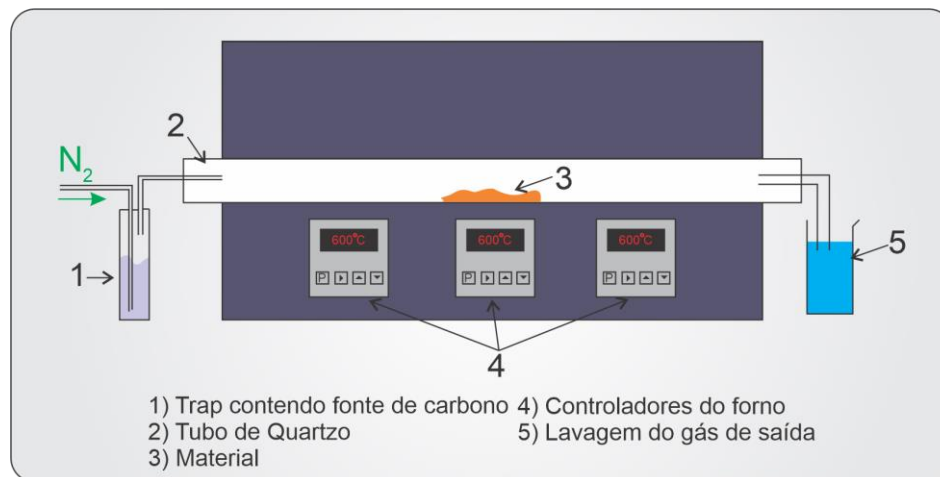


Figura 12 Esquema da síntese dos materiais pelo processo CVD

No processo CVD, o ferro na superfície da sílica funciona como catalisador para a decomposição das moléculas de etanol ou acetonitrila, depositando carbono na superfície do material de partida. Vários trabalhos anteriores mostraram que essas estruturas de carbono têm atividade catalítica para a oxidação de sulfetos em meio aquoso.^{1,26,27,33,34}

4.1 Estudos preliminares em laboratório: efeito do teor de ferro, CTAC e da

condição de preparo

O desenvolvimento em laboratório teve início com a investigação da influência dos teores de ferro (Fe) e CTAC (cloreto cetil trimetil amônio) impregnados, como mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 Lista dos catalisadores preparados em laboratório

Amostra	Condição
Sílica precipitada (SP) 3,8%Fe/28,6%C	Variação da concentração de Ferro
Sílica precipitada (SP) 7,3%Fe/28,6%C	
Sílica precipitada (SP) 10,5%Fe/28,6%C	
Sílica precipitada (SP) 13,6%Fe/28,6%C	
Sílica precipitada (SP) 7,3%Fe/28,6%C	Impregnação Mecânica
Sílica precipitada (SP) 7,3%Fe/44,5%C	Variação da concentração de Carbono
Sílica precipitada (SP) 7,3%Fe/16,7%C	
Sílica precipitada (SP) 7,3%Fe/54,6%C	
Sílica precipitada (SP) 25%Fe/0%C	Controle
Sílica precipitada (SP) 0%Fe/25%C	

Os materiais mostrados na Tabela 3 foram testados de forma preliminar na oxidação de sulfeto em meio aquoso. Para isso um teste inicial com os materiais foi feito colocando 10mg do material em contato com a solução contendo sulfeto ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) por 24h foi feito. A solução foi feita a partir do sal sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Para acompanhar a reação, com 6 e 24h de reação a solução foi centrifugada e uma alíquota foi recolhida e analisada por espectroscopia UV-Vis. A reação para qual a eficiência dos materiais foi avaliada é a de oxidação de sulfeto que, idealmente, leva a formação de sulfato (SO_4^{2-}), mostrada na equação 10.



Os resultados obtidos mostraram que as amostras preparadas utilizando acetonitrila e etanol foram ativas para a oxidação de sulfeto, Figura 13. Apesar da amostra preparada com etanol ter mostrado resultado inferior ao da acetonitrila, o álcool foi escolhido para a continuidade dos estudos por se tratar de um insumo renovável, menos tóxico, de menor custo e não controlado pelo governo.

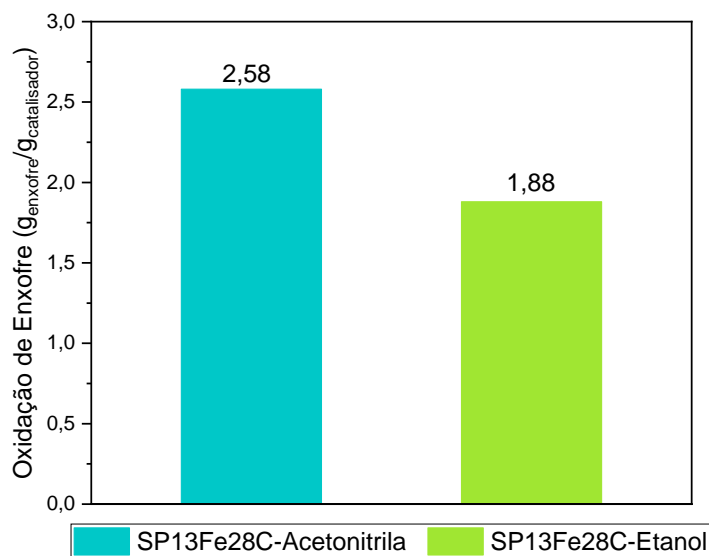


Figura 13 Comparação entre Acetonitrila e Etanol como fontes de carbono

A variação da concentração de ferro e da concentração de carbono (CTAC) foi feita para entender o efeito da adição de cada componente. A porcentagem mostrada é em relação à massa de ferro adicionada (utilizando cloreto de ferro como fonte) e a massa de carbono adicionada (utilizando CTAC como fonte de carbono secundária). Todos os substratos estudados foram submetidos ao processo CVD utilizando etanol como fonte de carbono e reação de 1h a 600 °C. Embora os resultados em um teste rápido tenham sido semelhantes, o material contendo 13,6%Fe e 28,6%C foi o que promoveu maior oxidação por grama de catalisador (Figura 14).

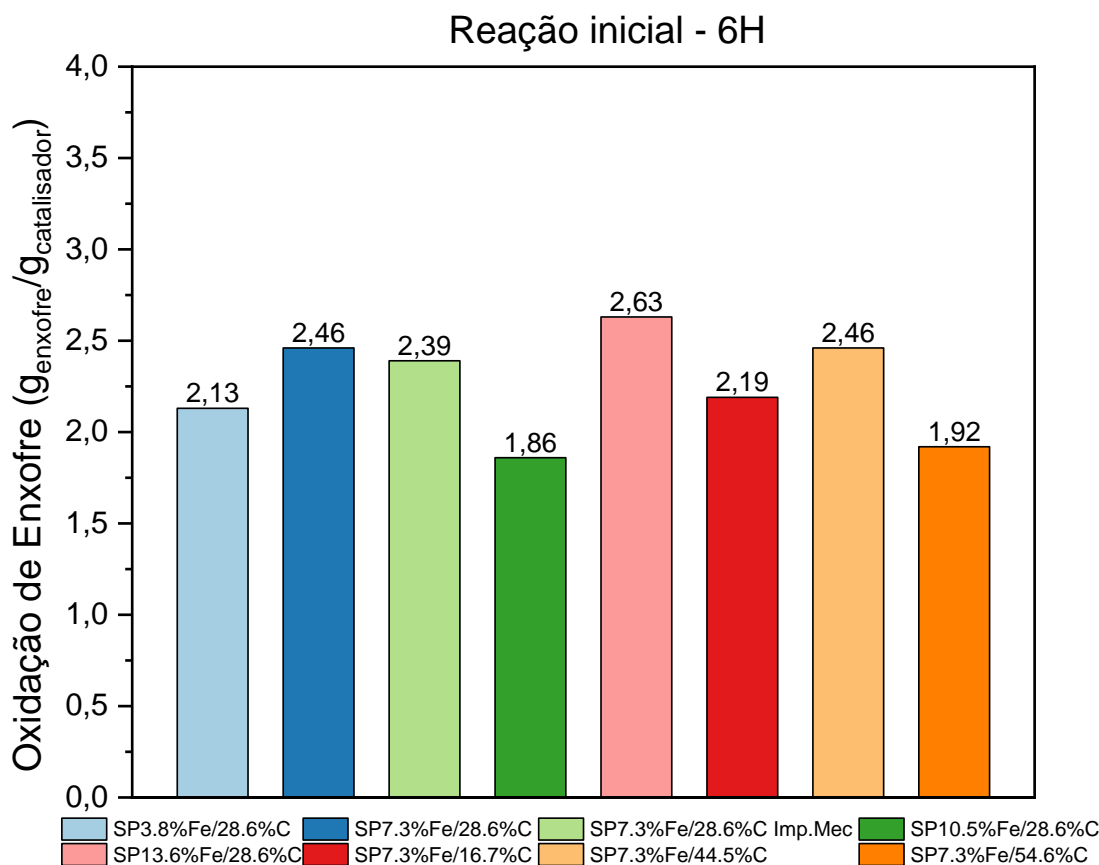


Figura 14 Resultado da oxidação de enxofre no estudo da influência da porcentagem de Ferro e Carbono (n=1)

Sobre a variação da concentração de ferro, os resultados são coerentes com o esperado, uma vez que materiais com menor teor de ferro apresentaram resultados menos efetivos para a oxidação de sulfetos. Como o ferro é o catalisador utilizado para deposição de nanoestruturas de carbono, materiais com menos ferro tendem a ter menos carbono que é importante no mecanismo de oxidação de sulfeto ^{26,33}

Este teste também mostrou que certas combinações de ferro e carbono podem ser interessantes, como 7,3%Fe e 44,5%C. Um aspecto relevante desse material é que, para atingir essa concentração de carbono impregnado na sílica, foi utilizado cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC) que é um reagente relativamente caro e não produzido no Brasil.

Uma vez que, o material mais promissor foi aquele contendo 13,6%Fe e 28,6%C, outros

testes foram feitos para a busca de um catalisador eficiente, sempre considerando questões de viabilidade técnica, econômica e o processo em escala piloto.

Um ponto interessante que pode ser observado na Figura 14 é a comparação entre a eficiência dos materiais 7,3%Fe28,6%C com diferentes processos de impregnações. Pensando o processo em escala piloto, a impregnação por via úmida é mais complexa e apresenta um maior custo, uma vez que envolve solubilizar o cloreto de ferro misturá-lo com a sílica e depois realizar a evaporação com custo de energia alto. Com isso, a impregnação mecânica se torna mais interessante tendo em vista que a diferença de eficiência entre os dois materiais cai dentro do erro da análise.

Outro ponto que foi investigado foi a influência da luz ambiente. Como a aplicação do material em escala piloto envolveria etapas que ocorreriam na ausência de luz, tornou-se importante saber se a reação depende de luz. Assim foram feitos testes na ausência de luz e os resultados não indicaram mudanças significativas na reação.

Com os resultados obtidos até aqui, as conclusões parciais obtidas foram:

- Catalisadores preparados com etanol e acetonitrila funcionam bem para a reação;
- A adição de CTAC não tem um papel determinante na eficiência do material;
- Um maior teor de ferro no material pode suprir a adição de uma fonte de carbono secundária;

Os materiais cujos resultados de síntese e caracterização serão discutidos a seguir foram nomeados com o prefixo SPBM, Sílica Precipitada Brasil Minas, seguido da porcentagem de ferro adicionado através da impregnação com cloreto de ferro (III).

4.2 Resultados da série em escala de laboratório

4.2.1 Resultado de oxidação de sulfeto com materiais de sílica

As informações obtidas na etapa anterior de testes foram determinantes para decidir que os testes vão prosseguir com a sílica precipitada sendo impregnada com 15 e 25% de ferro, de forma mecânica para simular o processo em escala piloto.

Para o estudo mais detalhado, foram sintetizados os materiais pelo método CVD utilizando

etanol comercial (93%) como fonte de carbono, a rampa de aquecimento utilizada foi de $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com 3 horas de tempo de reação a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, SPBM 15% Fe e SPBM 25% Fe.

Um estudo cinético mais detalhado foi realizado com os materiais mostrando a eficiência em um teste realizado em triplicata e com temperatura da sala controlada em $18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

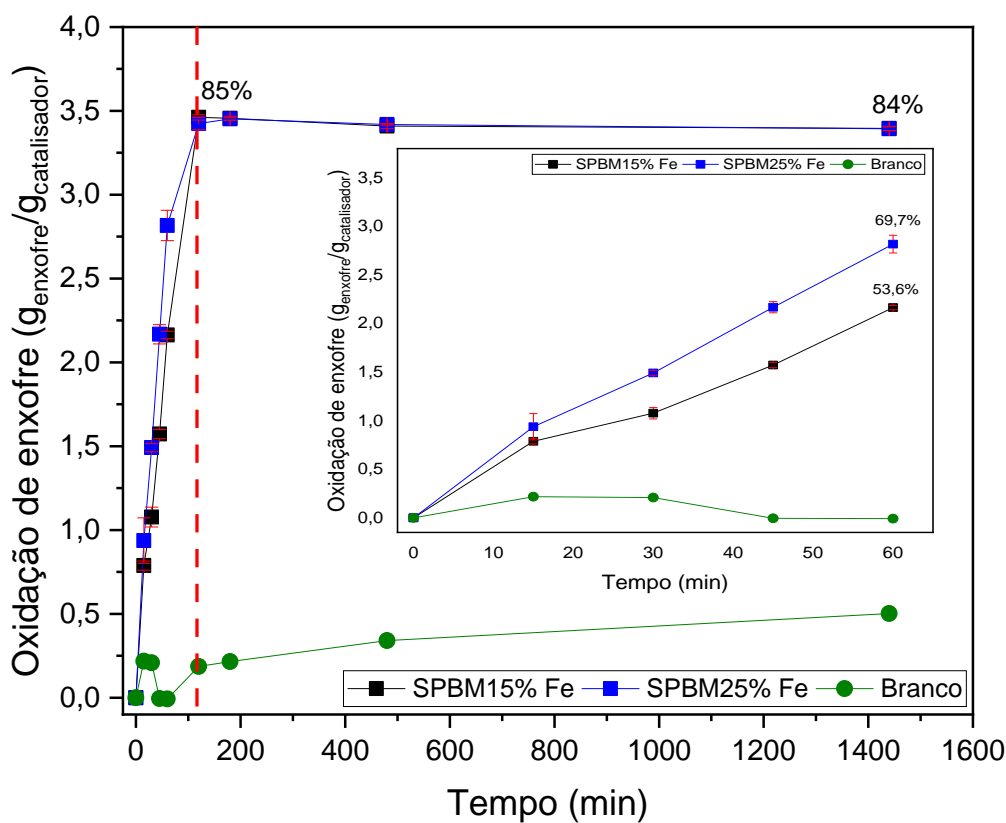


Figura 15 Resultado da cinética de oxidação de sulfeto em meio aquoso a 18°C para os materiais SPBM 15% Fe e SPBM 25% Fe.

Em geral os materiais apresentaram capacidades de oxidação de sulfetos muito semelhantes chegando à capacidade máxima de 85% de oxidação após 2 h. Porém ao analisar o comportamento das curvas entre 0-60 min é possível perceber que o material com 25% Fe leva à uma velocidade de oxidação maior, o que é importante para a aplicação industrial do material. Assim, o material com 25% Fe foi escolhido para ser sintetizado em escala piloto.

Também foi realizado o teste de reuso dos materiais. Os resultados mostrados na Figura 16 revelam o comportamento do material ao ser colocado em contato com a solução contendo sulfeto por mais de uma vez. Após cada ciclo de 3 h de reação, os tubos foram centrifugados e lavados

como descrito na metodologia. É possível observar que os materiais perdem eficiência no ciclo 1 e ciclo 2 e a tendência de oxidação se mantém nos ciclos 3 e 4. Pensando na capacidade de remoção ao longo dos ciclos o material SBPM25%Fe chega a remover perto de 12 vezes a massa de catalisador utilizada.

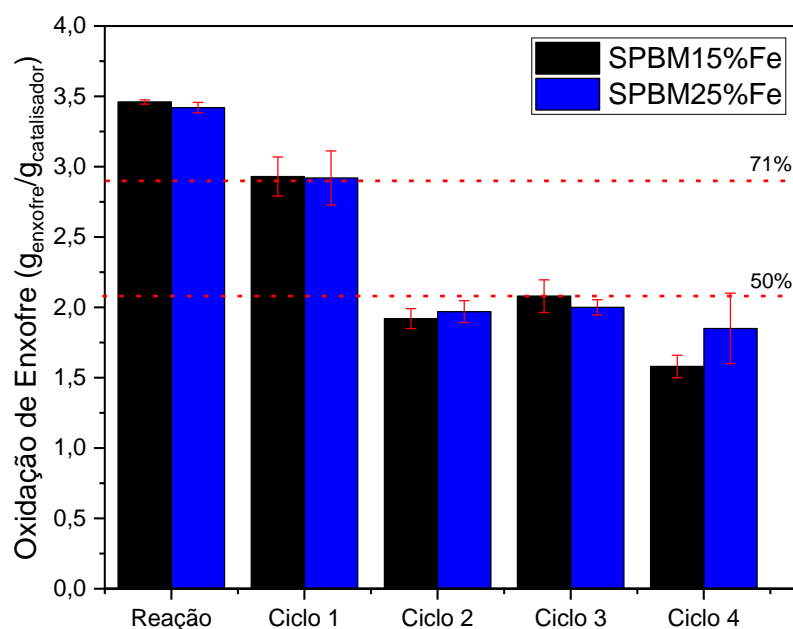


Figura 16 Resultado de reuso dos catalisadores SPBM 15% Fe e SPBM 25% Fe em meio aquoso a 18°C na oxidação de sulfeto

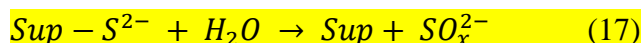
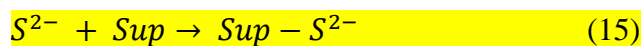
A oxidação do sulfeto (S^{2-}) pode dar origem a diferentes espécies oxigenadas como o sulfato (SO_4^{2-}) e SO_3^{2-} , além de espécies polissulfetos como S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} .

A razão da desativação do catalisador não é discutida na literatura. Uma possibilidade é que a presença de polissulfetos no meio reacional pode inativar sítios ativos do catalisador. Com a progressão dos ciclos essas espécies podem ser oxidadas a sulfato, assim limitando eficiência por ciclo.

A oxidação de enxofre é, muitas vezes, associada ao íon superóxido (O_2^-). A literatura relaciona à formação do íon superóxido com a presença de oxigênio dissolvido na solução. O O_2 dissolvido interage com grupos oxigenados ou nitrogenados na superfície do material de carbono formando o íon superóxido.

Testes realizados com baixa concentração de oxigênio não mostraram grande diferença na oxidação. Este teste foi realizado borbulhando nitrogênio na solução por 30 min antes do contato com o material.

Em casos em que a concentração de oxigênio aparenta não interferir na reação a literatura descreve um mecanismo de oxidação baseado na interação do íon S^{2-} com grupos oxigenados na superfície do material, como quinonas. Os grupos quinonas são conhecidos por serem bons oxidantes de sulfetos, formando hidroquinonas. O mecanismo de oxidação não é completamente elucidado o esquema abaixo mostra uma forma possível da reação ocorrer.



Sup = Superfície do material.

4.2.2 Caracterização

A seguir são mostrados os resultados de caracterização dos materiais da série de experimentos com sílica como substrato, na etapa de laboratório. Serão apresentadas as seguintes caracterizações:

- Análise Termogravimétrica (TG)
- Análise elementar CHN
- Espectroscopia Raman
- Adsorção de N_2 (BET)
- Espectroscopia Mössbauer
- Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV/MET)

Como o estudo base foi focado em verificar a eficiência na aplicação dos catalisadores testados e determinar qual era a melhor condição para o escalonamento, a principal caracterização realizada nesta etapa foi a análise termogravimétrica (TG).

Para o primeiro conjunto de materiais apresentados a semelhança dos resultados levou a tomadas de decisões focadas em aspectos econômicos e de escalonamento. Sendo assim não foram realizadas caracterizações para todos os materiais.

4.2.3 Análise termogravimétrica (TG)

Os materiais que foram caracterizados por análise termogravimétrica foram:

Tabela 4 Materiais com resultados de Análise térmica apresentados

Material
SPBM
SPBM CVD
SPBM 15%Fe
SPBM 25%Fe

Serão discutidos aqui os materiais sintetizados a partir da sílica precipitada comercial, impregnados com cloreto de ferro (III) de forma mecânica e submetidos ao processo CVD utilizando etanol comercial como fonte de carbono por 3 h na temperatura de 600 °C.

O resultado mostrado na Figura 17, da sílica precipitada sem nenhum tratamento mostra, na curva DrTGA um evento de perda de massa que tem início em 26 °C e dura até próximo de 97 °C. Essa perda é associada à desidratação do material que apresenta cerca de 5,5 % de umidade.

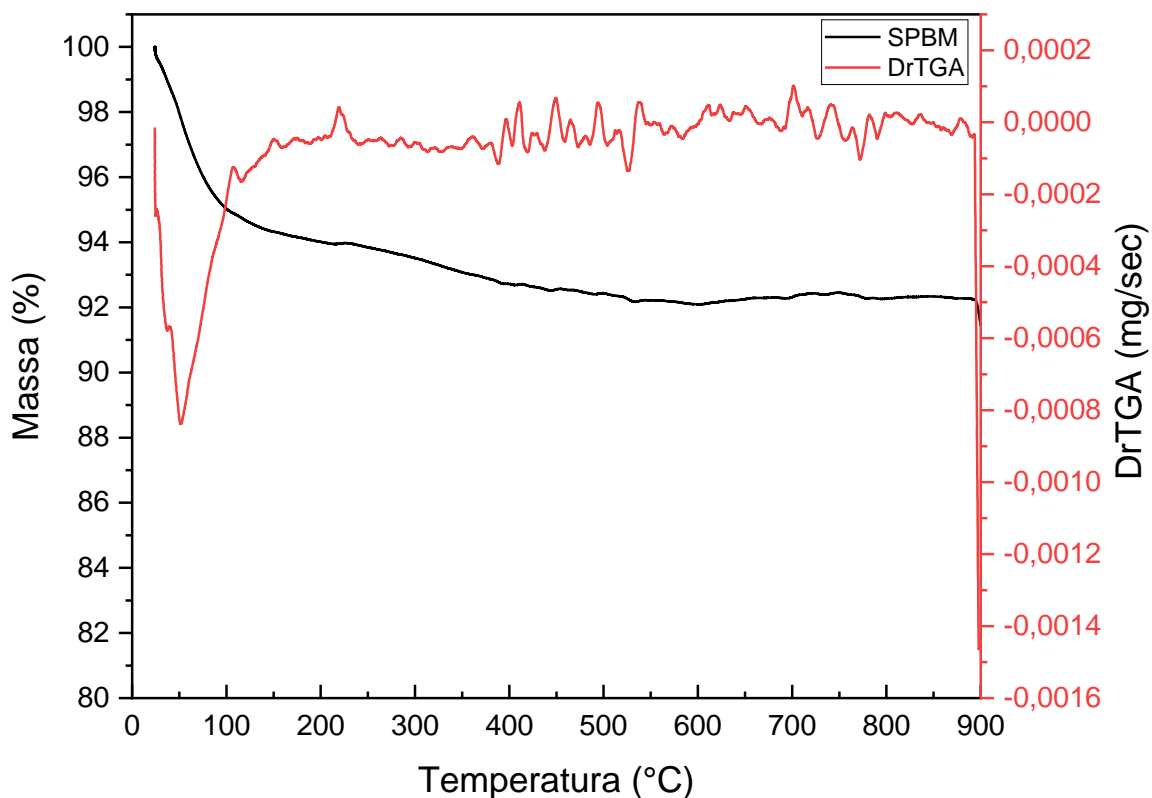


Figura 17 Curvas TG e DTG em ar para o material SPBM

O resultado da análise de TG da sílica que foi submetida ao processo CVD mostra que a deposição de carbono é mínima. Materiais carbonáceos apresentam eventos de perda de massa, em atmosfera oxidante, em temperaturas entre 300 e 700 °C referentes à oxidação das espécies de carbono. A curva DrTGA é ruidosa e sem nenhum evento de perda de massa definido. Esta ausência de eventos de perda de massa sugere que a deposição de carbono não pode ser percebida pela sensibilidade da análise. Esta deposição é evidenciada pela mudança de cor de branco para cinza claro. É importante ressaltar que, ao comparar a curva abaixo com a curva da sílica pura, não é identificado o evento de perda de massa referente a desidratação uma vez que o processo CVD acontece na temperatura de 600 °C, assim a água é removida antes da análise térmica.

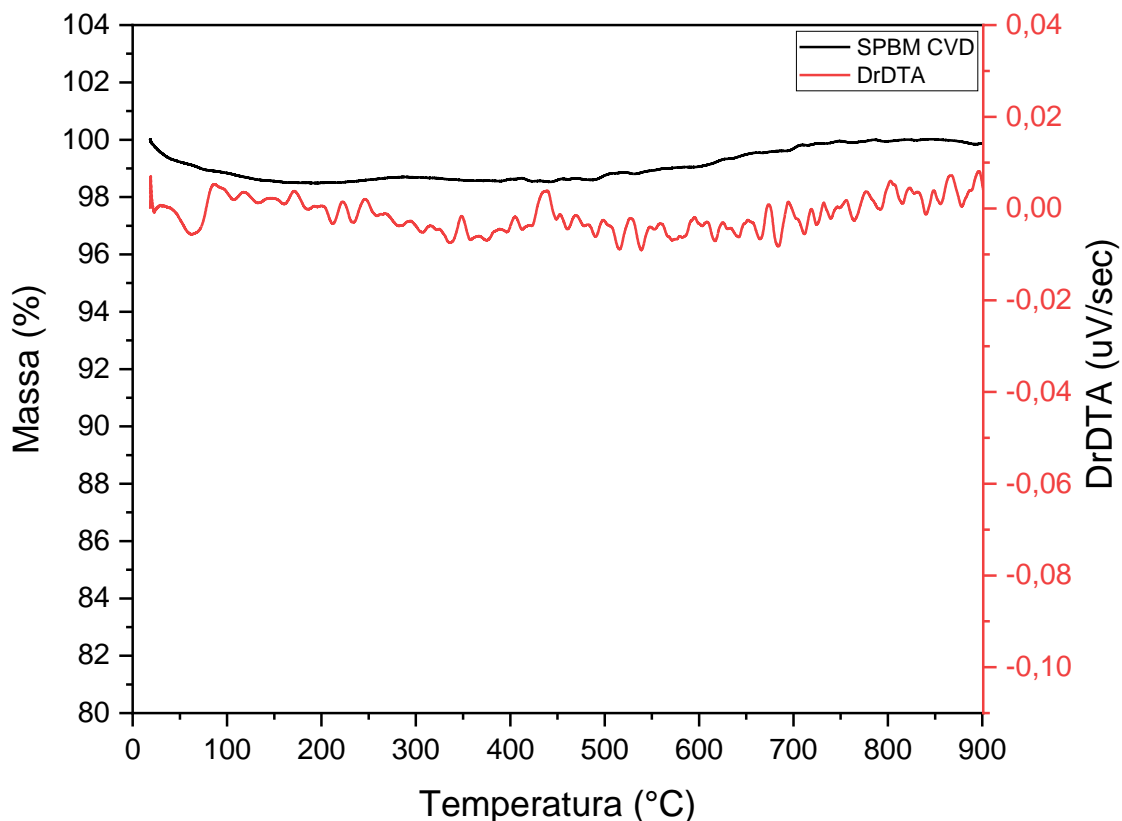


Figura 18 Curvas TG e DTG em ar para o material SPBM CVD

A curva TG do material SBPM15%Fe apresentou um evento de perda de massa na curva DrTGA entre 330-494 °C. Este evento alargado com perda de massa de aproximadamente 1% pode ser associado à oxidação do carbono depositado pelo processo CVD. Por ter início em uma temperatura relativamente baixa, é provável que esse material esteja composto principalmente por carbono amorfo. Essa característica do material será analisada com ajuda da técnica MEV que será discutida posteriormente.

A curva apresenta um aumento de massa que pode estar relacionada com a oxidação do Fe presente na amostra. Essa oxidação do ferro ocorre de forma concomitante com a perda de massa referente à oxidação do carbono. Esta sobreposição de eventos faz com que essa técnica não seja muito precisa para análise da quantidade de carbono presente na amostra. Com isso foi realizada a análise elementar (CHN), discutida adiante.

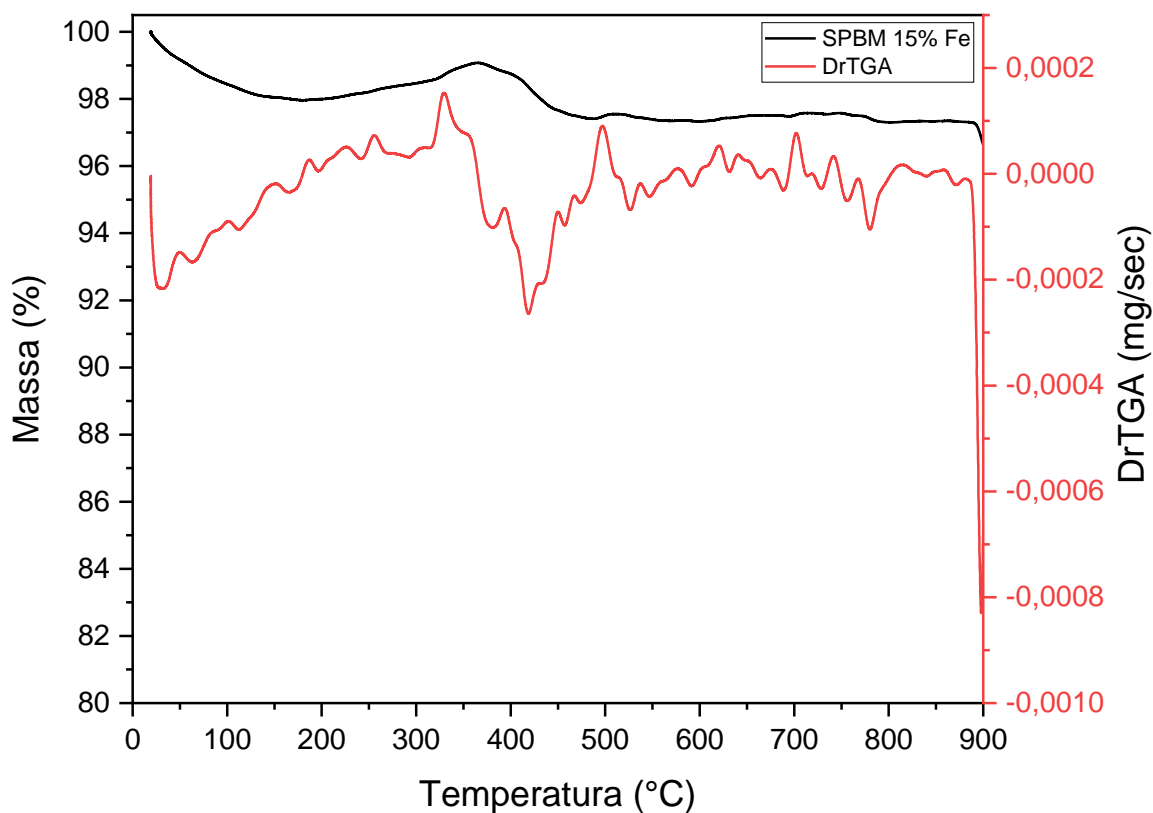


Figura 19 Curvas TG e DTG em ar para o material SPBM 15% Fe

O material SBPM25%Fe apresentou um evento de perda de massa na curva DrTGA entre 315-497 °C. Um evento bastante semelhante ao material com 15% de Fe, porém com uma perda de massa um pouco mais acentuada, de aproximadamente 3%. Esse resultado sugere que o aumento da concentração de ferro facilita a deposição de carbono durante o processo CVD. Aqui, observa-se um mesmo comportamento de um ganho de massa seguido por uma perda de massa.

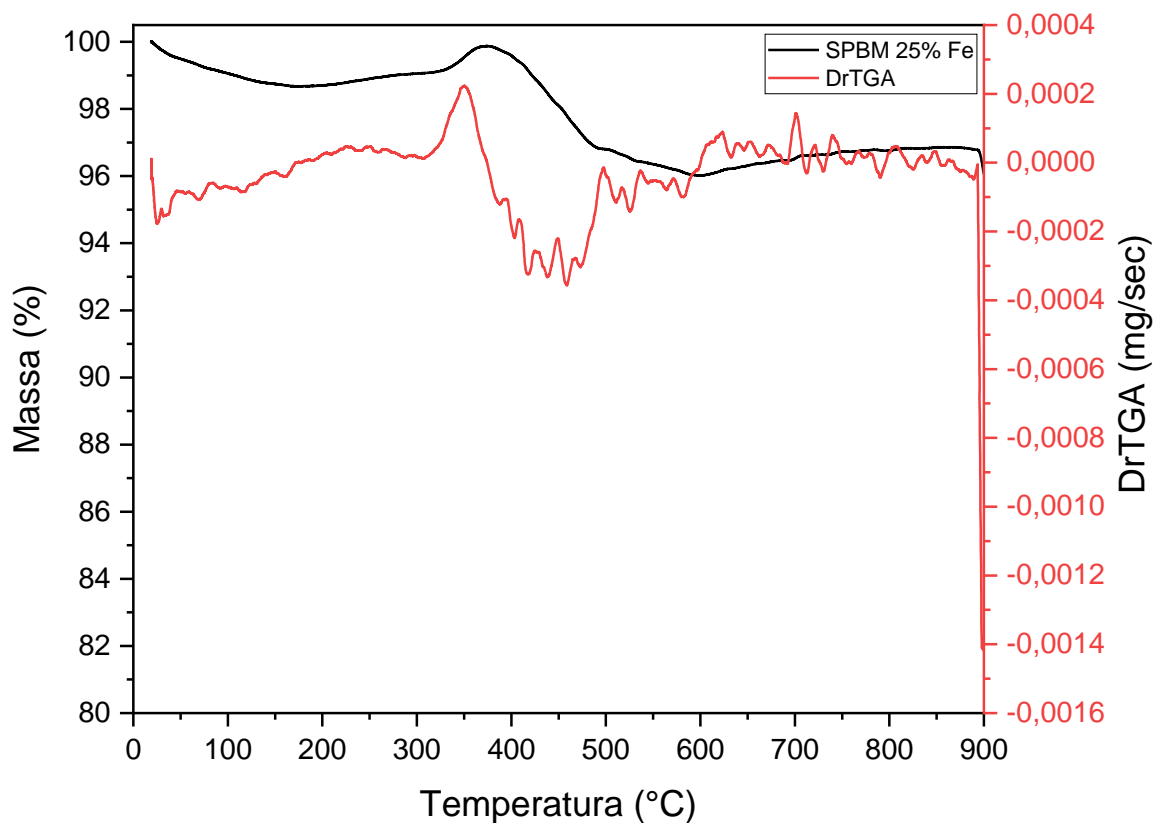


Figura 20 Curvas TG e DTG em ar para o material SPBM 25% Fe

4.2.7 Análise elementar (CHN)

A análise elementar foi realizada por ser mais precisa para a determinação da quantidade de carbono na amostra. A seguir é mostrada uma tabela onde é possível comparar os resultados da análise elementar CHN com o teor de carbono estimado pela análise termogravimétrica. Como esperado, os teores de carbono obtidos por análise elementar foram maiores que àqueles estimados por análise termogravimétrica. Além disso, quanto maior o teor de ferro no precursor, maior foi o teor de carbono depositado. Os teores de carbono obtidos foram baixos ao serem comparados com outros materiais da literatura.^{1,29,32,33} Um fator que pode explicar a baixa deposição de carbono foi o uso de etanol comercial que pode conter água que pode influenciar no rendimento do processo

CVD. Apesar disso, os materiais foram eficientes para a oxidação de enxofre.

Tabela 5 Resultado de análise elementar (CHN) e análise térmica (TG)

Nome	C [%]	H [%]	N [%]	%C (TG)
SPBM15%Fe	3,9	0,1	0,2	1,1
SPBM25%Fe	5,3	0,1	0,1	2,7

*Os valores apresentados correspondem a média de 2 análises de mesma amostra

4.2.4 Espectroscopia raman

A Espectroscopia Raman é realizada com base no espalhamento inelástico da luz. Se trata de um fenômeno extremamente sensível às propriedades físicas e químicas do material, assim qualquer interferência externa que modifique algumas destas propriedades pode comprometer o resultado da análise.³⁵

Esta técnica se tornou referência para a caracterização de nanomateriais, principalmente de carbono. O espectro Raman de materiais de carbono apresenta como bandas principais: D, D', G, G', D + G. As bandas G e D, aparecem no espectro por volta de 1585 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , respectivamente. A banda G é relacionada ao estiramento da ligação C-C e a organização do material. Ela é característica de carbonos sp^2 . Essa banda e sua forma e desdobramentos são relacionados a diferentes organizações das ligações C-C no material. Em estudos com grafeno, onde ocorre o estiramento uniaxial da ligação C-C a banda G é desdobrada em duas bandas menores G^- e G^+ . Essas novas bandas são associadas ao movimento atômico no eixo perpendicular ao estiramento. Dopar o grafeno também interfere na banda G. Para dopagem pequena ocorre *blueshift*. Em casos de dopagem mais alta ocorre *blueshift* no caso de dopante do tipo *p* e *redshift* para dopantes do tipo *n*.^{35,36}

A banda D é relacionada a desordem do material, associada a respiração do anel C-C sp^2 . Essa banda aparece em uma faixa de deslocamento Raman $1250 - 1400\text{ cm}^{-1}$. Uma das causas da variação da posição da banda D é a energia do laser, aproximadamente $50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, variando de acordo com a estrutura do material. Nas análises de nanotubos de carbono de parede única o diâmetro do tubo também interfere na posição da banda.

Como as duas bandas mencionadas são referentes a características específicas na

estrutura dos materiais de carbono e intensidade do sinal no espectro Raman é difícil de ser comparado é comum encontrar na literatura uma discussão baseada na intensidade relativa das bandas D e G, chamada de I_D/I_G . Essa relação é usada para discutir o nível de desorganização do material estudado. A razão I_D/I_G é dependente de alguns fatores, a intensidade do laser uma vez que $I_G \propto E_{\text{laser}}^4$ já a I_D não depende da energia do laser, quando a análise ocorre entre 1,9-2,7 eV ³⁵⁻³⁹

Para os materiais sintetizados nesse trabalho vemos as bandas D e G como mostrado nos espectros a seguir (Figura 21). Por conta de fatores já discutidos como forma de impregnação, condições de síntese e uso de etanol comercial a intensidade da banda D ser maior que a intensidade da banda G era esperada.

Um ponto que deve ser considerado quando se faz a análise de espectros Raman de materiais que contenham hematita é a presença do modo 2L0, que aparece como uma banda em torno de 1320cm^{-1} que sobrepõem a banda D ³⁹

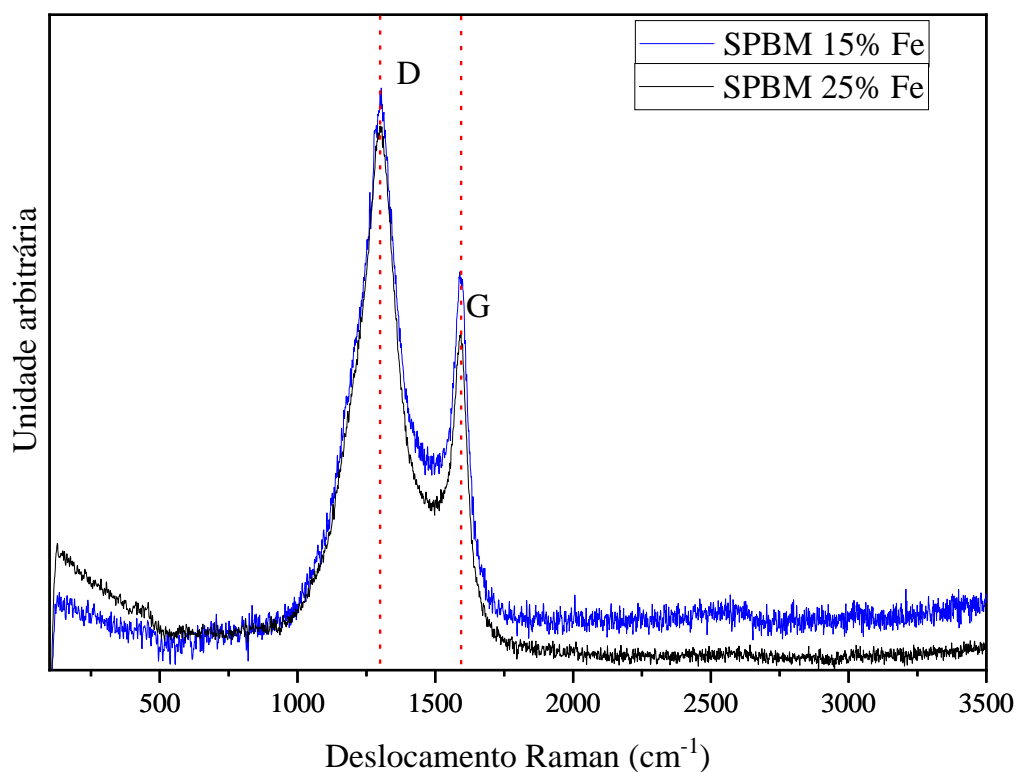


Figura 21 Espectro de Raman dos materiais SPBM15Fe e SPBM25Fe

É possível perceber nos espectros mostrados acima a presença das bandas D e G. A diferença de intensidade entre as bandas sugere que o material tem uma estrutura pouco organizada e bastante heterogênea. O surgimento da banda G sugere que existem estruturas ressonantes de carbono sp^2 , porém devido à intensidade da banda D ser maior as estruturas organizadas provavelmente estão presentes em quantidades bem menores. A tabela 6 a seguir mostra a razão I_D/I_G dos materiais com 15 e 25% de Fe.

O resultado do material com 25% de ferro sugere um material com mais defeitos em sua estrutura em relação ao material de 15%. Como estes defeitos aparentam ter um papel importante para a atividade catalítica de oxidação de sulfeto, esperava-se que o material SPBM25%Fe fosse mais eficiente. Porém o observado é que a oxidação final apresenta pouca diferença e a influência que os defeitos possam ter é percebida apenas na velocidade da oxidação.

Tabela 6 Relação I_D/I_G dos materiais sintetizados a partir da sílica

SPBM15%Fe		
	Deslocamento Raman (cm^{-1})	Razão I_D/I_G
Banda D	1301,52	1,49
Banda G	1592,42	
SPBM25%Fe		
Banda D	1301,18	1,62
Banda G	1592,69	

4.2.5 Medida da área superficial e porosidade: Adsorção de N_2 (BET)

Os materiais também foram caracterizados pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio para o cálculo da área superficial e estudo do volume de poros.

Tabela 7 Dados de área superficial e volume total de poros dos materiais a base de sílica

Material	Área (m^2/g)	Volume Total de poros (cm^3/g) *
SPBM	132	1,3
SPBM15Fe	73	0,9
SPBM25Fe	60	0,6

*Volumes de poro obtidos em $P/P_0 = 0,99$

O resultado das análises de adsorção de N_2 da série de materiais a base de sílica mostra a diminuição da área e do volume total de poros a partir da adição de ferro e carbono.

Os materiais apresentaram isotermas do tipo II e histerese do tipo H3. De acordo com a IUPAC, a isoterma do tipo II é associada a adsorção de gases em materiais não-porosos ou macroporosos. Já a histerese do tipo H3 sugere a presença de mesoporos de agregados. Isso é característico de materiais não-porosos ou mesoporosos, onde o volume de mesoporos vem do espaço entre as partículas. Essa distribuição é mostrada na Figura 22.⁴⁰

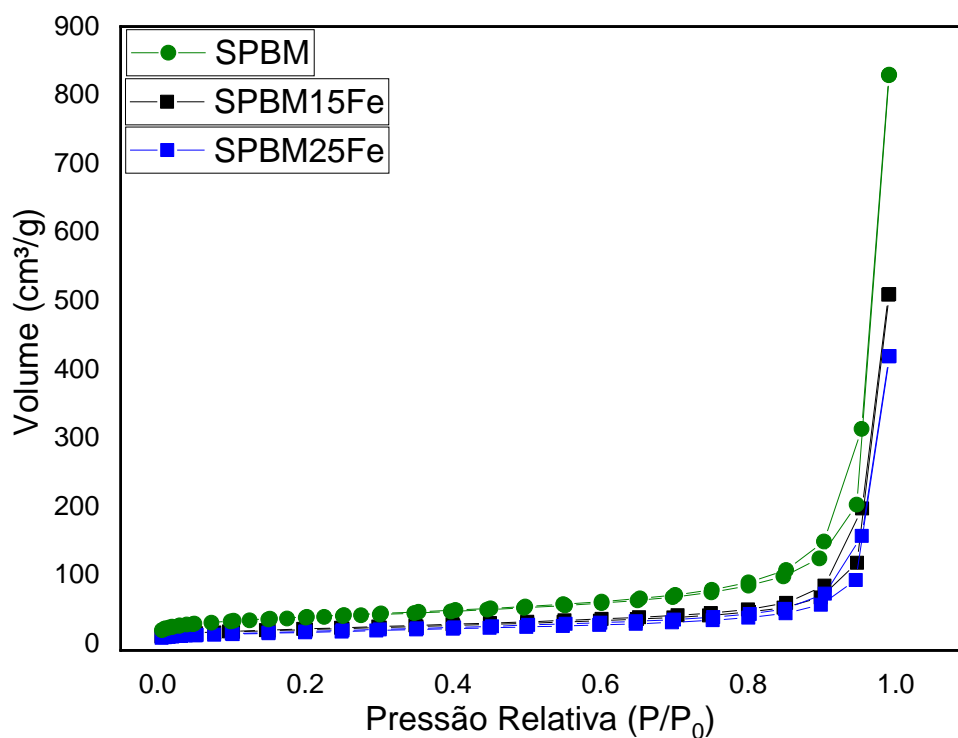


Figura 22 Isotermas de sorção de N_2 para os materiais à base de sílica

4.2.6 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer se baseia no efeito Mössbauer, descrito por Rudolf Mössbauer em 1958. Um núcleo atômico livre que sofre transição do estado E^e para E^g emitindo um raio- γ

sofre recuo. Assim a energia da transição e emissão do raio- γ é definida pela equação abaixo, onde E_R representa a energia perdida no recuo.

$$E_{\gamma}^0 = E^0 - E_R \quad (11)$$

$$E^0 = E^e - E^g \quad (12)$$

A energia perdida nesse recuo após a emissão de raio- γ é relacionada a massa desse núcleo e dada pela equação 3.

$$E_R = \frac{E_{\gamma}^0{}^2}{2Mc^2} \approx \frac{E^0{}^2}{2Mc^2} \quad (13)$$

Por conta do princípio da incerteza de Heisenberg a energia de transição E^0 não é definida, assim a energia E_{γ} é distribuída em torno de E_{γ}^0 . Assim para se observar a transição de forma precisa, considerando que a energia do recuo também é absorvida, seria preciso fazer com que E_{γ} estivesse balanceada com uma energia de $2E_R$. Para isso uma opção seria usar o efeito Doppler e montar o experimento em uma ultracentrífuga, o que é bastante complexo.

O efeito observado por Mössbauer em seu doutorado que existe um sistema onde a absorção de raio- γ ocorre sem recuo. Se o núcleo estiver preso a uma matriz cristalina existe uma possibilidade de ocorrer absorção e emissão sem recuo. Neste sistema, a energia de recuo de um núcleo é absorvida pela matriz cristalina e a E_R passa a não ter interferência da massa do núcleo, uma vez que esta é muito menor que a massa da estrutura cristalina. Assim a ressonância passa a ocorrer.⁴¹

$$E_R^{MOSS} = \frac{E_{\gamma}^2}{2M_{matriz}c^2} \cong 0 \quad (14)$$

A fim de variar a energia da emissão, a fonte de raios- γ é montada em um oscilador harmônico adicionando energia devido ao efeito Doppler. Com a emissão ocorrendo com a fonte em movimento a ressonância ocorre apenas para parte dos raios emitidos e sendo assim detectada.

A espectroscopia Mössbauer é utilizada em amostras sólidas ou em sistemas congelados e se provou uma ferramenta extremamente interessante para o estudo de metais por permitir diferenciar ambientes de coordenação, oxidação do metal e estados de spin.⁴²

Existem três parâmetros importantes na espectroscopia Mössbauer, o deslocamento isométrico (δ), o desdobramento quadrupolar (ϵ) e o desdobramento magnético.

O deslocamento isométrico é relacionado a interação elétrica dos elétrons se indiretamente,

pelo efeito de blindagem, dos elétrons d. O deslocamento isométrico se manifesta como um afastamento em relação ao 0 de velocidade do espectro. Devido a interferência dos 3 elétrons d, mudanças no ambiente de coordenação do metal modificam o deslocamento isométrico. Para estados de alto spin é possível determinar o ambiente de coordenação de acordo com o valor de deslocamento isométrico. O ambiente octaédrico do Fe^{3+} δ varia 0,18 – 0,70 mm/s e 0,70-1,30 mm/s para Fe^{2+} . A tendência é que os valores diminuam quando o número de coordenação diminui. Configurações de spin baixo não podem ter a coordenação definida apenas pelo deslocamento isométrico por sofrerem influência de outros efeitos.⁴³

O átomo de ^{57}Fe no nível fundamental possui simetria esférica e um momento de quadrupolo (Q) igual a zero. Já o estado excitado possui um momento de quadrupolo Q diferente de zero, com simetria não esférica. Neste tipo de ambiente existe um Gradiente de Campo Elétrico (EFG). O deslocamento quadrupolar (ϵ) é causado pelo EFG, não afeta o estado fundamental, mas desdobra o nível excitado em dois subníveis, dando origem ao “dubleto quadrupolar” verificado nos espectros.^{41,42,44}

O desdobramento magnético ocorre devido a dois efeitos. O primeiro é o efeito Zeeman que descreve o acoplamento do momento magnético do núcleo com um campo magnético externo e o segundo ocorre quando existe um campo interno e descreve a interação do núcleo com este campo hiperfino. Para o átomo de ferro estes efeitos desdobram o estado excitado em quatro sobestados não-degenerados. A regra de transição de dipolo magnético diz que são permitidas apenas transições entre estado fundamental e estados excitados quando m_I varia 0, 1 ou -1. Assim, são permitidas seis transições e um sexteto é verificado no espectro.

As amostras de catalisador preparadas nesse trabalho foram analisadas por espectroscopia Mössbauer para entender as fases de ferro presentes na sílica impregnada com cloreto de ferro (III). Os parâmetros hiperfinos são mostrados na Tabela 8 e o espectro apresentado na Figura 23.

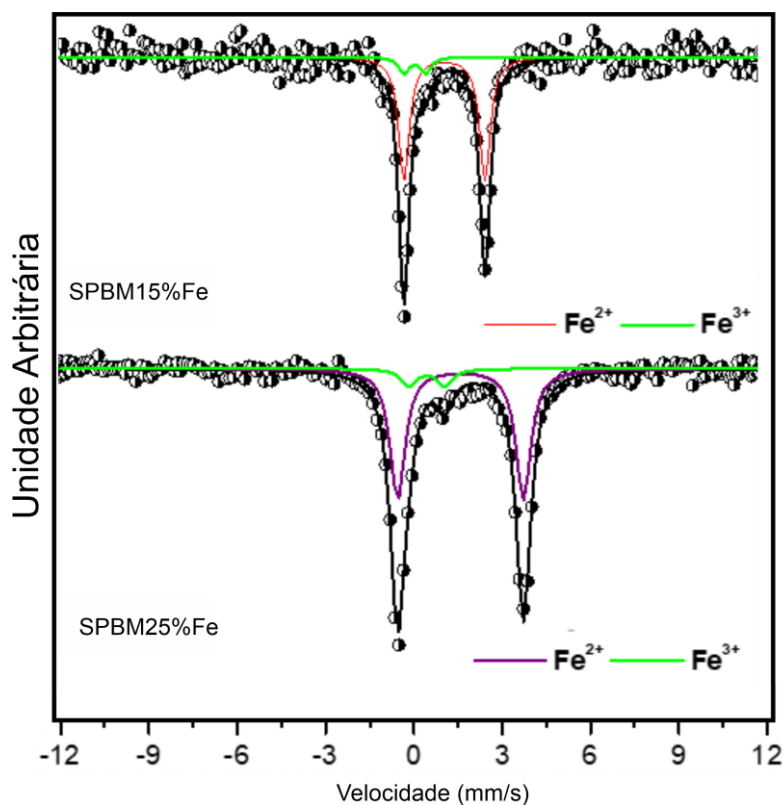


Figura 23 Espectros Mössbauer para os materiais a base de sílica

Tabela 8 Parâmetros hiperfinos da espectroscopia Mössbauer dos materiais a base de sílica

Amostra	Sítio	$\delta (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	$\varepsilon (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	$B_{HF} (\pm 0.5)$ (T)	RA (± 1) (%)
SP15%Fe	Fe ²⁺	1,12	2,75	-	88
	Fe ³⁺	0,11	0,74		12
SP25%Fe	Fe ²⁺	1,67	4,27	-	89
	Fe ³⁺	0,11	0,74		11

δ = desvio isomérico para α -Fe; ε = deslocamento quadrupolar; B_{HF} = campo hiperfino; RA = área espectral relativa.

A análise dos dados mostra que existe fases de Fe²⁺ e Fe³⁺ na amostra. O deslocamento isomérico mostrado sugere um ambiente octaédrico para a fase de Fe²⁺ e um ambiente tetraédrico

para a fase de Fe^{3+} . A ausência de um desdobramento sexteto referente ao acoplamento magnético sugere que as fases de ferro presente têm momento e spin nuclear I igual a zero.

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 24 mostra a micrografia referente à sílica precipitada pura, que foi utilizada como suporte. Observa-se uma morfologia definida por agregados irregulares com partículas variando de 1 a 10 μm .

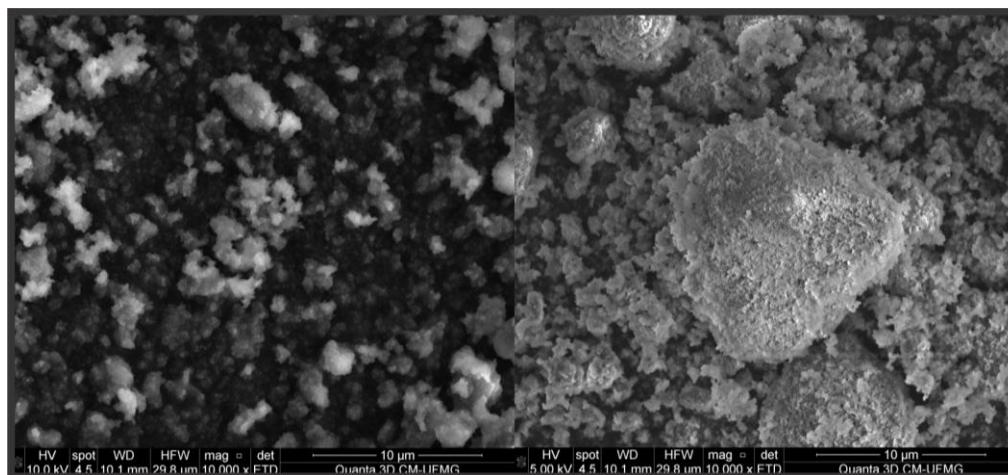


Figura 24 Micrografia de varredura da sílica precipitada pura

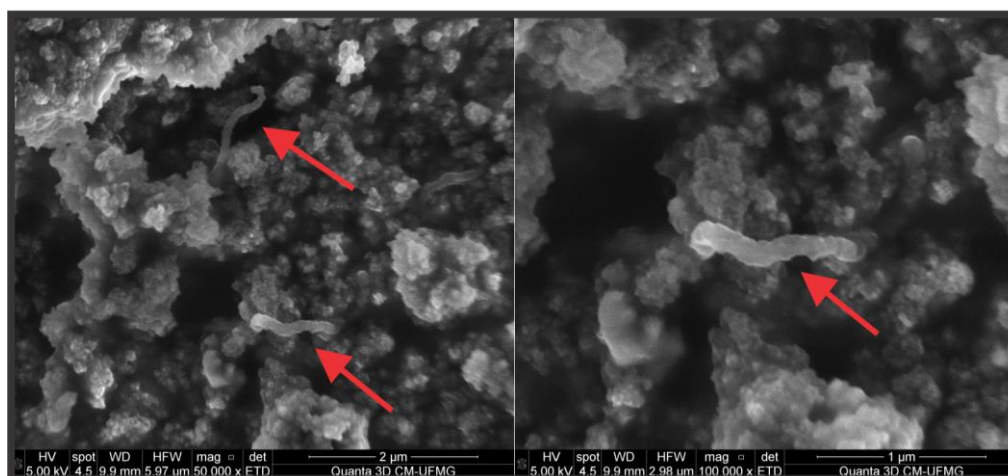


Figura 25 Micrografia de varredura do material SPBM15%Fe

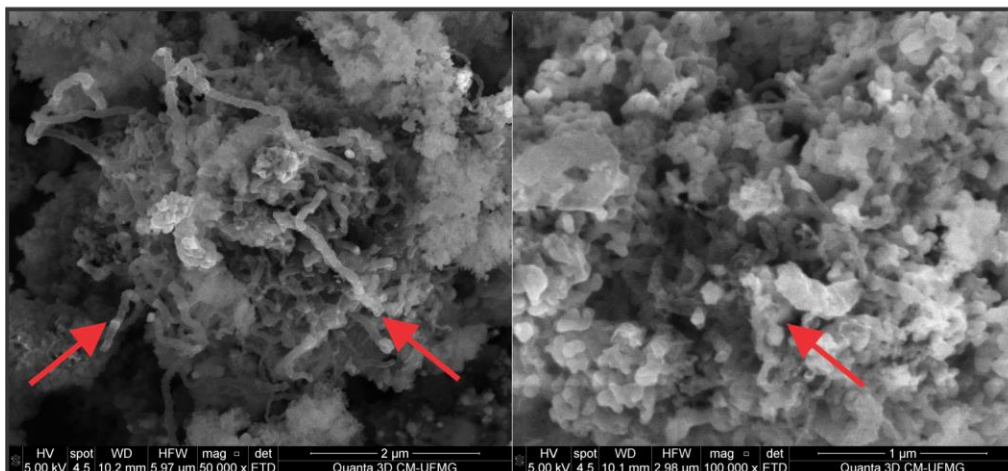


Figura 26 Micrografia de varredura do material SPBM25%Fe

As micrografias mostradas nas Figuras 25 e 26 mostram os materiais que passaram pelo processo de impregnação com ferro e processo CVD. É possível perceber que a deposição de carbono ocorre sem alterar a distribuição dos aglomerados, o que sugere que o carbono se deposite preferencialmente na superfície do material ou, possivelmente, entre as partículas. O processo deu origem a estruturas de carbono amorfo majoritariamente. É possível verificar a existência de algumas estruturas organizadas, como fibras e estruturas semelhantes a nanotubos de carbono ou nano fibras nos pontos destacados. As caracterizações dos materiais sintetizados com etanol comercial mostram que o teor de carbono é baixo e que os materiais são pouco organizados, o que pode ser confirmado pelas micrografias mostradas nas figuras 25 e 26. A influência da utilização do etanol comercial será discutida adiante.

4.2.9 Conclusão parcial

Os materiais estudados até aqui se mostram eficientes para a oxidação de enxofre. A oxidação observada é relevante já que ocorre em tempo baixo e com eficiência, apesar do baixo teor de carbono dos materiais. Os resultados obtidos de remoção de enxofre, considerando os ciclos de reuso mostram que os materiais podem remover uma quantidade de enxofre até 12x maior que a massa de catalisador utilizada. Este ponto mostra que a rota estudada tem o potencial necessário para aplicação industrial.

4.3 Resultado de oxidação de enxofre com materiais com rejeito de mineração de ferro coletado na usina hidroelétrica de candonga

Nessa parte do trabalho, foi utilizado um rejeito da mineração coletado na Usina Hidroelétrica de Candonga como suporte (substituindo a sílica precipitada comercial), proveniente do rompimento da barragem de Fundão e o processo CVD com etanol a 600°C. A utilização do rejeito se faz interessante por ser um material de baixo custo e que pode ser adquirido em grande quantidade com facilidade, uma vez que atividade de mineração produz quantidades elevadas de rejeito de ferro diariamente. Outro ponto que justifica estudos utilizando rejeito de ferro como material de partida é o benefício em se desenvolver materiais de valor agregado alto a partir desse resíduo, que é um grande problema ambiental.

4.3.1 Caracterizações

Abaixo são mostrados os resultados de caracterização dos materiais da série de experimentos com rejeito de mineração. Serão apresentadas as seguintes caracterizações:

- Caracterização do Rejeito
- Espectroscopia Mössbauer
- Difração de Raios-X (DRX)
- Análise Termogravimétrica (TG)
- Adsorção de N₂ (BET)
- Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV/MET)

4.3.2 Caracterização do rejeito

Neste trabalho rejeito de mineração de ferro, recolhido na barragem de Candonga na cidade de Rio Doce – MG foi utilizado. O material é um rejeito arenoso de ferro, a composição do rejeito é mostrada na tabela 9, abaixo.

Tabela 9 Composição do rejeito de ferro utilizado no trabalho. Adaptado de: “Relatório técnico parcial – Projeto APQ 05495-18 (Em andamento)”

Ensaio (%)											
Gravimetria	Fluorescência de Raios X										
Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn	P	CaO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	ZnO
12,10	76,85	2,49	0,07	0,024	0,24	< 0,01	0,34	< 0,1	< 0,1	0,27	< 0,01

4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

Para entender quais as fases presentes dos metais encontrados na fluorescência de raio-x foi realizada a análise de difração de raios X.

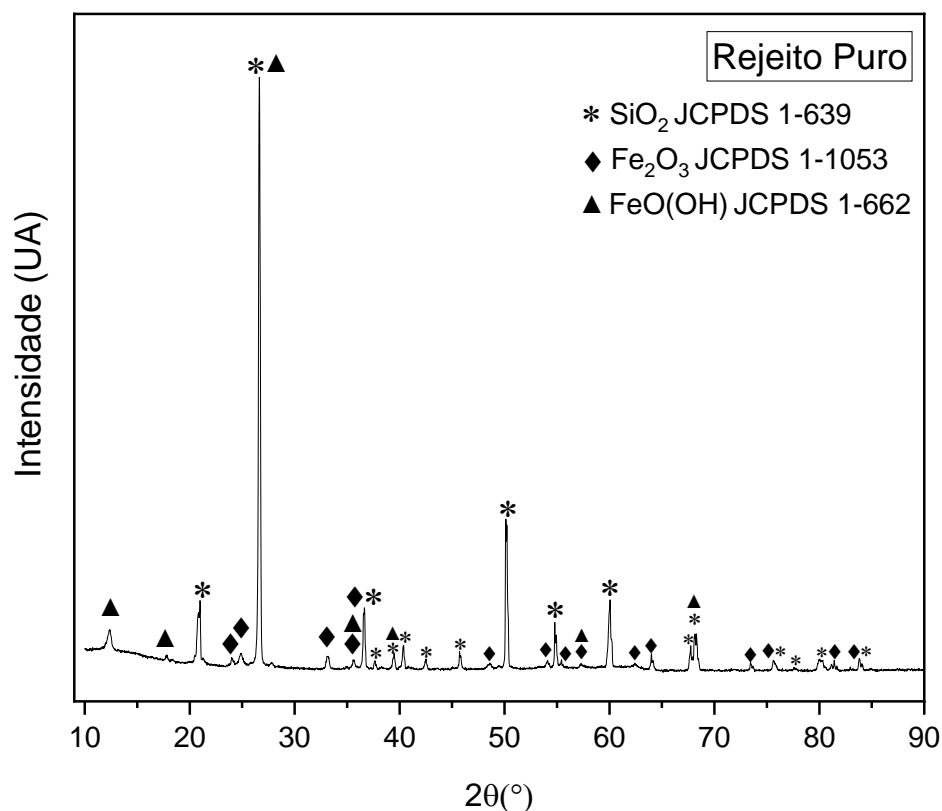


Figura 27 Difratograma de raios-x do rejeito de ferro usado como base dos materiais

O difratograma obtido mostra a presença de quartzo SiO₂, com o pico de maior intensidade na posição 2θ igual a 26°. É possível identificar um pico na posição 2θ igual a 33 e 36°, porém com baixa intensidade e comumente atribuído a fases de hematita α-Fe₂O₃. Já os picos 2θ igual a 12 e 27° são atribuídos a fase de goethita FeO(OH).

4.3.4 Espectroscopia Mössbauer

Foi realizada a análise de espectroscopia Mössbauer para entender as fases de ferro presentes no rejeito. Os parâmetros hiperfinos são mostrados na Tabela 10 e o espectro apresentado na Figura 28. A análise dos dados mostra que o material apresenta um sexteto de campo magnético de 51,6 T, atribuído a fase de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). É possível observar um segundo sexteto com campo igual a 38,7 T que é associado à fase goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$).

As áreas subspectrais relativas encontradas para essas fases foram 75% e 13%, respectivamente. O duplete presente no espectro é atribuído a presença de uma fase de Fe^{3+} . A presença desta fase de Fe^{3+} é atribuída a dois eventos. Pode ser devido a presença de ferro paramagnético substituído em aluminossilicatos ou relacionado a presença de partículas de ferro nanométricas sob efeito de relaxação superparamagnética.^{45,46}

O material após o processo CVD também foi caracterizado por espectroscopia Mössbauer (figura 28). Como esperado, foi possível observar que o processo CVD modifica os tipos e distribuição das fases de ferro presentes no material. Parte das fases de ferro hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goethita ($\alpha\text{-FeOH}$) são transformadas em magnetita (Fe_3O_4). Além disso também foi possível observar a presença de carbeto de ferro no material. Essa é uma fase comumente encontrada em materiais carbonáceos produzidos a partir de suportes contendo fases de ferro.⁴⁷

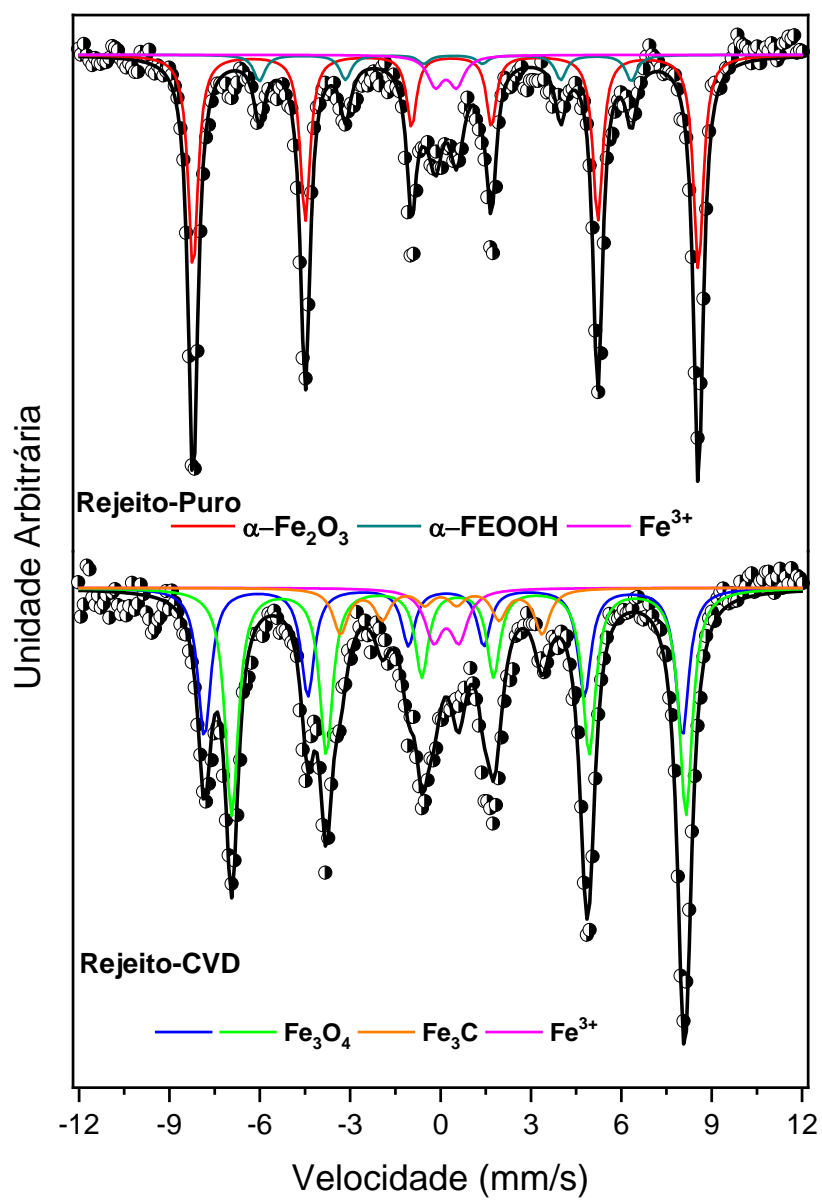


Figura 28 Resultado de espectroscopia Mössbauer dos materiais a base de rejeito

Tabela 10 Parâmetros hiperfinos de espectroscopia Mössbauer dos materiais da planta piloto

Amostra	Sítio	α (± 0.05) (mm s⁻¹)	ε (± 0.05) (mm s⁻¹)	B_{HF} (± 0.5) (T)	RA (± 1) (%)
Rejeito seco	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,19	51,6	75
	α -FeOOH	0,38	-0,25	38,7	13
	Fe ³⁺	0,27	0,70		12
Rejeito - CVD	Fe ₃ O ₄	0,23	0,09	49,1	32
	Fe ₃ O ₄	0,66	-0,03	46,5	48
	Fe ₃ C	0,14	0,02	20,7	11
	Fe ³⁺	0,29	0,84		9

δ = desvio isomérico para α -Fe; ε = deslocamento quadrupolar; B_{HF} = campo hiperfino; RA = área espectral relativa.

4.3.5 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise das curvas de termogravimetria do rejeito antes e após o processo CVD utilizando etanol 93% m/m mostram que a deposição de carbono é extremamente baixa. Mesmo com baixa deposição de carbono, os resultados experimentais são interessantes. Para as curvas do rejeito e do rejeito após o CVD com etanol comercial a diferença de massa em função da temperatura é pequena, como discutido anteriormente, isso é provavelmente presença de eventos de perda e ganho de massa concomitantes.

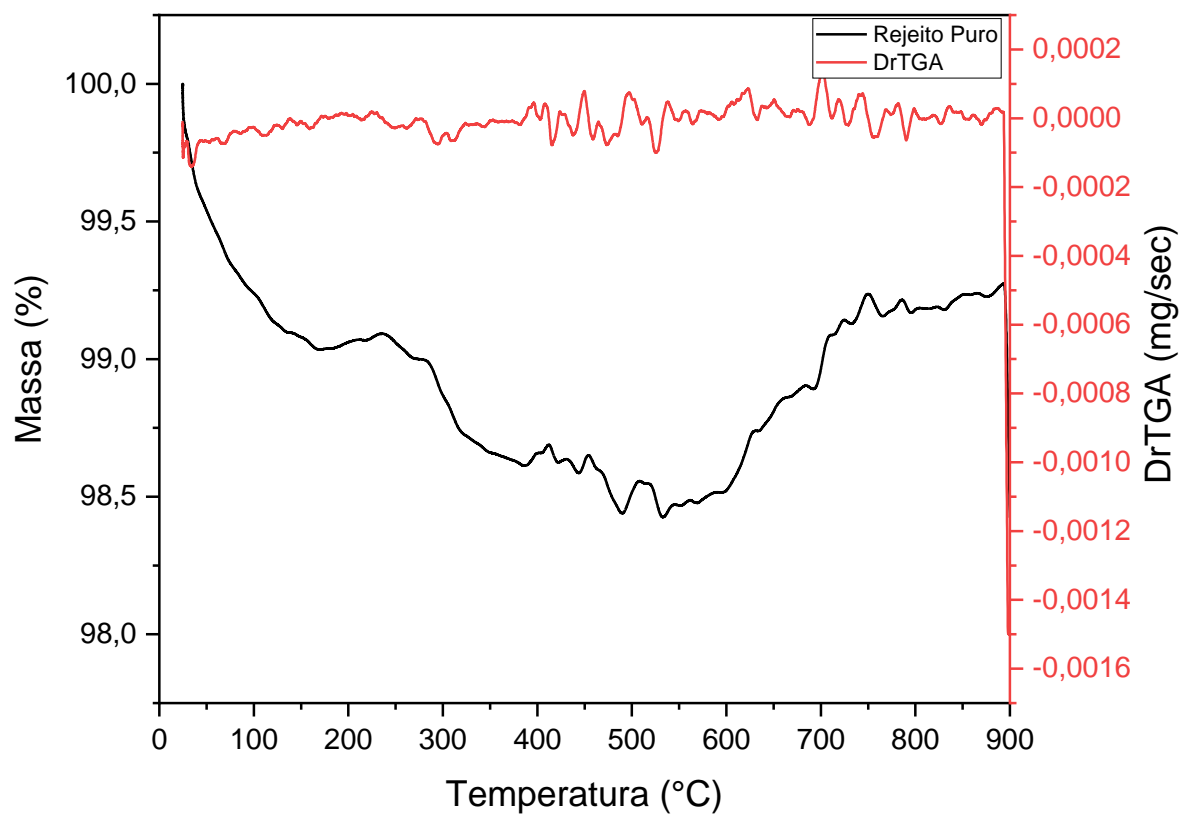


Figura 29 Curvas TG e DTG em ar para o material rejeito puro

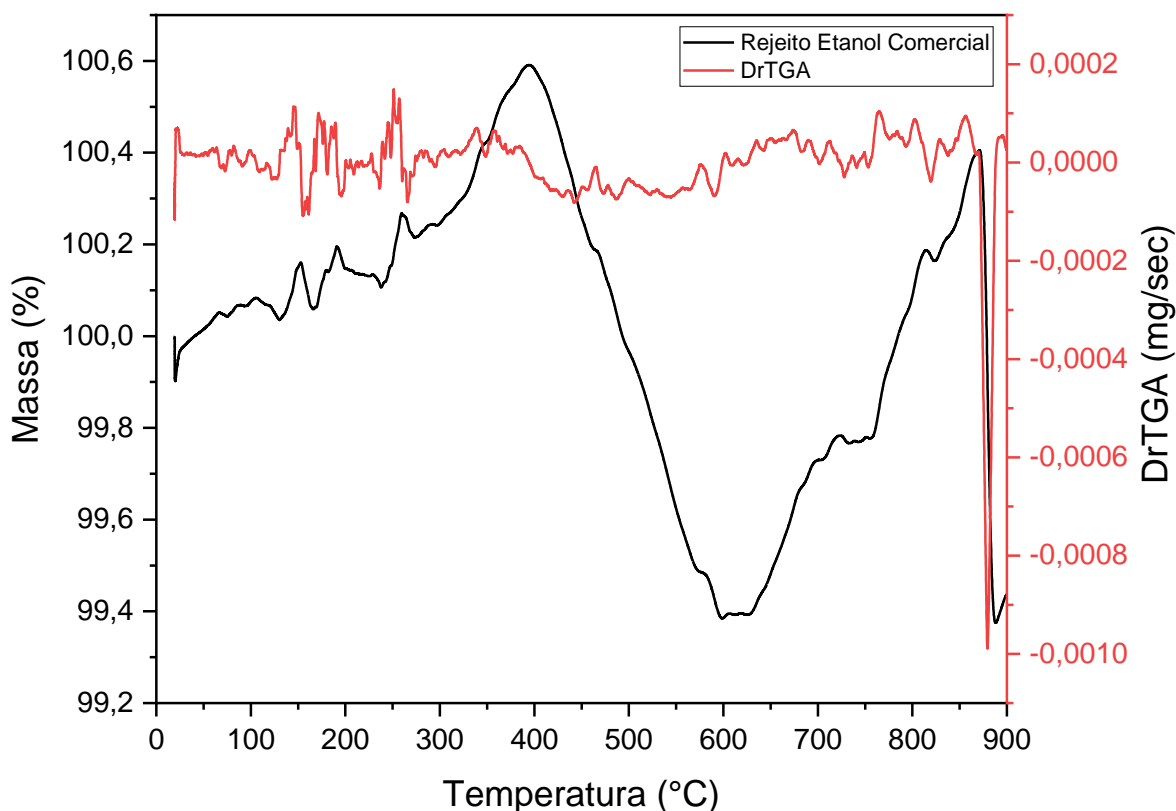


Figura 30 Curvas TG e DTG em ar para o material rejeito após o processo CVD com etanol comercial como fonte de carbono e 3h de tempo de reação

Levando a presença de água no etanol comercial em consideração, um teste foi realizado modificando a síntese e utilizando etanol PA no lugar do etanol comercial. Isso levou a um aumento significativo na deposição de carbono. A curva mostrada na Figura 31 é referente ao material sintetizado pelo processo CVD utilizando etanol-PA como fonte de carbono. É possível observar que ocorrem eventos de perda e ganho de massa, porém a perda de massa é bem mais relevante.

A utilização do etanol-PA diminui consideravelmente o efeito de oxidação causado pelo arraste de vapor de água para o tubo de reação.

A curva TG mostra um evento de perda de massa entre 383-670 °C, referente a uma perda de massa de aproximadamente 7%. (Figura 31) O evento de perda de massa ocorre em uma faixa de temperatura mais elevada, o que sugere estruturas de carbono mais organizadas. O fato de o evento de perda de massa ser alargado sugere que se tenha uma mistura de diferentes estruturas

morfológicas de carbono.⁴⁸⁻⁵⁰ É importante ressaltar que o objetivo aqui era apenas verificar a influência do uso do etanol comercial para a síntese, assim não foram realizados outros testes ou caracterizações deste material.

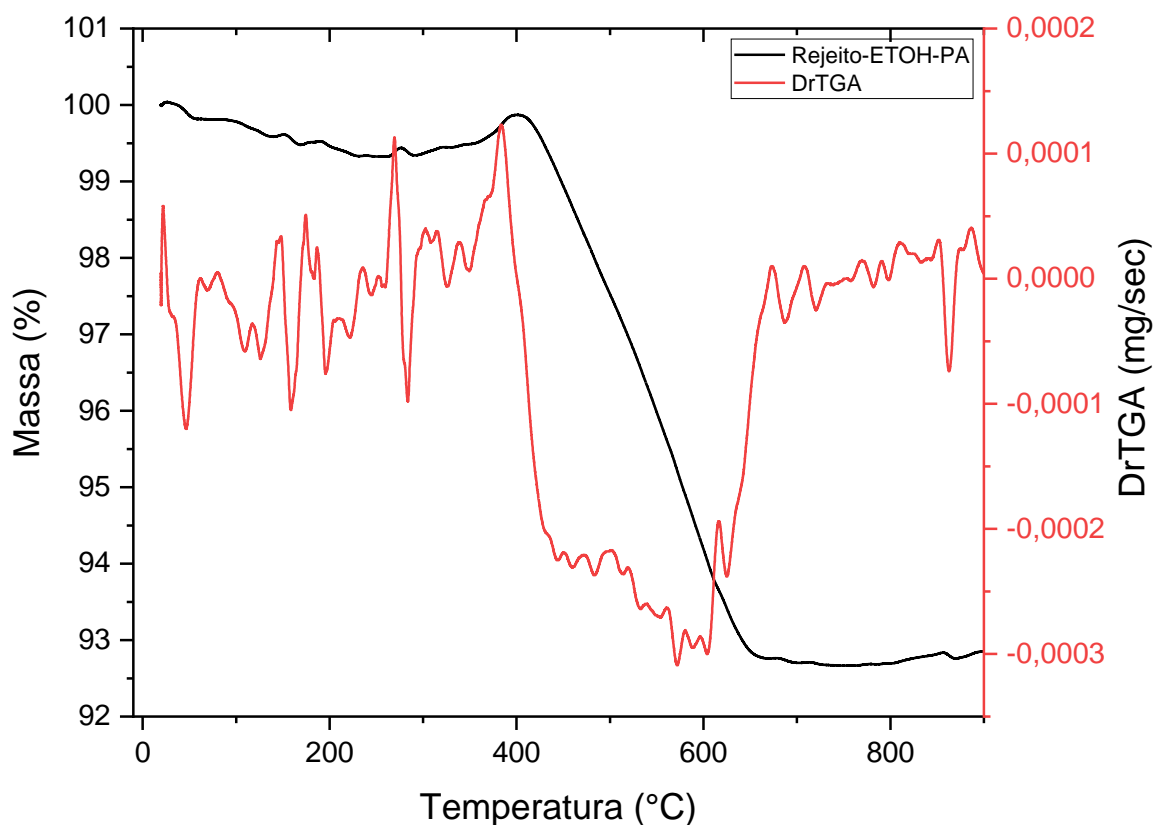


Figura 31 Curvas TG e DTG em ar para o material rejeito após processo CVD com etanol PA como fonte de carbono

4.3.6 Medida da área superficial e porosidade: Adsorção de N₂ (BET)

O resultado das análises de adsorção de N₂ da série de materiais sintetizados a partir do rejeito de mineração mostra um pequeno aumento no volume total de poros e na área do material. É importante ressaltar que a análise dos resultados abaixo deve ser feita de forma qualitativa, uma vez que o erro do equipamento não permite uma análise quantitativa para estas amostras especificamente.

A isoterma do rejeito de mineração após o processo CVD é do tipo II e apresenta histerese do tipo H3. A adição de carbono pelo processo CVD não alterou significativamente a área

superficial do rejeito, como mostrado na tabela 11. Uma análise quantitativa do valor de área superficial não pode ser feita devido às limitações do método BET em materiais com áreas baixas.^{11,40}

Embora o rejeito de ferro também seja não-poroso ou macroporoso, as estruturas de carbono formadas podem induzir a formação dos mesoporos de agregados como já discutido em relação aos materiais a base de sílica.⁵¹

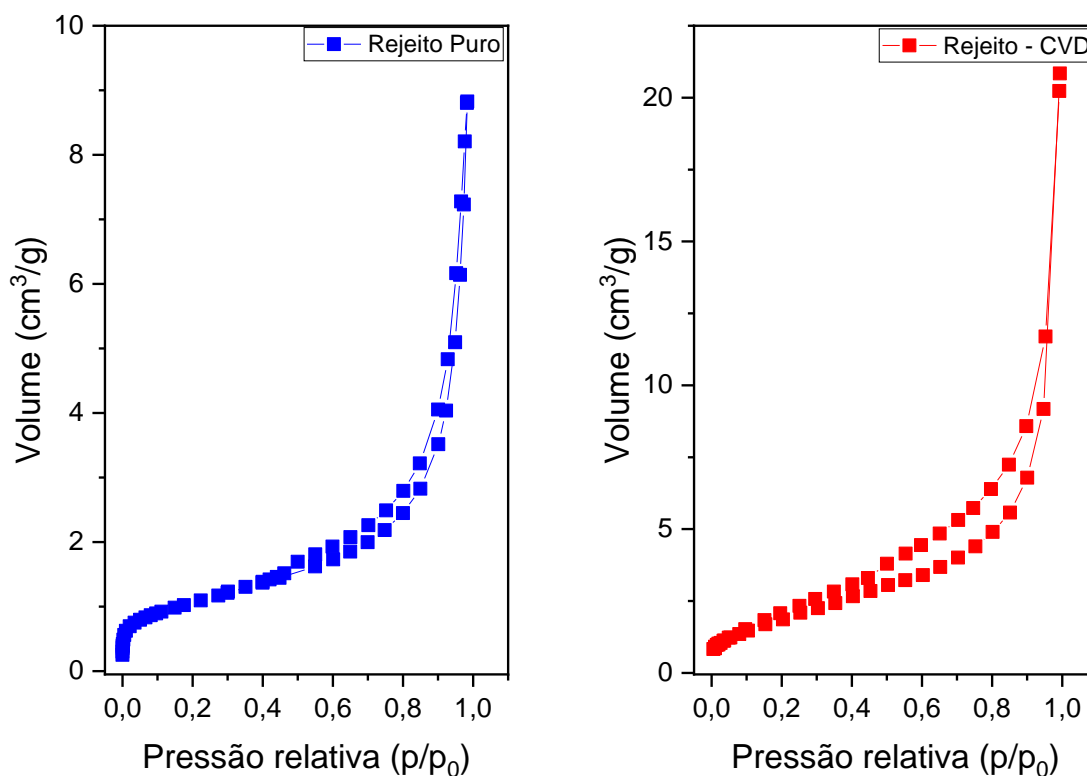


Figura 32 Isothermas de sorção de N_2 para os materiais rejeito puro e rejeito-CVD

Tabela 11 Resultado de área e volume total de poros do rejeito e rejeito-CVD

Material	Área (m ² /g)	Volume Total de poros (cm ³ /g) *
Rejeito-Puro	4	0,01
Rejeito-CVD	7	0,03

*Volumes de poro obtidos em $P/P_0 = 0,99$

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

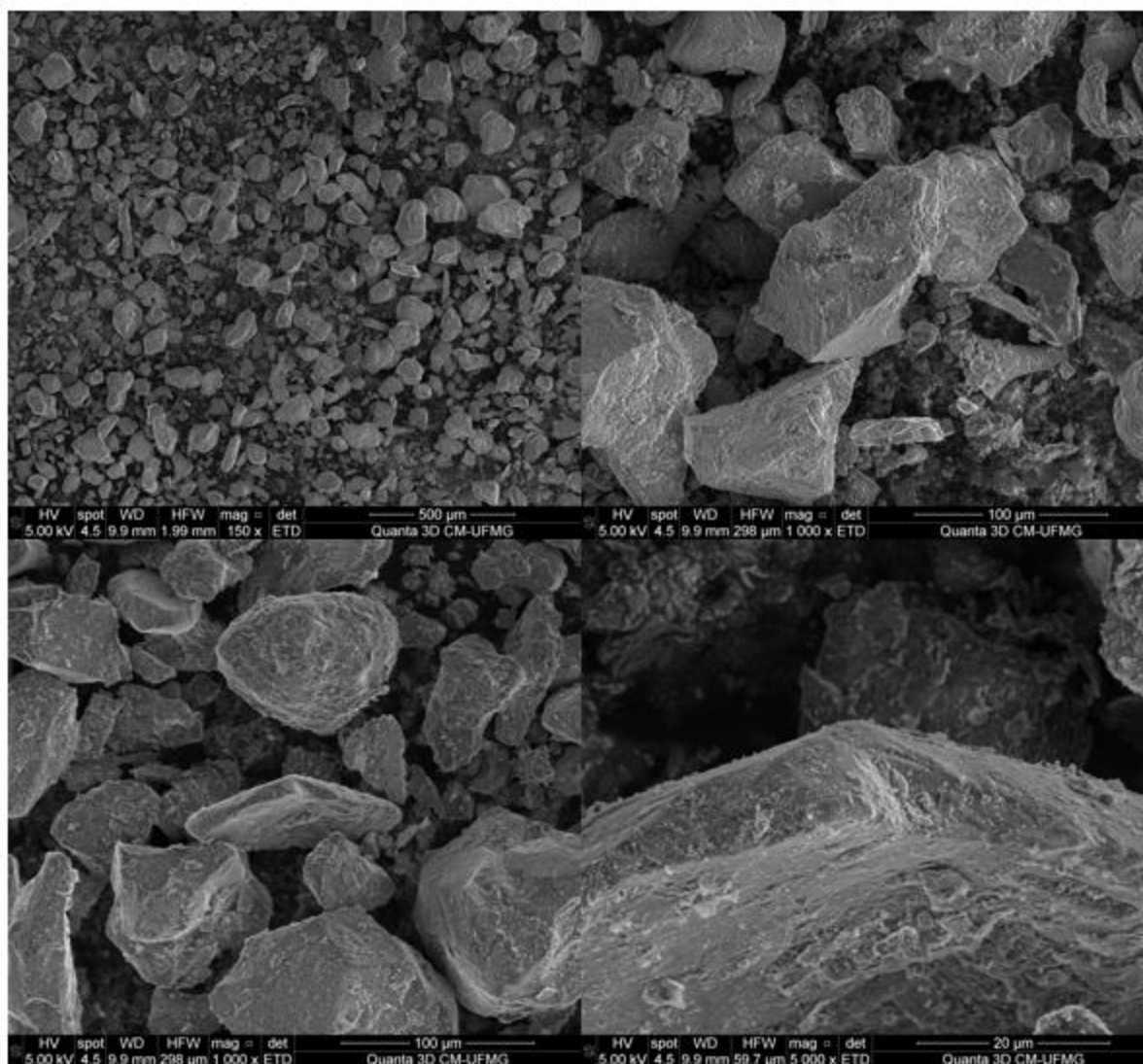


Figura 33 Imagem de MEV do rejeito puro

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas para termos um entendimento da morfologia das partículas do rejeito. Pelas imagens é possível perceber que o rejeito puro é bastante heterogêneo, com partículas de tamanhos variando entre 2 – 150 µm. Essa diferença no tamanho de partícula é extremamente relevante para a síntese CVD devido à influência na deposição de carbono.⁵²⁻⁵⁴

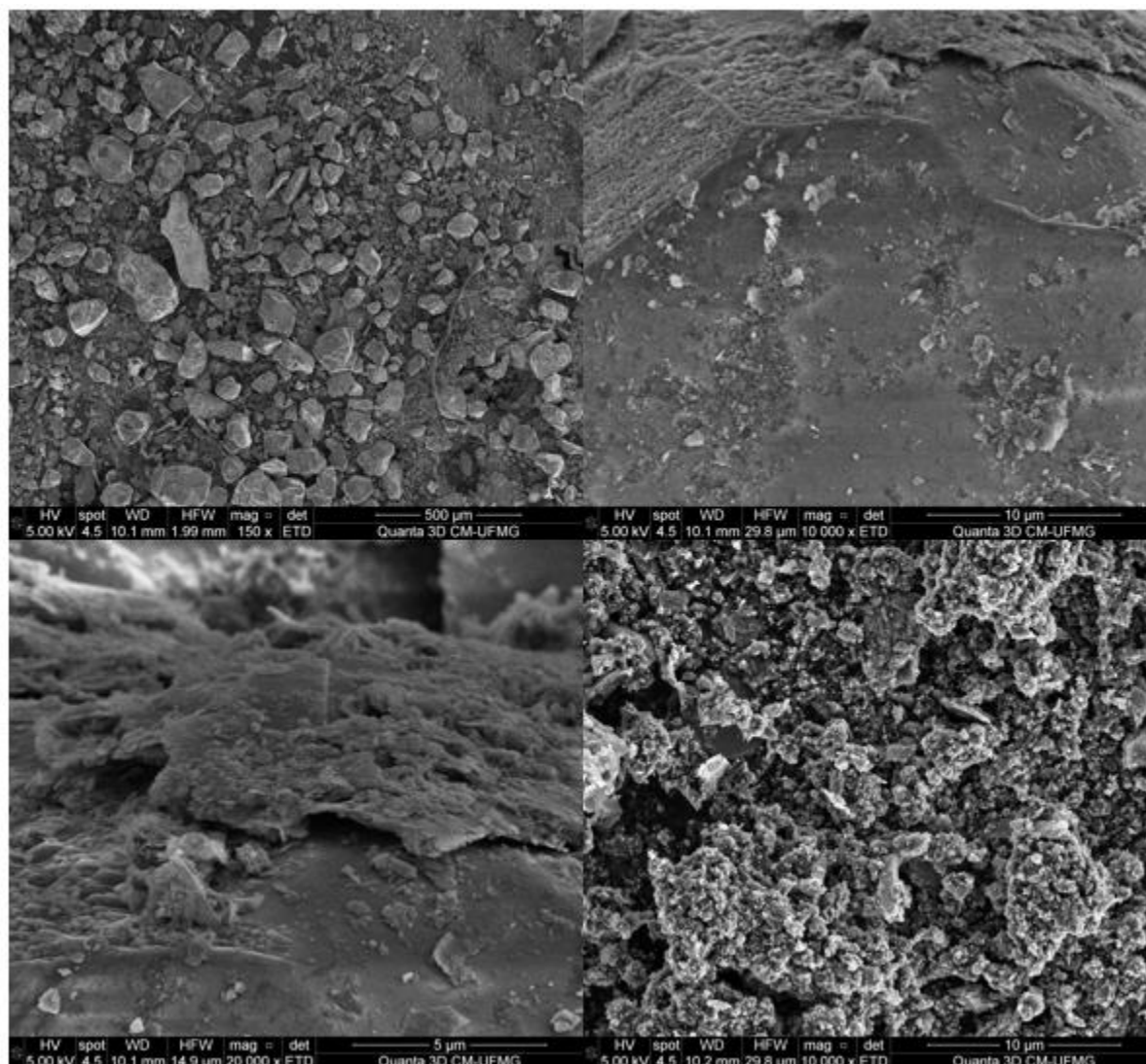


Figura 34 Imagem de MEV do Rejeito-CVD

As micrografias na Figura 34, do rejeito-CVD mostram que a deposição de carbono ocorreu majoritariamente entre as partículas ou em pequenos defeitos nas partículas maiores.

A seguir são apresentados resultados do teste de inicial de oxidação de sulfeto com o rejeito de mineração, Figura 35. O rejeito puro apresenta potencial para oxidação de enxofre, o que sugere que o ferro tenha participação no mecanismo de oxidação. O rejeito puro apresenta um resultado interessante, mas inferior ao material após o processo CVD e aos materiais de sílica.

O material Rejeito-CVD apresenta um melhor resultado em relação ao rejeito puro, o que mostra que a deposição de carbono tem influência na oxidação de espécies de enxofre. Uma possível explicação é a inserção de grupos funcionais oxigenados durante a deposição de carbono

sobre o rejeito.^{26,33,55}

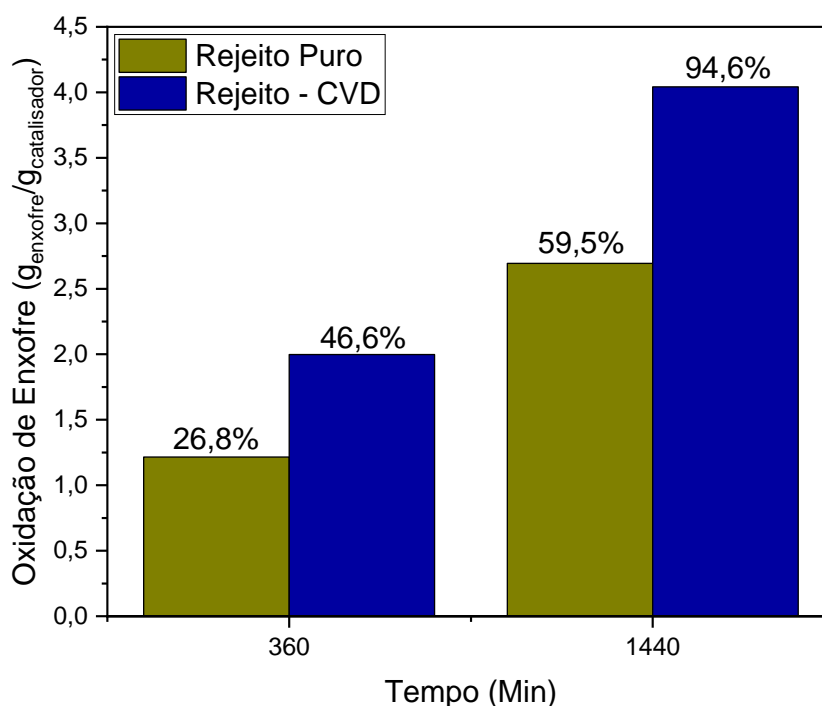


Figura 35 Resultado de oxidação de enxofre para materiais a base de rejeito de ferro em 6 e 24h. (n=1)

Os resultados mostram que o rejeito tem possibilidade de ser usado como catalisador na reação de oxidação de sulfeto. Comparando o resultado do material sintetizado a partir do rejeito com os materiais discutidos anteriormente é possível perceber que a velocidade de oxidação é menor. Mesmo com uma cinética inferior é possível que a aplicação do rejeito em escala industrial seja viável devido ao fato do custo de produção do material ser menor e ter um impacto ambiental relevante ao desenvolver uma aplicação que retira material de barragens.

4.4 Fase de escalonamento

A fase de escalonamento teve início com a necessidade de se desenvolver o forno que seria usado na planta piloto. O desenvolvimento teve como base as informações adquiridas na etapa de laboratório e a montagem inicial do forno tubular estático que foi utilizado. Para isso, o primeiro passo foi planejar as operações unitárias do processo como um todo e analisar o que de fato seria

factível em uma escala piloto.

O planejamento da planta piloto foi feito visando a utilização do rejeito de mineração como matéria prima. Isso se dá devido ao fato de que um sistema pensado para esta matéria prima é mais versátil, podendo ser adaptado caso problemas fossem encontrados na operação. Buscando um processo de síntese semi-contínua, foi estabelecido a marca de processamento de 15 kg/h de rejeito.

Para financiar a construção do forno, a tecnologia foi inscrita no programa de aceleração “Laboratório de Escalonamento – MIDAS”, chegando a fase de escalonamento onde recebeu um investimento de R\$ 50.000,00 (cinquenta mil reais)

4.4.1 Projeto do forno

Para a construção do forno, primeiro foi feito um esboço (desenho não técnico) de como a montagem deveria ser (Figura 36).

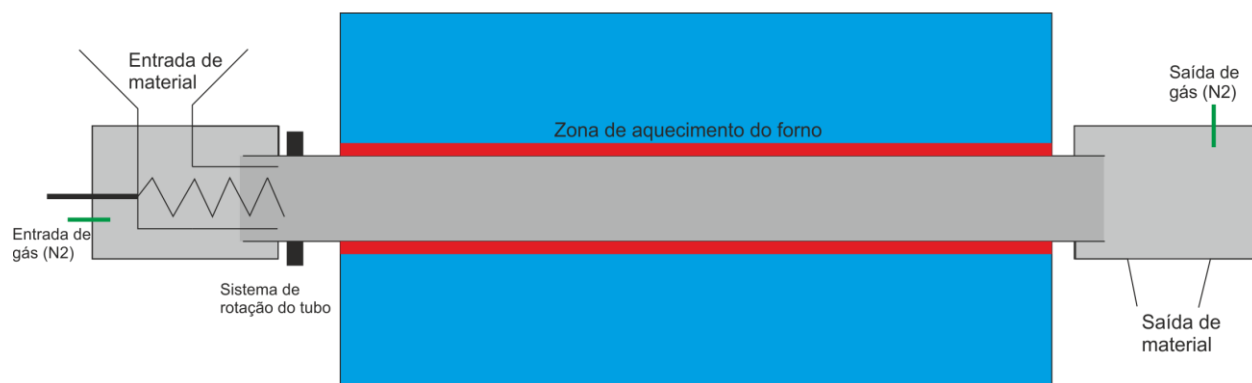


Figura 36 Esquema inicial para projeto do forno da planta piloto

A Figura 37 mostra o projeto final do forno. A construção de um forno rotativo com controle de atmosfera apresenta dificuldades consideráveis em relação a vedação. O fato de o forno estar sendo desenvolvido para uma aplicação específica e com dimensões específicas também limita a utilização de dispositivos comerciais. Toda a parte de vedação foi então desenvolvida para este projeto. Pensando no processo semi-contínuo foi desenvolvido um sistema de inclinação para o forno.

A combinação da rotação do reator ao redor do seu eixo longitudinal e a inclinação com base na saída do material possibilitam o controle do escoamento do material. Assim sendo possível

controlar o tempo de residência do material na zona quente.

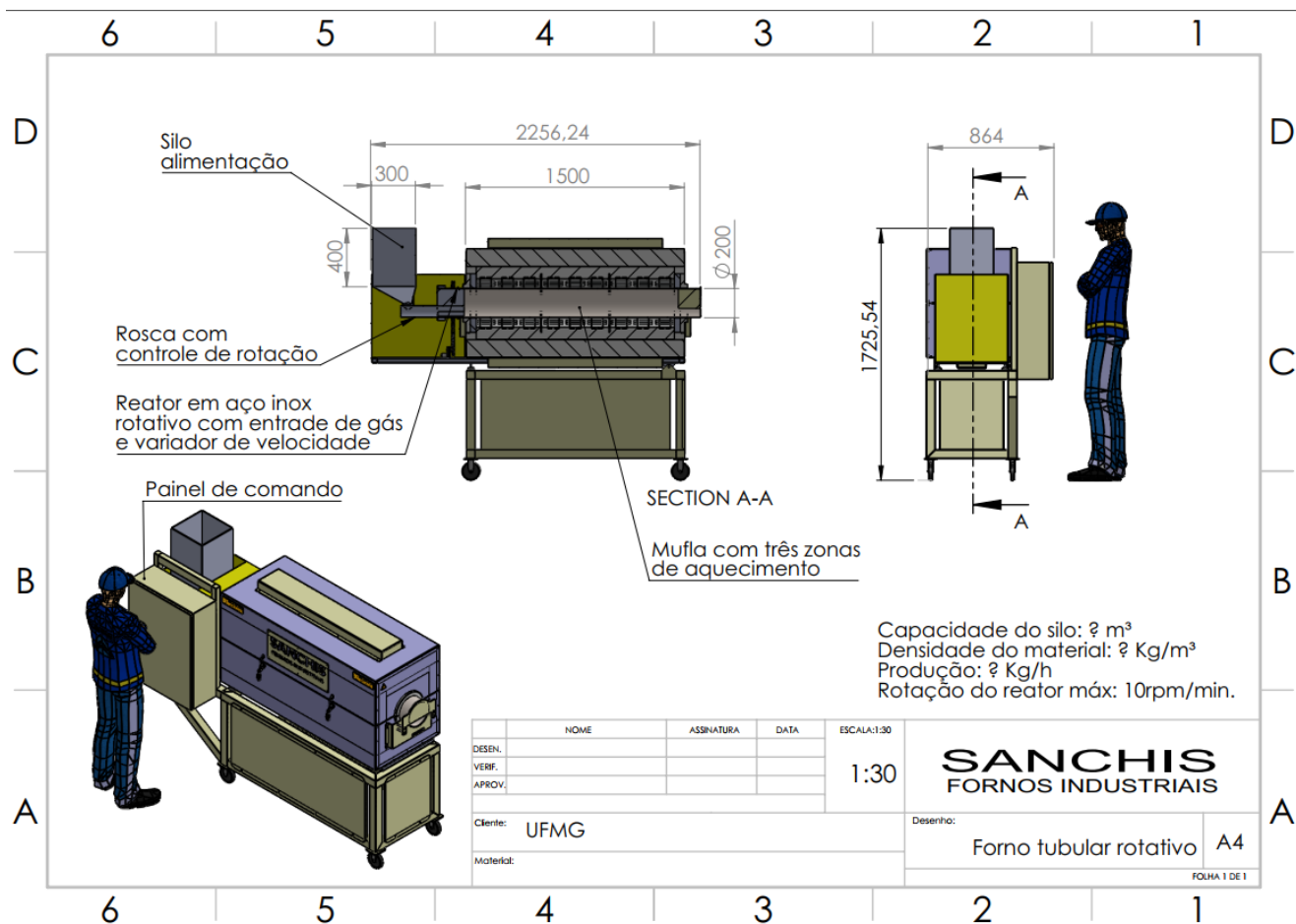


Figura 37 Projeto do forno feito pela empresa Sanchis com base no protótipo

4.4.2 Forno Finalizado

Após todas as modificações o projeto foi executado pela empresa e entregue para a UFMG. A Figura 38 mostra o forno instalado na planta piloto. As especificações finais são descritas abaixo, é também mostrada uma foto do forno.

- Forno horizontal tubular com três zonas de temperatura, com temperatura máxima de 1000°C.
- Reator rotativo com controle de velocidade e inclinação.
- Reator em aço inox 310 – Ø200 x 1900mm com tampões.

- Alimentador com rosca e controle de velocidade.
- Caixa para isolar material na saída.



Figura 38 Foto do forno finalizado e instalado na planta piloto

4.4.3 Operação do forno

4.4.3.1 Testes iniciais

Para dar início a síntese dos materiais o primeiro passo foi fazer um teste inicial das funções do forno. Para isso, o forno foi ligado sem adição de gases ou materiais. Foi programado para aquecimento até 900 °C e essa temperatura foi mantida por uma hora. O alimentador e rotação do reator ficaram ligados durante todo o tempo.

A segunda etapa foi verificar a alimentação do material. O forno conta com um silo capaz de armazenar uma quantidade relevante de material para a operação do forno. Utilizando o rejeito de ferro de Rio Doce o teste foi realizado com o forno sendo inclinado levemente. Em seguida foram ligadas a alimentação e a rotação do reator, sem ligar o aquecimento. A alimentação ocorre com o material sendo depositado por gravidade em uma rosca sem fim que direciona o material

até a entrada do reator, de onde ele escoava com base na inclinação do reator. Como o rejeito estava úmido, eram formados agregados dentro do silo de alimentação que não chegavam a se depositar sobre a rosca sem fim. Devido à quantidade de rejeito a ser seca em temperatura ambiente não era uma opção viável para o tempo disponível. Assim o rejeito foi seco no próprio forno.

O forno foi regulado para a temperatura de 100°C e com a ajuda de uma barra de ferro o rejeito foi sendo introduzido no reator. Com a inclinação o rejeito passava pelo reator, sendo seco e recolhido no silo de saída. Após ser seco, o teste de alimentação foi repetido e não houve qualquer retenção de material no silo. Com estes testes o forno sendo feito e as correções sendo realizadas, o trabalho pode prosseguir para a etapa de síntese.

4.4.3.2 Síntese dos materiais

A síntese dos materiais foi feita de acordo com um plano de aumento de escala, utilizando inicialmente 500 g de rejeito nos testes de definição das condições de síntese. Outros parâmetros investigados na sequência foram a inclinação e tempo de residência. Assim as primeiras sínteses foram feitas com o forno na horizontal e apenas a rotação do reator ativa. Antes da síntese o rejeito, já seco, foi peneirado em uma peneira simples para a retirada de pedras e gravetos. O primeiro lote de material foi sintetizado com o forno configurado para a temperatura de 600°C, com 500 g de rejeito e adição de vapor de etanol comercial (93%) arrastado por N₂. O fluxo de nitrogênio foi regulado para 2 L min⁻¹ e fluiu durante todo o aquecimento para garantir que dentro do reator existisse a menor quantidade de oxigênio possível. A reação foi mantida por 1 hora na temperatura final por uma hora. Após o aquecimento ter sido desligado o fluxo de nitrogênio foi mantido para que não ocorresse a entrada de oxigênio no reator. Quando a temperatura estava abaixo de 300°C o forno foi inclinado para que o material escorresse para o silo de armazenamento. O material foi recolhido e nomeado Lote 1.

Foi feita uma avaliação visual do material, observando a homogeneidade e coloração. Foi percebido que o material final teve deposição parcial de carbono, uma fração relevante do rejeito não reagiu o que levou a alterações no processo de síntese. A primeira alteração feita foi o aumento do tempo na temperatura final, de uma para três horas. A síntese foi feita e o material denominado Lote 2. Esse material teve uma fração maior do rejeito reagindo, mas ainda havia uma fração

relevante sem deposição de carbono.

Foram então feitas mais mudanças na síntese. A temperatura final foi elevada para 650°C e a adição de etanol, fonte de carbono, por arraste com nitrogênio foi descartada. O etanol foi adicionado por meio de uma bomba peristáltica dentro do reator. Foi realizada então a síntese do Lote 3, material que formou mais carbono.

A homogeneidade do material final é um problema possivelmente relacionado ao próprio rejeito. É característico do rejeito a diferença no tamanho de partícula e essa diferença compromete a deposição de carbono. Foi percebido que a fração mais fina do rejeito tem maior deposição de carbono que a fração mais grossa.

Foram feitos mais ajustes na síntese, no fluxo de N₂, fluxo de etanol pela bomba peristáltica e a mudança que rendeu melhor resultado foi a utilização de etanol PA. A decisão pela utilização do etanol PA elimina a adição vapor de água no reator. Na temperatura de síntese o vapor água pode oxidar o carbono depositado, levando a um resultado não desejado. A condição final de síntese é descrita na seção 4.5.

4.5. Resultados dos catalisadores obtidos em Escala Piloto (Escalab)

Os materiais discutidos a seguir foram nomeados como Rejeito Piloto, sendo o material sintetizado a partir do rejeito de mineração já na planta piloto. O segundo material foi nomeado SPBM25%Fe – Piloto, sendo este o material sintetizado a partir da Sílica Precipitada Brasil Minas (SPBM), seguido da porcentagem de ferro adicionado através da impregnação com cloreto de ferro (III).

4.5.1 Resultado de oxidação de enxofre

Na etapa de escalonamento foram sintetizados materiais no Escalab utilizando o forno descrito no tópico 4.4. As sínteses foram feitas com uma alteração no processo CVD. Ocorreu a adição direta de Etanol PA dentro do forno com o uso de uma bomba peristáltica com fluxo de aproximadamente 3 mL min⁻¹, totalizando 600 mL de etanol. A síntese ocorreu com fluxo de nitrogênio (2 L min⁻¹) a 650°C por 3 horas. (Figuras 39,40) A condição de síntese descrita acima foi fruto de um conjunto de mais de 10 reações de otimização.

Com o forno da planta piloto foram sintetizados dois materiais para estudo mais detalhado: SPBM25%Fe-Piloto, onde a sílica precipitada impregnada mecanicamente com FeCl₃ foi usada

como suporte e o material denominado Rejeito Piloto, onde o rejeito da mineração de ferro foi submetido ao processo CVD modificado.

A Figura mostra a montagem final na planta piloto para a síntese dos materiais citados na tabela 12. A Figura 40 mostra o material Rejeito Piloto produzido.

Tabela 12 Materiais a base de rejeito

Material
Rejeito Piloto
SPBM 25% Fe - Piloto



Figura 39 1-Bomba peristáltica; 2-Cilindro de N₂; 3-Entrada de gás; 4-Entrada de material; 5-Reator; 6-Armazenamento

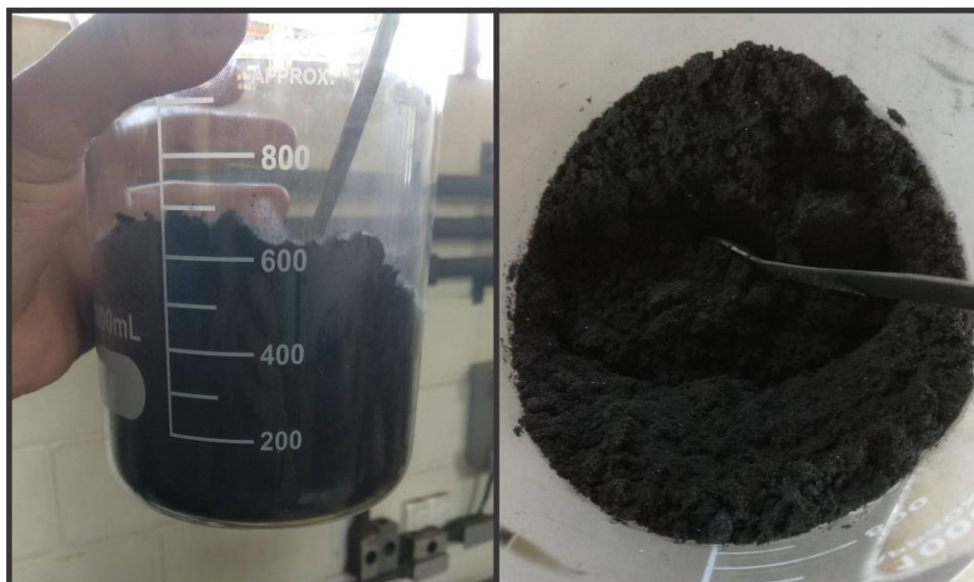


Figura 40 Material Rejeito Piloto sintetizado no forno da planta piloto

O resultado obtido com os materiais é bastante interessante. Mesmo com o material base sendo bem diferente temos um resultado de oxidação em 24h virtualmente igual, chegando a 85% de oxidação do enxofre em solução. O que representa uma oxidação de aproximadamente 3,5g de enxofre por grama de catalisador. Ao analisar-se a Figura 41, onde é destacada a curva entre 0-60 min é possível ver que o material sintetizado a partir da sílica precipitada tem uma cinética mais rápida. Isso pode ser relacionado ao tamanho de partícula no material.

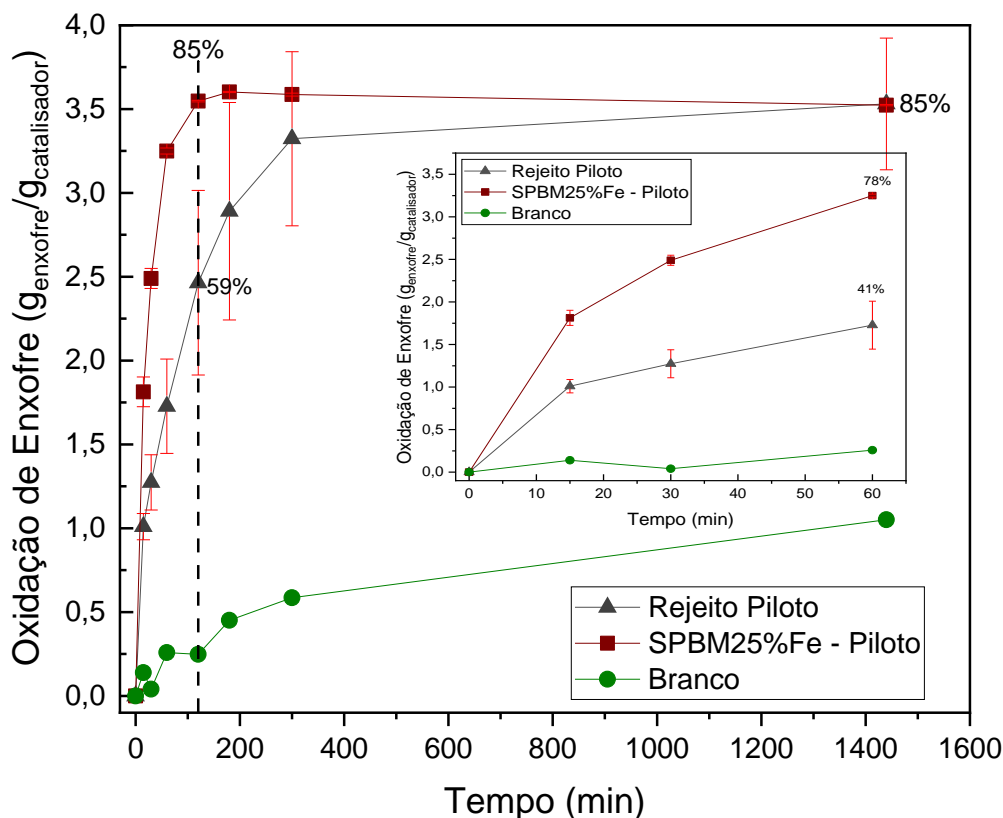


Figura 41 Resultado de oxidação de enxofre dos materiais sintetizados na planta piloto. Rejeito Piloto a base de rejeito e SPBM25%Fe-Piloto a base de sílica. O gráfico interno mostra a curva de oxidação na primeira hora de reação.

Também foi realizado o teste de reuso dos materiais. Os resultados mostrados na Figura 42 revelam o comportamento dos materiais sintetizados em escala piloto ao serem colocados em contato com a solução contendo enxofre por mais de uma vez. O material SPBM25%Fe-Piloto estabiliza após 2 h de reação, sendo assim o reuso teve tempo de contato de 2 h. Já o material Rejeito Piloto estabiliza em 300 min, assim o teste de reuso foi feito com tempo de contato de 5h.

Após cada ciclo de reação, os tubos foram centrifugados e lavados como descrito na metodologia (3.1.4). Foi possível observar que os materiais perdem eficiência em relação ao primeiro contato e estabilizam nos 3 ciclos seguintes. Considerando a reação inicial e os três ciclos de reuso os materiais Rejeito Piloto e SPBM25%Fe-Piloto chegam a uma oxidação de 8,8 e 9,7 gramas de enxofre por grama de catalisador.

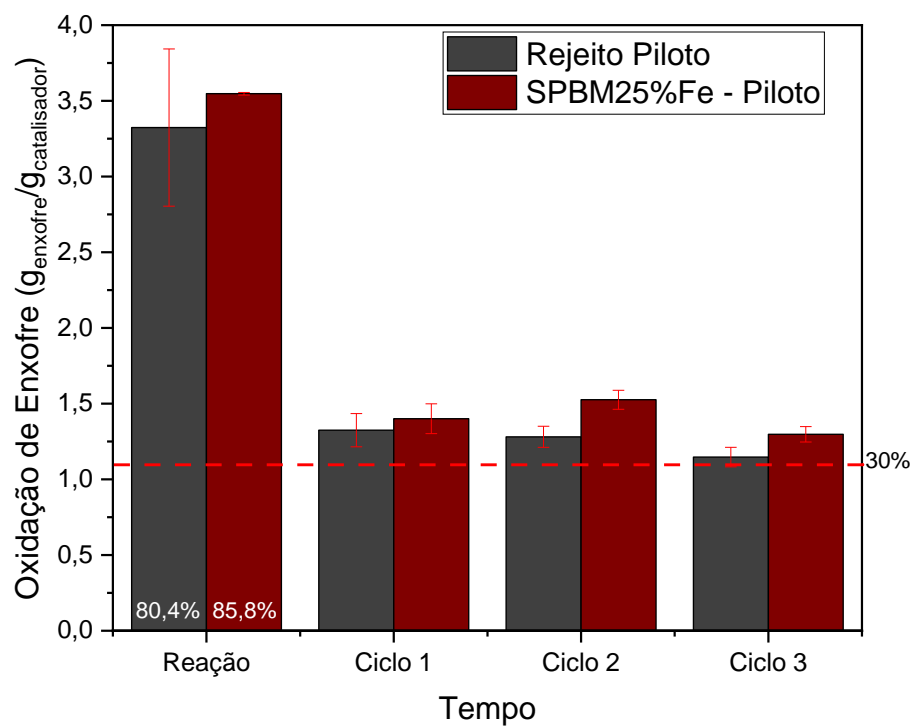


Figura 42 Resultado de oxidação de enxofre do teste de reuso dos materiais a base de rejeito

4.5.2 Caracterizações

4.5.3 Análise termogravimétrica (TG)

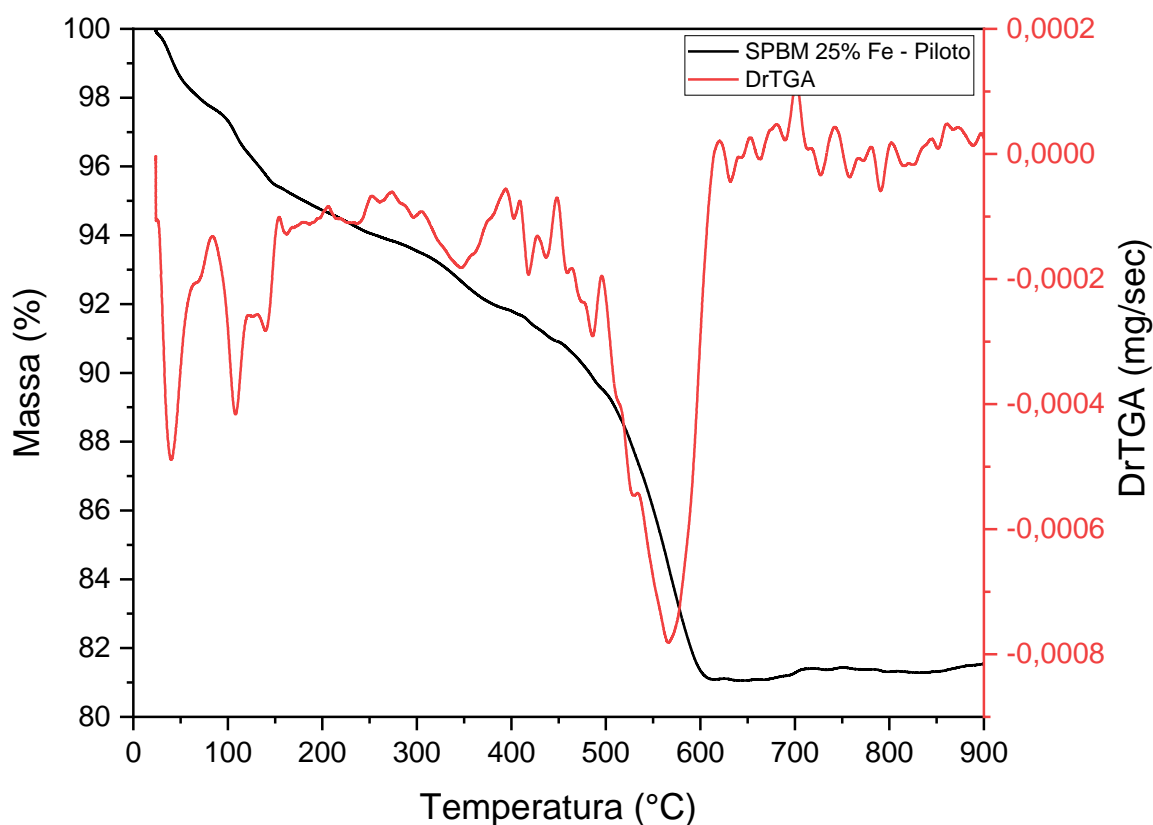


Figura 43 Curvas TG e DTG em ar para o material SPBM 25% Fe-Piloto

O material SBPM25%Fe-Piloto apresentou um evento de perda de massa na curva DrTGA entre 495-610 °C. Um evento em uma região de mais alta temperatura em relação ao material SPBM25Fe sintetizado em laboratório. Isto indica a presença de formação de estruturas de carbono mais organizadas. A perda de massa foi um pouco maior que 8%. Esse resultado é justificável com o aumento de escala pois como os resultados utilizando etanol comercial não foram satisfatórios, esta síntese foi feita com etanol PA.

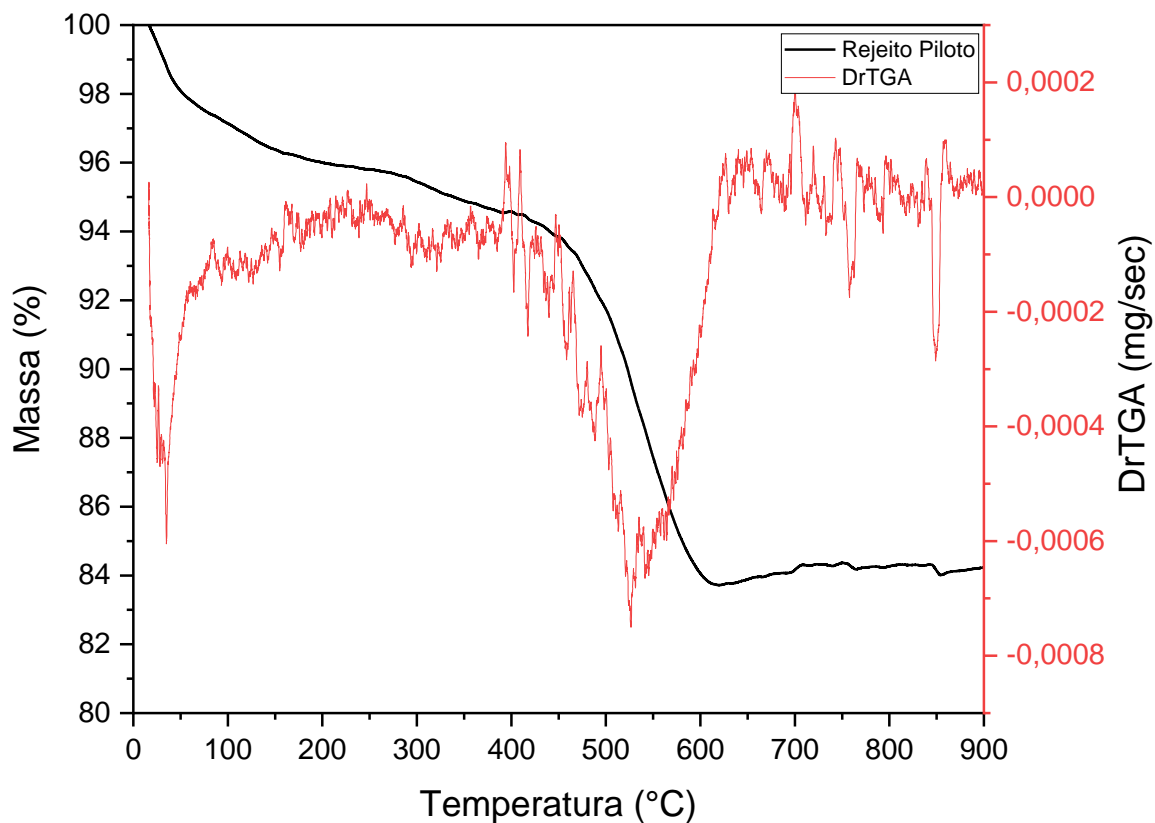


Figura 44 Curvas TG e DTG em ar para o material Rejeito Piloto

O material Rejeito Piloto apresentou um evento de perda de massa na curva DrTGA entre 445-630°C. Um evento praticamente na mesma região porém um pouco mais alargado, o que indica a presença estruturas de carbono mais organizadas e não homogêneas.^{48,49} A perda de massa foi um pouco maior 10%.

4.5.4 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar foi realizada por ser mais precisa para a determinação da quantidade de carbono na amostra, devido a sobreposição de eventos já discutida na sessão 4.2.7. A seguir são apresentados os resultados dos teores de carbono obtidos por análise elementar e por análise

termogravimétrica para os materiais obtidos na fase piloto (Tabela 13).

O teor de carbono do material de rejeito é maior que o mostrado pela análise termogravimétrica, como discutido na sessão 4.2.7 isto provavelmente ocorre devido a sobreposição de eventos de ganho e perda de massa. Já o material SPBM25%Fe-Piloto apresenta virtualmente o mesmo resultado.

Tabela 13 Resultado de análise elementar (CHN) e análise térmica (TG)

Nome	C [%]	H [%]	N [%]	%C[TG]
Rejeito Piloto	9,64	0,06	0,28	8,46
SPBM25%Fe-Piloto	10,15	0,04	0,74	10,19

4.5.5 Espectroscopia Raman

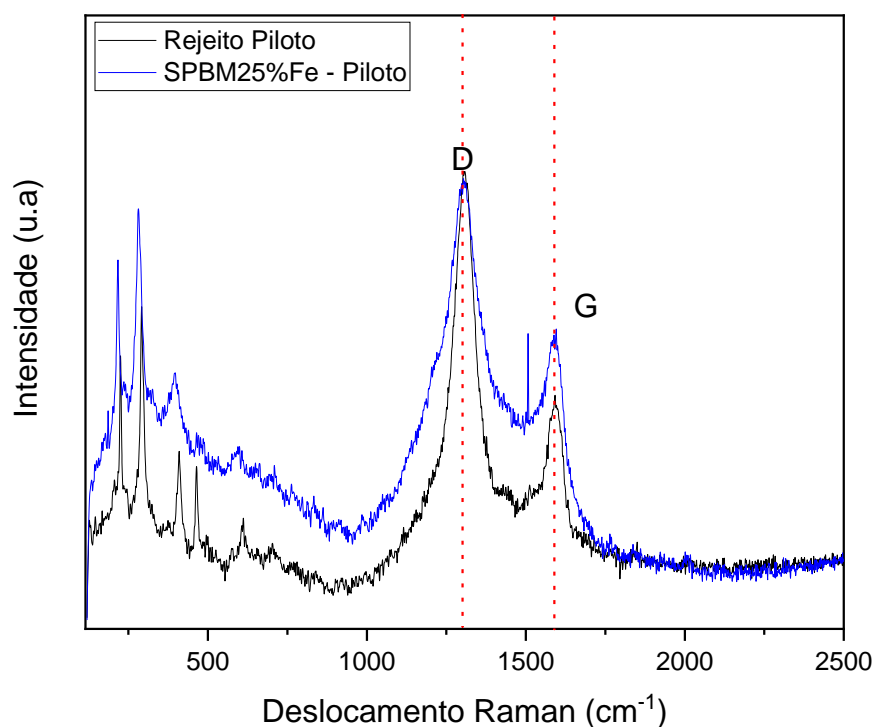


Figura 45 Espectroscopia Raman dos materiais SPBM 25%Fe e Rejeito Piloto

Nos espectros Raman mostrados na Figura 45 para os materiais Rejeito Piloto e SPBM25%Fe - Piloto, é possível observar bandas na região de 200-700 cm^{-1} referentes a Fe_2O_3 e

Fe_3O_4 .^{56,57} É possível perceber a presença das bandas D e G referentes ao carbono. A intensidade da banda D ser maior em relação a banda G, como já discutido, sugere que o material tem defeitos o que auxilia no mecanismo de oxidação.

O espectro referente ao material sintetizado a partir do rejeito mostra bandas mais intensas e definidas referentes as espécies Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Aqui é possível também perceber a influência da heterogeneidade do rejeito, com a banda D sendo bem intensa que a banda G. Na tabela 14, abaixo é mostrada a razão I_D/I_G . É possível perceber que o material Rejeito Piloto aparenta ter mais defeitos que o material SPBM25%Fe – Piloto por conta do aumento da razão I_D/I_G .

Tabela 14 Resultado da análise de intensidade relativa das bandas D e G dos materiais a base de rejeito

SPBM25%Fe-Piloto			
	Deslocamento Raman (cm^{-1})	Intensidade	Razão I_D/I_G
Banda D	1304	114	1,46
Banda G	1592	78	
Rejeito Piloto			
Banda D	1306	109	1,76
Banda G	1591	62	

4.5.6 Medida da área superficial e porosidade: Adsorção de N₂ (BET)

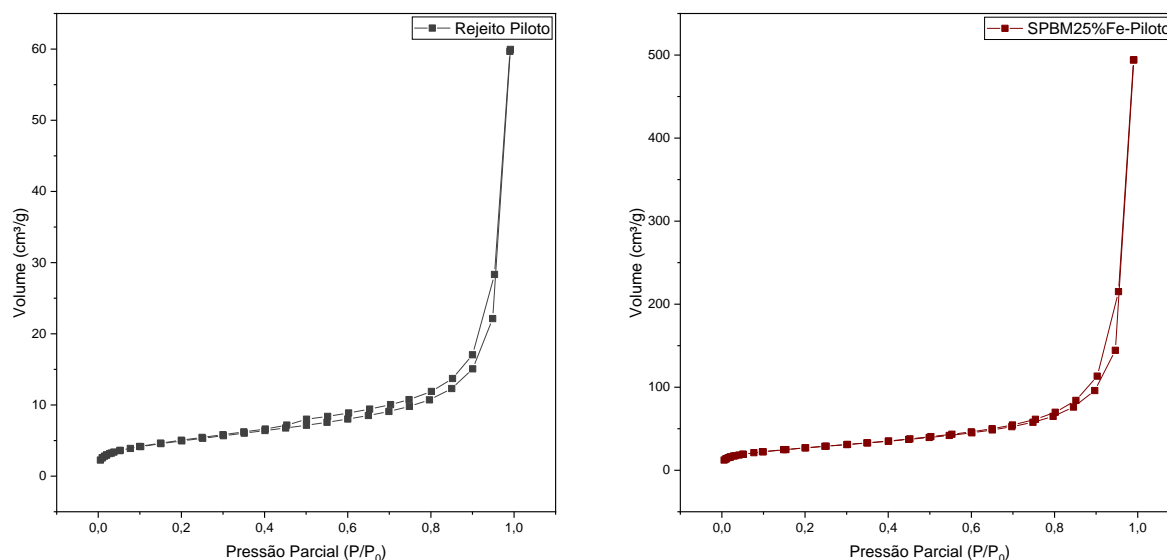


Figura 46 Isothermas de sorção de N₂ para os materiais base de rejeito

Tabela 15 Resultado de área superficial e volume total de poros dos materiais a base de rejeito

Material	Área (m ² /g)
Rejeito-CVD	7
Rejeito Piloto	18
SPBM25Fe	60
SPBM25Fe-Piloto	97

A análise das isothermas de adsorção mostradas na Figura 46 mostra que para os dois materiais temos isothermas do tipo II com histerese do tipo H3, características de materiais com a presença de mesoporos de agregado.^{40,51}

É possível perceber pelos dados mostrados na tabela 15 que a área superficial dos materiais sintetizados na planta piloto aumenta em relação aos materiais sintetizados em laboratório.

Isso pode indicar que mais sítios ativos estão disponíveis para a participarem do mecanismo

de oxidação, assim o material tem a eficiência interessante encontrada.

4.5.7 Espectroscopia Mössbauer

Foi realizada a análise de espectroscopia Mössbauer para entender as fases de ferro presentes nos materiais após o processo CVD. Os parâmetros hiperfinos são mostrados na Tabela 16 e o espectro apresentado na Figura 47.

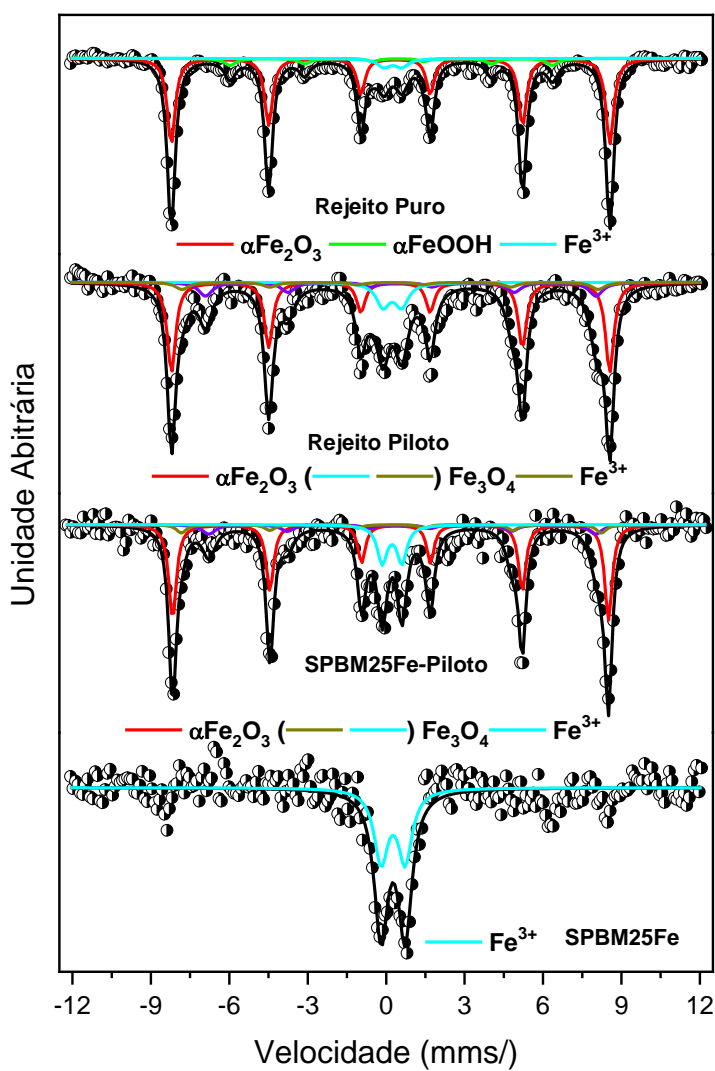


Figura 47 Resultado de espectroscopia Mössbauer dos materiais a base de rejeito

A análise dos dados mostra que o material Rejeito Piloto apresenta um sexteto de campo magnético de 51,7 T, atribuído a fase de hematita (α -Fe₂O₃) e bem semelhante ao rejeito puro. O processo CVD dá origem a fase magnetita.

O espectro do material SPBM25%Fe-Piloto apresenta um sexteto de campo magnético de 51,6 T, atribuído a fase de hematita (α -Fe₂O₃) e, como no material Rejeito Piloto, dois ambientes químicos relacionados à fase de magnetita (Fe₃O₄) de campo magnético 45,8 e 49,7 T respectivamente. Os dois materiais apresentam um duplete no espectro, que é atribuído a presença de uma fase de Fe³⁺. A presença desta fase de Fe³⁺ é atribuída a dois eventos já discutidos na sessão 4.2.6.^{41,44,46}

Tabela 16 Parâmetros hiperfinos de espectroscopia Mössbauer dos materiais a base de rejeito

Amostra	Sítio	α (± 0.05) (mm s⁻¹)	ε (± 0.05) (mm s⁻¹)	B_{HF} (± 0.5) (T)	RA (± 1) (%)
Rejeito-Puro	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,19	51,6	78
	α -FeOOH	0,38	-0,26	37,7	12
	Fe ³⁺	0,35	0,68	-	10
Rejeito Piloto	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,19	51,7	52
	Fe ₃ O ₄	0,65	-0,02	46,2	20
		0,25	0,0	49,4	10
	Fe ³⁺	0,33	0,71	-	18
SBM25%Fe	Fe ³⁺	0,36	0,91		100
SPBM 25% Fe – Piloto	α -Fe ₂ O ₃	0,37	-0,21	51,6	66
	Fe ₃ O ₄	0,66	-0,07	45,8	17

		0,29	0,0	49,7	9
	Fe ³⁺	0,33	0,71	-	18

δ = desvio isomérico para α -Fe; ϵ = deslocamento quadrupolar; B_{HF} = campo hiperfino; RA = área espectral relativa.

4.5.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Abaixo são mostrados os resultados da microscopia de transmissão. Para o material Rejeito Piloto é possível perceber que a amostra não é homogênea, existindo tanto aglomerados de carbono e partículas de ferro quanto nano estruturas de carbono. A análise mais detalhada revela a presença de nanotubos de carbono de parede múltipla como mostrado nas micrografias contidas na Figura 48.

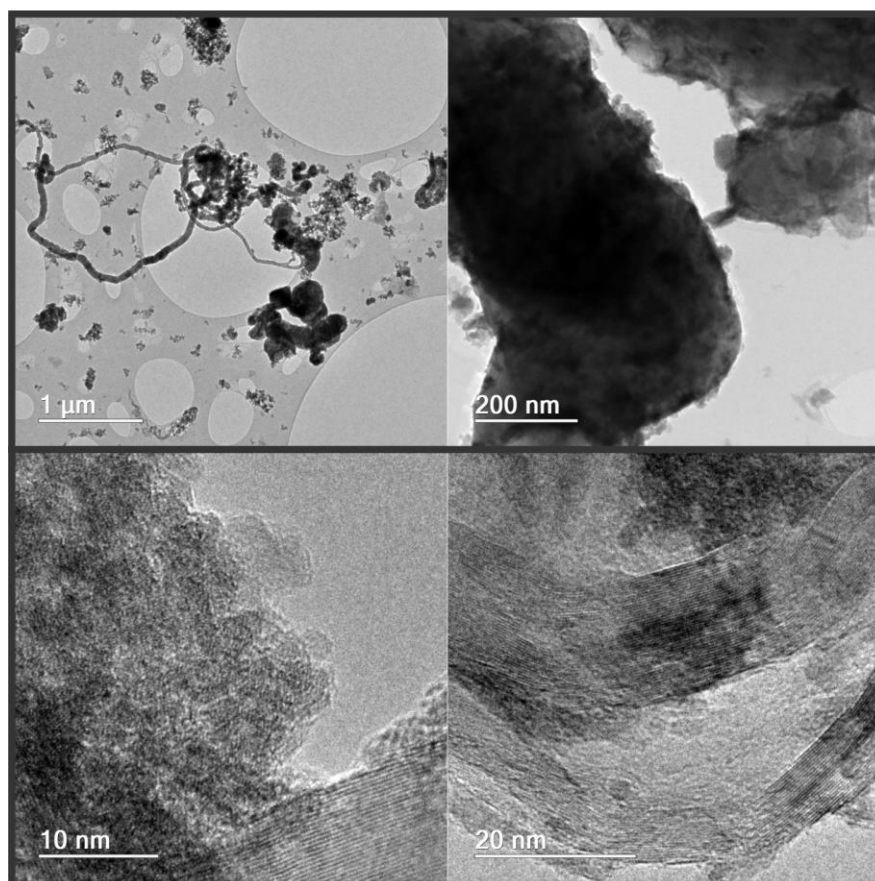


Figura 48 Imagem de MET do material Rejeito Piloto

Os nanotubos encontrados são do tipo bamboo-like. Embora o mecanismo de formação destas estruturas não seja completamente elucidado, é consenso na literatura que o tamanho de partícula e tipo de catalisador tem grande influência na morfologia do material formado.^{58,59}

É também discutido que os catalisadores a base de ferro produzem uma maior quantidade de materiais carbonáceos como nanotubos e nanofibras, porém com qualidade inferior a outros metais de transição como níquel e cobalto.⁶⁰

A análise do material sintetizado a partir da sílica precipitada mostra também a formação de aglomerados e a não homogeneidade do material. Nessa análise não foram encontrados nanotubos, apenas a formação de fibras de carbono sem diâmetro interno e algumas formações de grafite como mostrado nas micrografias contidas na Figura 49.

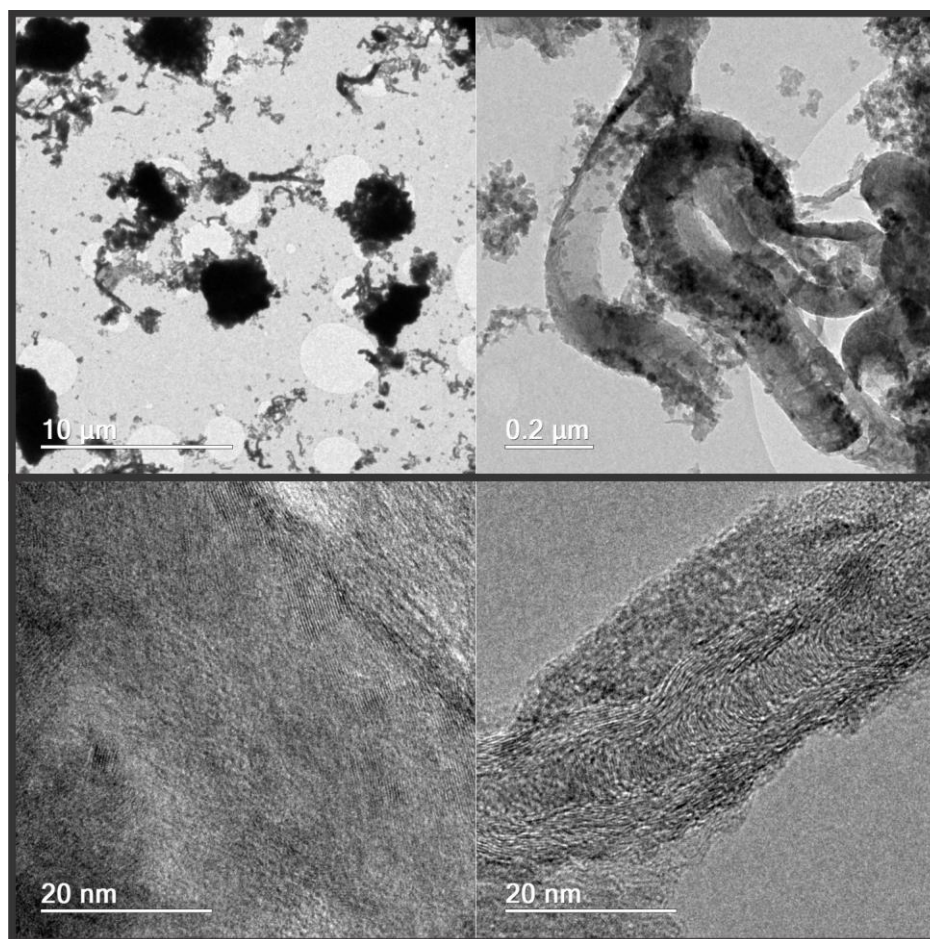


Figura 49 Imagens de MET do material SPBM 25%Fe-Piloto

4.5.9 Conclusão Parcial

Os resultados apresentados mostram que a mudança do material base para rejeito de mineração e o aumento de escala foram realizados de forma satisfatória. O objetivo de sintetizar uma quantidade maior de material foi alcançado e o material se mostrou eficiente para a aplicação testada.

É importante discutir aqui os problemas encontrados na síntese, como baixo teor de carbono. A resolução destes pontos possivelmente levará a uma síntese mais homogênea e a uma maior deposição de carbono sobre o rejeito, o que deve melhorar a eficiência do material.

4.6 Teste em ambiente real

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram feitas visitas em fazendas de suínos com produção de biogás. Ao todo foram visitadas 5 propriedades no estado de Minas Gerais, uma em Conceição do Pará e quatro na região de Ponte Nova/ Urucânia.

As visitas ocorreram para entender como é feito o processo de produção do biogás, manejo dos biodigestores e sistemas de tratamento utilizados. A Figura 50 mostra 3 biodigestores que foram visitados.



Figura 50 Biodigestores visitados durante o desenvolvimento do trabalho

As fazendas visitadas não apresentavam nenhum padrão de manejo durante a operação do biodigestor nem seguiam qualquer manual de boas práticas. O manejo do biodigestor é determinante na qualidade e quantidade de biogás produzido.

Outro ponto analisado durante as visitas foi o grupo gerador de energia elétrica. Foram encontrados geradores de diferentes potências, capazes de gerar quantidades diferentes de energia por hora de funcionamento. Nem todas as fazendas visitadas faziam a injeção de energia elétrica na rede, duas delas utilizavam o gerador para produzir energia consumida localmente. Os geradores, Figura 50, em geral foram encontrados também sem muitos cuidados, sendo a troca de óleo a única manutenção preventiva realizada. O relato entre os gestores é semelhante, o grupo gerador é operado sem cuidados com a qualidade do biogás até que apresente falha, onde é então feita a retífica do motor.



Figura 51 Geradores de energia elétrica instalados nas fazendas visitadas

A ausência de manejo para a produção do biogás e tratamento do biogás antes da entrada no motor é evidenciada pela corrosão vista nos sistemas de exaustão e de queimadores de gás, Figura 52.



Figura 52 A) Queimador de gás; B) sistemas de exaustão dos geradores

Foram encontrados apenas dois sistemas de tratamento de biogás nas fazendas visitadas, mostrados na Figura 53. O sistema mostrado na figura 53.A é um sistema comercial, porém nunca foi instalado na linha de biogás. O sistema mostrado na figura 51.B é um sistema de tratamento simples construído pelo gestor da fazenda. Consiste em tubos de PVC preenchidos com palha de aço. Não ocorre qualquer controle do biogás e a troca da palha de aço é feita sem registro de periodicidade.

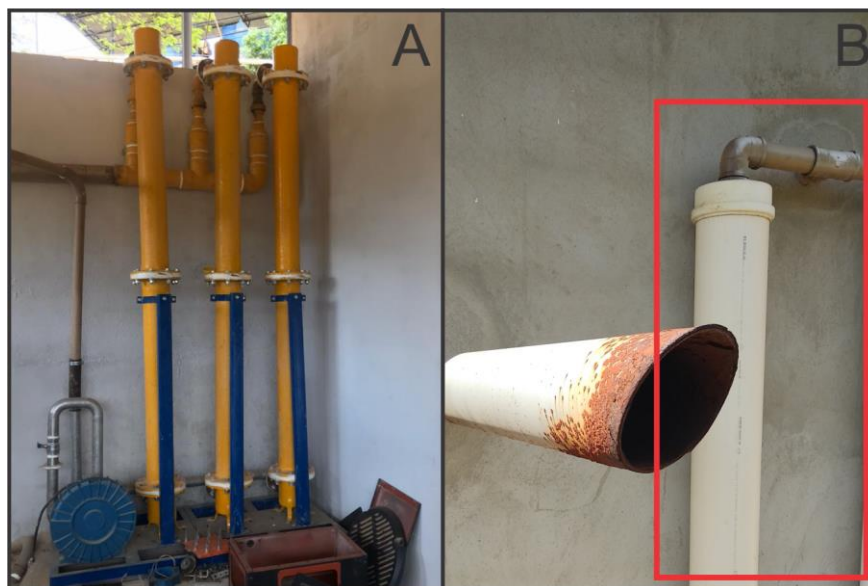


Figura 53 A) Sistema de tratamento comercial; B) Sistema de tratamento amador

4.6.1 Prova de conceito

Ao fim da etapa de escalonamento foi realizada uma tentativa de testar o material em uma fazenda parceira. Para isso foram feitas visitas para a coleta de material do biodigestor (Figura 54) para análise terceirizada da eficiência de degradação de matéria orgânica e para coleta de biogás (Figura 55).



Figura 54 Coleta de material para análise de eficiência do biodigestor.

A ideia para a coleta de biogás era borbulhar o gás em uma solução que retivesse o H_2S em solução para análise futura no laboratório. Foram utilizadas duas rotas para captura de H_2S , uma utilizando sal de cobre ($CuCl_2$) para precipitação de sulfato de cobre (CuS) e a segunda foi utilizando uma solução concentrada de hidróxido de sódio ($NaOH$ 3M). Para borbulhar o gás em uma taxa aproximadamente constante foi utilizada uma bomba de aquário como mostra a Figura 55.



Figura 55 A) Teste com solução de Cobre B) Teste com solução de NaOH 3M

Infelizmente ao analisar a solução básica pelo método UV-Vis descrito anteriormente foi observado alteração no padrão das bandas de absorção, sendo a banda de 229nm completamente indefinida. Assim não foi possível ainda realizar o teste de prova de conceito.

Também não foi possível obter um resultado confiável pela análise da solução contendo sal de cobre. O biogás contém quantidades relevantes de gás carbônico (CO_2) o que interferiu com o processo de precipitação esperado, como pode ser visto pela cor do precipitado formado na Figura 56. Aparentemente houve a formação do precipitado de sulfeto de cobre (coloração preta) e a formação de carbonato de cobre (coloração azulada).



Figura 56 Teste de precipitação de sulfeto de cobre

5. Conclusões

Com base nas informações contidas neste trabalho conclui-se que a sílica precipitada impregnada com ferro é um bom material de partida para síntese de materiais carbonáceos com atividade catalítica, aqui estudada para a oxidação de sulfeto. Os materiais apresentaram alta capacidade de oxidação de sulfetos em um tempo factível para aplicação industrial.

Foi estudada a variação da concentração de ferro e de carbono adicionada no momento da síntese, sendo possível concluir que a adição de carbono nesta etapa surte pouco efeito benéfico. A variação da concentração de ferro se mostrou interessante, uma vez que tem influência direta na deposição de carbono.

Os materiais foram aplicados para a oxidação de sulfeto em meio aquoso, atingindo oxidação de 85% do sulfeto presente em 120 minutos. Os estudos mostram que o enxofre é levado a sua forma mais oxidada (SO_4^{2-}), que por sua vez é considerado um micronutriente. Na aplicação para tratamento de biogás isso se faz especialmente interessante, uma vez que a solução utilizada para tratar o gás não requer tratamento para descarte e pode ser pulverizada no pasto ou plantações da fazenda.

Analisando a etapa de escalonamento conclui-se que o rejeito de ferro é um material com potencial para ser utilizado como substrato para síntese de catalisadores carbonáceos. A composição do rejeito é bastante similar aos materiais de sílica estudados no início do trabalho, sendo a maior diferença a mistura granulométrica do rejeito. O aumento de escala da síntese foi efetivo, sendo possível produzir 500g de catalisador por ciclo de reação. O material produzido se mostrou eficiente para a oxidação de sulfeto. A síntese em escala piloto precisa ser mais bem estudada.

Embora seja possível considerar a síntese em escala piloto bem-sucedida, foram percebidos problemas como a influência da granulometria do rejeito na homogeneidade do material final e a vedação do forno apresentar falhas o que compromete o controle de atmosfera durante a síntese. A aplicação do rejeito se faz interessante de diferentes formas. É um material com atividade catalítica relevante e capaz de prevenir os danos causados pelo sulfeto, é um material com alta disponibilidade e baixo custo.

6. Perspectivas

Como perspectivas futuras a reação de síntese em escala piloto é um ponto que ainda precisa ser trabalhado. Neste trabalho as sínteses foram feitas em batelada para se estudar alguns parâmetros isoladamente.

Com os resultados obtidos neste trabalho o próximo passo seria a síntese semi-contínua do catalisador, aumentando a quantidade de material produzida. Testes em matriz gasosa e em ambiente real também são extremamente importantes para a finalização da prova de conceito do material.

Os testes citados eram parte do planejamento deste trabalho de mestrado que infelizmente não puderam ser concluídos devido a problemas de atraso de entrega de materiais e acesso limitado a infraestrutura da UFMG e CIT-Senai durante a pandemia Covid-19.

7. Referências

1. Milagre, L. E. *et al.* Nitrogen-doped carbonaceous materials obtained by CVD process from mesoporous silica for sulfides oxidation. *Catalysis Today* **344**, 32–40 (2020).
2. MIRAGRE, L. E. *et al.* PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CATALISADOR CONTENDO NANOESTRUTURAS DE CARBONO DOPADAS COM NITROGÊNIO, CATALISADOR E USO DO CATALISADOR PARA REMOÇÃO DE H₂S E SULFETOS DE EFLUENTES LÍQUIDOS E GASOSOS.
3. Lago, R. *et al.* *Guia prático de escalonamento de tecnologias - Da bancada à planta piloto: discussões sobre como inovar com sua pesquisa e se aproximar da indústria.*
4. Pauwels, C., Clarysse, B., Wright, M. & van Hove, J. Understanding a new generation incubation model: The accelerator. *Technovation* **50–51**, 13–24 (2016).
5. Salomon, K. R. & Silva Lora, E. E. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. *Biomass and Bioenergy* **33**, 1101–1107 (2009).
6. Sinigaglia, T. *et al.* Current scenario and outlook for biogas and natural gas businesses in the mobility sector in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy* **47**, 12074–12095 (2022).
7. Lopes Da Silva, W. T. *et al.* AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTE GERADO EM BIODIGESTOR ANAERÓBIO PARA FINS DE AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA E APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTE AGRÍCOLA. *Quim. Nova* vol. 35 (2012).
8. Pigosso, A. *et al.* *Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato - Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019.* (2019).
9. Freddo, A., Martinez, D., Navarro, K., Lins, L. & Penteado, M. CIBIOGÁS. *Nota Técnica: N° 001/2021 – Panorama do Biogás no Brasil em 2020. Foz do Iguaçu, Março de 2021.* <http://www.cibioogas.org> (2021).
10. Frauches-Santos, C., Albuquerque, M. A., Oliveira, M. C. C. & Echevarria, A. The corrosion and the anticorrosion agents. *Revista Virtual de Química* **6**, 293–309 (2014).
11. Cristian Ferreira Silva, R., Sevenini Pinto, P. & de Carvalho Teixeira, A. P. Control of porous size distribution on solvent-free mesoporous carbon and their use as a superadsorbent for 17 α -ethinylestradiol removal. *Chemical Engineering Journal* **407**, 127219 (2021).
12. Silva, R. C. F., Ardisson, J. D., Cotta, A. A. C., Araujo, M. H. & Teixeira, A. P. de C. Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 α -ethinylestradiol removal. *Environmental Pollution* **260**, 114099 (2020).
13. Rummeli, M. H. *et al.* Graphene: Piecing it together. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)* **23**, 4471–4490 (2011).
14. Wang, B., Liu, B. & Dai, L. Non-N-Doped Carbons as Metal-Free Electrocatalysts. *Advanced Sustainable Systems* **5**, 2000134 (2021).
15. Strelko, V. v. *et al.* Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry. *Surface Science* **548**, 281–290 (2004).
16. Pang, J. *et al.* CVD growth of 1D and 2D sp² carbon nanomaterials. *Journal of Materials Science* 2015 51:2 **51**, 640–667 (2015).
17. Sun, F. *et al.* Nitrogen-rich mesoporous carbons: Highly efficient, regenerable metal-free

- catalysts for low-temperature oxidation of H₂S. *ACS Catalysis* **3**, 862–870 (2013).
18. Podyacheva, O. Y. *et al.* Nitrogen doped carbon nanotubes and nanofibers: Composition, structure, electrical conductivity and capacity properties. *Carbon N Y* **122**, 475–483 (2017).
 19. Podyacheva, O. Yu. *et al.* Nitrogen doped carbon nanotubes and nanofibers: Composition, structure, electrical conductivity and capacity properties. *Carbon N Y* **122**, 475–483 (2017).
 20. Zhang, X. & Bian, J. S. Hydrogen sulfide: A neuromodulator and neuroprotectant in the central nervous system. *ACS Chemical Neuroscience* **5**, 876–883 (2014).
 21. Kimura, H. Physiological role of hydrogen sulfide and polysulfide in the central nervous system. *Neurochemistry International* **63**, 492–497 (2013).
 22. Kuschman, H. P., Palczewski, M. B. & Thomas, D. D. Nitric oxide and hydrogen sulfide: Sibling rivalry in the family of epigenetic regulators. *Free Radical Biology and Medicine* **170**, 34–43 (2021).
 23. Kamoun, P. Endogenous production of hydrogen sulfide in mammals. *Amino Acids* **26**:3 **26**, 243–254 (2004).
 24. Cai, J., Zheng, P., Qaisar, M. & Zhang, J. Elemental sulfur recovery of biological sulfide removal process from wastewater: A review. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1394154> **47**, 2079–2099 (2017).
 25. Garcia, A. A. & Druschel, G. K. Elemental sulfur coarsening kinetics. *Geochemical Transactions* **15**, 1–11 (2014).
 26. Lemos, B. R. S. *et al.* Use of modified activated carbon for the oxidation of aqueous sulfide. *Carbon N Y* **50**, 1386–1393 (2012).
 27. Lemos, B. R. S. *et al.* Oxidized few layer graphene and graphite as metal-free catalysts for aqueous sulfide oxidation. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 9491–9497 (2013).
 28. Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J. & Swiatkowski, A. *THE CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBONS WITH OXYGEN AND NITROGEN SURFACE GROUPS*. *Carbon* vol. 35 (1997).
 29. Adib, F., Bagreev, A. & Bandosz, T. J. Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons. *Langmuir* **16**, 1980–1986 (1999).
 30. Hayyan, M., Hashim, M. A. & Alnashef, I. M. Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. *Chemical Reviews* **116**, 3029–3085 (2016).
 31. Khavryuchenko, V. D., Khavryuchenko, O. v. & Lisnyak, V. v. Effect of spin catalysis in H₂S oxidation: A quantum chemical insight. *Catalysis Communications* **11**, 340–345 (2010).
 32. Yu, Z. F. *et al.* Facile Preparation of Nitrogen-doped Porous Carbons via Salt Melt Synthesis with Efficient Catalytic Desulfurization Performance. *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials* **32**, 770–776 (2017).
 33. Cunha, I. T. *et al.* Cellulose nanocrystals assembled on the Fe₃O₄ surface as precursor to prepare interfaced C/Fe₃O₄ composites for the oxidation of aqueous sulfide. *J Braz Chem Soc* **27**, 363–371 (2016).
 34. Monteiro De Castro, M. C. *et al.* Micromesoporous Activated Carbons as Catalysts for the Efficient Oxidation of Aqueous Sulfide. *Langmuir* **33**, 11857–11861 (2017).
 35. Jorio, A. Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. *ISRN Nanotechnology* **2012**, 1–16 (2012).

36. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. & Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* vol. 409 47–99 (2005).
37. Couzi, M., Bruneel, J. L., Talaga, D. & Bokobza, L. A multi wavelength Raman scattering study of defective graphitic carbon materials: The first order Raman spectra revisited. *Carbon N Y* **107**, 388–394 (2016).
38. DiLeo, R. A., Landi, B. J. & Raffaele, R. P. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **101**, (2007).
39. Brolly, C., Parnell, J. & Bowden, S. Raman spectroscopy: Caution when interpreting organic carbon from oxidising environments. *Planetary and Space Science* **121**, 53–59 (2016).
40. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).
41. Schünemann, V. & Winkler, H. Structure and dynamics of biomolecules studied by Mössbauer spectroscopy. *Reports on Progress in Physics* **63**, 263 (2000).
42. Kramm, U. I., Ni, L. & Wagner, S. 57Fe Mössbauer Spectroscopy Characterization of Electrocatalysts. *Advanced Materials* **31**, 1805623 (2019).
43. Drago, V. *UMA INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER PARA QUÍMICOS*. <https://moderna.paginas.ufsc.br/files/2012/12/MOSSBAUER.pdf>.
44. Curi, N., da Motta, P. E. F., Fabris, J. D. & de Oliveira, L. C. A. Espectroscopia Mössbauer na caracterização de compostos ferrosos em solos e sua relação com retenção de fósforo. *Química Nova* **31**, 1467–1471 (2008).
45. Suzdalev, P. *et al.* Magnetic Phase Transitions in Nanosystems: Role of Size Effects, Intercluster Interactions and Defects. *Journal of Nanoparticle Research 2003 5:5* **5**, 485–495 (2003).
46. Murad, E. Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents. *Clay Minerals* **45**, 413–430 (2010).
47. Teixeira, A. P. C. *et al.* Temperature programmed CVD: A novel technique to investigate carbon nanotube synthesis on FeMo/MgO catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **12**, 2661–2667 (2012).
48. Guellati, O., Antoni, F., Guerioune, M. & Bégin, D. New doping process mode to synthesize in situ N-MWNTs in novel coaxial nanostructure. *Catalysis Today* **301**, 164–171 (2018).
49. Lee, C. J., Park, J., Huh, Y. & Yong Lee, J. Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters* **343**, 33–38 (2001).
50. Trigueiro, J. P. C. *et al.* Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **7**, 3477–3486 (2007).
51. Montoro, L. A. & Rosolen, J. M. A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon N Y* **44**, 3293–3301 (2006).
52. Wang, X.-D., Vinodgopal, K. & Dai, G.-P. Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Perspective of Carbon Nanotubes* (2019) doi:10.5772/INTECHOPEN.86995.

53. Nerushev, O. A., Dittmar, S., Morjan, R. E., Rohmund, F. & Campbell, E. E. B. Particle size dependence and model for iron-catalyzed growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **93**, 4185 (2003).
54. Magrez, A., Seo, J. W., Smajda, R., Mionić, M. & Forró, L. Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes: Towards high yield and low temperature growth. *Materials* vol. 3 4871–4891 (2010).
55. Deiana, A. C. *et al.* Catalytic Oxidation of Aqueous Sulfide Promoted by Oxygen Functionalities on the Surface of Activated Carbon Briquettes Produced from Viticulture Wastes. *J Braz Chem Soc* **25**, 2392–2398 (2014).
56. de Faria, M. T. & Ncio Silva² De Oliveira¹, V. Microspectroscopy of Some Iron Oxides Raman and Oxyhydroxides. *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* **28**, (1997).
57. de Faria, D. L. A. & Lopes, F. N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vib Spectrosc* **45**, 117–121 (2007).
58. Bals, S., Batenburg, K. J., Verbeeck, J., Sijbers, J. & van Tendeloo, G. Quantitative three-dimensional reconstruction of catalyst particles for bamboo-like carbon nanotubes. *Nano Letters* **7**, 3669–3674 (2007).
59. Ma, X. & Wang, E. G. CN_x/carbon nanotube junctions synthesized by microwave chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **78**, 978 (2001).
60. Dupuis, A. C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review. *Progress in Materials Science* **50**, 929–961 (2005).