

UFMG-ICEX/DQ.933

T.451<sup>a</sup>

Raquel Vieira Mambrini

SISTEMAS MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS PARA A REMOÇÃO  
SELETIVA DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS DO  
PETRÓLEO

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

Belo Horizonte  
2013

M263s Mambrini, Raquel Vieira

2013      Sistemas magnéticos nanoestruturados para a remoção  
T      seletiva de compostos sulfurados e nitrogenados do  
petróleo [manuscrito] / Raquel Vieira Mambrini. 2013.  
X; 133f. : il.

Orientadora: Flávia Cristina Camilo Moura

Tese (doutorado) - UFMG/ICEx/Depto Química

1. Química inorgânica - Teses 2. Catálise heterogênea  
- Teses 3. Petróleo - Adsorção - Teses I. Moura,  
Flávia Cristina Camilo, Orientador II. Título.

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



"Sistemas Magnéticos Nanoestruturados para a Remoção Seletiva de Compostos  
Sulfurados e Nitrogenados do Petróleo"

**Raquel Vieira Mambrini**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Flávia Cristina Camilo Moura - Orientadora  
UFMG

Prof. Anderson Dias  
UFOP

Prof. Wagner Alves Carvalho  
UFABC

Prof. Fabiano Vargas Pereira  
UFMG

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira  
UFMG

Belo Horizonte, 17 de outubro de 2013.

---

*“Tudo tem o seu tempo  
determinado, e há tempo para  
todo o propósito debaixo do céu.”*

*Eclesiastes 3:1*

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por guiar o meu caminho, me dar forças e me sustentar nos momentos difíceis, também por colocar pessoas maravilhosas em minha vida.

À minha família, em especial aos meus pais Maria Heloisa e Joselito pelo incentivo ao longo dessa caminhada e por me ensinarem as principais lições da vida. Aos meus amados irmãos Kaka e Leozinho, com vocês aprendi o real sentido do amor. Aos meus cunhados Fernando e Laysa, vocês completam a nossa família. Aos meus sobrinhos Gabriel e Bernardo, vocês são a minha alegria. Eu amo todos vocês.

Ao meu amor, marido e amigo Alexandre por dividir a vida comigo de uma maneira tão leve e me proporcionar momentos únicos. Obrigada pelo incentivo, compreensão, dedicação e pelo amor tão verdadeiro que vivemos. Você me faz feliz!

À minha nova família, Valda, Maurício, Gui, Areta e Leo, obrigada por me acolherem e por me fazer sentir em casa.

A Prof. Flávia, pela orientação durante todo esse trabalho e a sua constante dedicação e atenção. Com certeza, foi muito mais do que uma professora e uma orientadora, uma amiga.

A todos os companheiros do laboratório Grutam por dividir experiências diárias. Em especial a Aluir, Evelisy, Juber, Ju, Marcelo e Paty, vocês fizeram isso valer a pena, obrigada amigos. Aos meus IC's que me ajudaram e me socorreram em momentos de desespero, Thales, Ana Lu, Camilinha e Izadorinha, obrigada! Vocês são demais! Vocês todos foram essenciais!

Agradeço também a todos os amigos dessa e de outras caminhadas especialmente a Bela, Bruna, Fefis, Gra, Lu Parreira, Lu Pet, Nana, Nath e Nina. E com certeza eu me esqueci de alguém, e espero que esse alguém me perdoe.

Ao José Domingos Ardisson, do CDTN, pelas análises de DRX e Mössbauer e por me auxiliar em suas interpretações.

Aos funcionários do Departamento de Química, responsáveis pelas análises.

Agradeço também ao suporte financeiro da CAPES, CNPq, FAPEMIG e Petrobrás.

## Sumário

<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>vi</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>ix</b>
<b>Capítulo 1. Introdução e Objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
Processos para a Remoção dos Compostos Sulfurados e Nitrogenados .....	2
Hidrotratamento.....	2
Oxidação .....	3
Adsorventes Seletivos .....	4
Materiais Carbonáceos .....	5
Materiais Magnéticos.....	5
Materiais Anfífilicos Magnéticos .....	6
Matrizes Inorgânicas .....	7
Óxido de Níquel (NiO) .....	7
Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	8
Bentonita .....	9
<b>1.2. Objetivos .....</b>	<b>12</b>
Objetivos específicos.....	12
<b>1.3. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>13</b>
<b>Capítulo 2 Metodologia .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. Metodologia .....</b>	<b>18</b>
O método CVD .....	18
2.1.1. Caracterização dos materiais.....	19
Difração de Raios X (DRX) .....	19
Espectroscopia Mössbauer .....	19
Análise Térmica.....	20
Análise Elementar e absorção atômica.....	20
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	20
Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS).....	20

Espectroscopia Raman .....	21
Redução à Temperatura Programada (RTP) .....	21
Área Superficial .....	21
Medidas de Magnetização de saturação.....	21
Medidas de Ângulo de Contato .....	22
Formação de Emulsão .....	22
2.1.2. Aplicações .....	22
Testes de adsorção de corantes .....	23
Reações de oxidação de corante em meio aquoso .....	23
Testes de adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados .....	23
Reações de oxidação bifásica de dibenzotiofeno (DBT) e de quinolina (QN).....	24
<b>2.2 Referências Bibliográficas.....</b>	<b>25</b>
<b>Capítulo 3 Síntese, Caracterização e Aplicações de Compósitos Magnéticos baseados em Fe/C e FeMo/C.....</b>	<b>26</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 – Materiais à base de ferro e carbono.....</b>	<b>28</b>
3.1.1 – Síntese dos materiais <i>Fe/C</i> .....	28
3.1.2 – Caracterização dos materiais <i>Fe/C</i> .....	29
Difração de Raios X.....	29
Espectroscopia Mössbauer .....	30
Análise Térmica.....	31
Análise Elementar .....	33
Microscopia Eletrônica de Varredura .....	34
Espectroscopia Raman .....	35
<b>3.2 – Materiais à base de Ferro/Molibdênio e Carbono.....</b>	<b>37</b>
3.2.1 – Síntese dos materiais <i>FeMo/C</i> .....	37
3.2.2 – Caracterização dos Materiais à base de FeMo e Carbono.....	38
Difração de Raio X .....	38
Espectroscopia Mössbauer .....	40
Análise Térmica.....	41
Microscopia Eletrônica de Varredura .....	43

Microscopia eletrônica de Transmissão - MET .....	44
Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia - EDS .....	45
Espectroscopia Raman .....	46
<b>3.3– Aplicações dos materiais Fe/C e FeMo/C .....</b>	<b>47</b>
3.3.1. Reações de oxidação em solução aquosa .....	47
Reações de oxidação de Azul de Metileno .....	47
3.3.2. Reações de oxidação em sistemas bifásicos .....	49
Medida do caráter anfífilico dos materiais – Ângulo de Conato.....	51
Testes de formação de emulsão .....	52
Reações de oxidação bifásica de compostos sulfurados .....	54
Reações de oxidação bifásica de compostos nitrogenados .....	57
<b>3.4 - Conclusões Parciais .....</b>	<b>60</b>
<b>3.5. Referências .....</b>	<b>61</b>
<b>Capítulo 4 Síntese, Caracterização e Aplicações de Compósitos Magnéticos</b>	
<b>baseados em Ni/C e NiMo/C.....</b>	<b>63</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>64</b>
<b>4.1 – Materiais à base de Níquel e Carbono .....</b>	<b>65</b>
4.1.1 – Síntese dos materiais Ni/C.....	65
4.1.2. Caracterização dos materiais (Ni/C). .....	65
Difração de Raios X.....	66
Análise Térmica.....	66
Microscopia Eletrônica de Varredura .....	68
Espectroscopia Raman .....	69
Medidas de Magnetização .....	70
<b>4.2– Materiais à base de Níquel/Molibdênio e Carbono.....</b>	<b>71</b>
4.2.1 – Síntese dos materiais NiMo/C.....	71
4.2.2. Caracterização dos materiais à base de NiMo e carbono. ....	72
Difração de Raios X.....	72
Análise Térmica.....	73
Microscopia Eletrônica de Varredura .....	74
Espectroscopia Raman .....	75
Medidas de Magnetização .....	77

4.2.3. Proposta de mecanismo da decomposição do etanol e formação de fases carbonáceas .....	78
<b>4.3 – Aplicações dos materiais Ni/C e NiMo/C .....</b>	<b>80</b>
4.3.1. Reações de oxidação em solução aquosa .....	80
Reações de oxidação de Azul de Metileno .....	80
4.3.2. Reações de oxidação bifásicas .....	81
Medida do caráter anfífilico dos materiais – Ângulo de Conato.....	82
Formação de Emulsão .....	83
Reações de oxidação bifásica de compostos sulfurados .....	85
Reações de oxidação bifásica de compostos nitrogenados .....	87
<b>4.4. Conclusões .....</b>	<b>91</b>
<b>4.5. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>92</b>
<b>Capítulo 5 Síntese, caracterização e aplicações de Compósitos Magnéticos baseados em argila bentonita e ferro recobertos com carbono .....</b>	
<b>93</b>	
<b>Resumo.....</b>	<b>92</b>
<b>5.1 – Materiais à base de Bentonita/Ferro .....</b>	<b>93</b>
5.1.1 – Síntese dos materiais <i>BAF</i> .....	93
5.1.2 – Caracterização dos materiais <i>BAF</i> .....	94
Absorção Atômica .....	94
Difração de Raios X.....	94
Espectroscopia Mössbauer .....	96
Microscopia Eletrônica de Varredura .....	98
Redução à Temperatura Programada (RTP).....	99
5.1.3 – Testes de adsorção para os materiais <i>BAF</i> .....	100
Adsorção de Azul Metileno e Índigo Carmim .....	100
Adsorção de compostos Nitrogenados e Sulfurados .....	102
<b>5.2 – Materiais à base de Bentonita/Ferro e Carbono .....</b>	<b>105</b>
5.2.1 – Caracterização dos materiais <i>BAF/C</i> .....	105
Espectroscopia Mössbauer .....	106
Difração de Raios X.....	108
Análise Térmica.....	110
Análise Elementar .....	110

Microscopia Eletrônica de Varredura .....	111
Espectroscopia Raman .....	112
Medidas de área específica .....	113
Medidas de Magnetização .....	114
Estudos das características superficiais dos materiais <i>BAF/C</i> .....	115
<b>5.3. Aplicações dos materiais <i>BAF/C</i>.....</b>	<b>116</b>
Adsorção de Azul Metileno e Índigo Carmim .....	117
Adsorção de compostos Nitrogenados e Sulfurados .....	118
<b>5.4 - Conclusões Parciais .....</b>	<b>121</b>
<b>5.5 – Referências Bibliográficas.....</b>	<b>122</b>
<b>Capítulo 6 Conclusões Gerais .....</b>	<b>128</b>
<b>6.1. Conclusões Gerais .....</b>	<b>129</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>130</b>
<b>Anexo 1. Curvas de Calibração .....</b>	<b>131</b>
A1.1. Curva de calibração do dibenzotiofeno (DBT).....	131
A.1.2. Curva de calibração de quinolina (QN).....	131
<b>Anexo 2. Produções Científicas .....</b>	<b>133</b>
Artigos Publicados.....	133

## Lista de Figuras

Figura 1.1. Representação esquemática da formação de nanopartículas magnéticas a partir de etanol.....	5
Figura 1.2. Esquema representando os materiais magnéticos nanoestruturados .....	6
Figura 1.3. Representação da estrutura cristalina da bunsenite.....	8
Figura 1.4. Esquema representativo das reações de redução e oxidação das fases de ferro. ....	8
Figura 1.5. Representação da estrutura cristalina da hematita. ....	9
Figura 1.6. Estrutura química da montmorilonita.....	11
Figura 2.1. Esquema da produção de compósitos magnéticos recobertas por carbono .....	18
Figura 2.2. Esquema do sistema CVD para crescimento dos nanotubos e nanofibras de carbono.....	19
Figura 2.3. Determinação do ângulo de contato utilizando uma pastilha.....	22
Figura 2.4. Estrutura do corante Azul de Metileno. ....	23
Figura 2.5. Estrutura da molécula de dibenzotiofeno (a) e quinolina (b).....	24
Figura 3.1. Esquema ilustrativo da deposição de carbono em materiais contendo ferro pelo método CVD. ....	28
Figura 3.2. Padrão de difração de Raios X obtidos para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.....	29
Figura 3.3 Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a hematita e os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.....	30
Figura 3.4. (a) Curvas TG (em ar) e (b) Curvas DTG para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900. ....	32
Figura 3.5. Imagens obtidas por MEV para a hematita para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900. ....	34
Figura 3.6. Espectros Raman obtidos para as amostras Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900. ....	36
Figura 3.7. Esquema ilustrativo da impregnação da hematita com heptamolibdato de amônio.....	37
Figura 3.8. Esquema de deposição de carbono sobre as amostras FeMo <sub>(s)</sub> pelo método CVD.....	38
Figura 3.9. Padrão de difração de Raios X obtidos para os materiais (a) FeMo/C700, (b) FeMo/C800 e (c) FeMo/C900. ....	39

Figura 3.10. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para os materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900.....	40
Figura 3.11. Curvas TG (em ar), DTG obtidas para os materiais FeMo/C70, FeMo/C800 e FeMo/C900.....	42
Figura 3.12. Imagens obtidas por MEV para os materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900.....	44
Figura 3.13. Imagens de MET para o material FeMo/C800.....	45
Figura 3.14. Espectro EDS para o material FeMo/C800. ....	45
Figura 3.15. (a) Espectros Raman obtidos para os materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900 (b) Espectro Raman expandido na faixa de 1000 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ para a amostra FeMo/C800. ....	46
Figura 3.16. Cinética de Decomposição do Corante Azul de Metileno, catalisada pelos materiais Fe/C(a) e FeMo/C(b); e COT removido após 120 minutos de reação para o oxidação do corante para a série Fe/C(c) e FeMo/C(d). ....	48
Figura 3.17. Esquema ilustrativo para formação de emulsão na presença dos materiais. ....	50
Figura 3.18. Esquema ilustrativo do processo de oxidação de contaminantes contendo S e N através dos materiais anfífilicos magnéticos. ....	50
Figura 3.19. Esquema da separação magnética após reação.....	51
Figura 3.20. Medida de ângulo de contato em relação ( $^{\circ}$ ) ao teor de carbono (%) para a hematita pura e para a série de materiais (a) Fe/C e (b) FeMo/C. ....	51
Figura 3.21. Sistema inicial e formação de emulsão utilizando os materiais Fe/C e FeMo/C.....	52
Figura 3.22. Imagens microscópicas das emulsões formada para os materiais Fe/C700 e Fe/C800 observa-se emulsão do tipo O/A e para o material Fe/C900 do tipo A/O...	53
Figura 3.23. Cromatogramas obtidos por CG-MS para a evolução da reação de oxidação de DBT catalisada pelo material Fe/C800.....	55
Figura 3.24. Espectros de massas para os produto de oxidação.....	56
Figura 3.25. Consumo de DBT ao longo do tempo de reação para as séries de materiais (a) Fe/C e (b) FeMo/C. ....	56
Figura 3.26. Esquema da reação de oxidação de DBT.....	57
Figura 3.27 Diminuição da concentração de quinolina (%) por tempo de reação catalisada pelos materiais Fe/C (a) e FeMo/C (b). ....	58
Figura 3.28. Espectros de massa de reações de oxidação de quinolina na presença de $\text{H}_2\text{O}_2$ , após 3 h, na presença dos materiais Fe/C (a) e FeMo/C (b). ....	58
Figura 4. 1. Esquema ilustrativo da deposição de carbono pelo método CVD. ....	65

Figura 4.2. Padrão de difração de Raios-X para os materiais Ni/C obtidos em diferentes temperaturas.....	66
Figura 4.3. Curvas TGs para as amostras de Ni/C obtidas em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar.....	67
Figura 4.4. Imagens obtidas por MEV para os materiais Ni/C700, Ni/C800 e Ni/C900. ....	68
Figura 4.5. Espectros Raman para os materiais Ni/C obtidos em diferentes temperaturas. ....	69
Figura 4.6. Curva de histerese magnética para o material Ni/C800 e em detalhe a separação magnética do material após aproximação de um ímã.....	70
Figura 4.7. Esquema ilustrativo da impregnação do óxido de níquel com heptamolibdato de amônio.....	71
Figura 4.8. Esquema de deposição de carbono sobre as amostras NiMo <sub>(s)</sub> pelo método CVD, em diferentes temperaturas.....	72
Figura 4.9. Padrão de difração de Raios-X obtidos para os materiais NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900.....	72
Figura 4.10. Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de NiMo/C obtidas após CVD de etanol em diferentes temperaturas.....	73
Figura 4.11. Imagens de MEV para as amostras NiMo/C obtidas em diferentes temperaturas. ....	75
Figura 4.12. Espectros Raman para os materiais NiMo/C obtidos após CVD com etanol em diferentes temperaturas. ....	76
Figura 4.13. Curva de histerese magnética para o material Ni/C800 e NiMo/C800 e em detalhe a separação magnética do material NiMo/C800 na presença de um ímã. ....	78
Figura 4.14. Representação da proposta de mecanismo da reação do NiO (a) e do NiMo (b) com etanol durante o processo CVD para formação dos compostos magnéticos. ....	79
Figura 4.15. (a) Padrão de Difração de Raios-x e (b) Espectroscopia Raman para os materiais com diferentes teores de Mo após CVD a 800 °C.....	80
Figura 4.16. Cinética de Decomposição do Corante Azul de Metileno, catalisada pelos materiais Ni/C (a) e NiMo/C (b). ....	81
Figura 4.17. Medida de ângulo de contato em relação (°) ao teor de carbono (%) para o óxido de níquel e o impregnado NiMo e para a série de materiais (a) Ni/C e (b) NiMo/C.....	82
Figura 4.18. Esquema Ilustrativo da disposição do carbono depositado (a, b) e a presença de grupos superficiais em carbonos mais hidrofílicos.....	83

Figura 4.19. Sistema inicial e formação de emulsão utilizando os materiais Ni/C e NiMo/C.....	84
Figura 4.20. Imagens microscópicas após agitação para os materiais Ni/C e NiMo/C.	84
Figura 4.21. Cromatogramas obtidos por CG-MS para a evolução da reação de oxidação de DBT catalisada pelo material NiMo/C800.....	86
Figura 4.22. Espectros de massa para os produtos de oxidação do dibenzotiofeno, (a) dibenzosulfóxido e (b) dibenzosulfona.....	86
Figura 4.23. Consumo de DBT ao longo do tempo de reação na presença dos materiais (a) Ni/C e (b) NiMo/C.....	87
Figura 4.24. Diminuição da concentração de quinolina (%) por tempo de reação catalisada pelos materiais Ni/C (a) e NiMo/C (b).....	88
Figura 4.25. Espectros de massa de reações de oxidação de quinolina na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , após 3 h, na presença dos materiais Ni/C (a) e NiMo/C (b).....	89
Figura 4.26. Tentaiva de elaboração de mecanismo de oxidação de quinolina na presença dos materiais Ni/C e NiMo/C. ....	89
Figura 5.1. Esquema ilustrativo para a síntese de BAF10, BAF10 e BAF22. ....	93
Figura 5.2. Padrão de difração de Raios-X obtidos para a bentonita ativada e para os materiais BAF10, BAF15 e BAF22.....	95
Figura 5.3. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para os materiais BA, BAF10, BAF15 e BAF22.....	96
Figura 5.4. Teores das fases de ferro para a bentonita e para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.....	97
Figura 5.5. Imagens obtidas por MEV para a bentonita ativada (BA) e para os materiais BAF10, BAF15 e BAF22.....	98
Figura 5.6. Curvas RTP obtidas para os materiais de partida bentonita e hematita e para os materiais BAF10, BAF15 e BAF22.....	99
Figura 5.7. Adsorção de azul de metileno observada para a bentonita ativada pura e para a série de materiais <i>BAF</i> .....	101
Figura 5.8. Esquema ilustrativo da troca iônica entre os cátions interlamelares da bentonita e a espécie catiônica azul de metileno. ....	101
Figura 5.9. Adsorção de índigo carmim observada para a bentonita ativada e para a série de materiais <i>BAF</i> .....	102
Figura 5.10. Adsorção de quinolina (a) e dibenzotiofeno (b) observada para os materiais produzidos a partir de bentonita. ....	103
Figura 5.11. Curvas DTG (em N <sub>2</sub> ) obtidas para (a) quinolina e dibenzotiofeno e para os materiais BAF após adsorção de (b) QN e (c) DBT.....	105

Figura 5.12. Esquema ilustrativo da deposição de carbono nos materiais pelo método CVD.....	105
Figura 5.13. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.....	106
Figura 5.14. Teores das fases de ferro para as amostras BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C50.....	107
Figura 5.15. Padrão de difração de Raios-X obtidos para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.....	109
Figura 5.16. (a) Curvas TG (em ar) obtidas para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C e aproximação das curvas TG para os materiais BAF10/C e BAF15/C. ....	110
Figura 5.17. Imagens obtidas por MEV para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.....	111
Figura 5.18. Espectros Raman obtidos para as amostras BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.....	112
Figura 5.19. Área específica, BET, para a bentonita ativada e para os materiais BAF/C. ....	113
Figura 5. 20 Curva de histerese magnética para os materiais BAF/C. ....	114
Figura 5.21. (a) Branco, mistura água e óleo; (b) Bentonita adicionada ao Branco; (c) Materiais BAF/C.....	115
Figura 5. 22. Medida de ângulo de contato em relação (°) ao teor de carbono (%) para a bentonita pura e para a série de materiais BAF/C.....	116
Figura 5. 23. Adsorção de azul de metileno (a) e índigo carmim (b) observada para os materiais BAF/C.....	117
Figura 5.24. Adsorção de quinolina (a) e dibenzotiofeno (b) observada para os materiais <i>BAF/C</i> , obtidos após CVD de etanol a 600 °C. ....	118
Figura 5.25. Curvas DTG (em N <sub>2</sub> ) obtidas para os materiais <i>BAF/C</i> após adsorção de (a) QN e (b) DBT. ....	119

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1. - Composição elementar do óleo cru.....	1
Tabela 3.1. Parâmetros hiperfinos determinados para a hematita (Hm) e para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.....	31
Tabela 3.2. Quantidade de carbono formada nos materiais estimada por TG.....	33
Tabela 3.3. Análise elementar para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.....	33
Tabela 3.4. Bandas Características de Magnetita e Carbono (Banda D e G).....	36
Tabela 3.5. Parâmetros hiperfinos determinados para os diferentes materiais. ....	41
Tabela 3.6. Quantidade de carbono estimado por TG para os materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900.....	43
Tabela 4.1. Valores de porcentagem de carbono calculado para os materiais Ni/C....	68
Tabela 4.2. Valores das razões $I_G/I_D$ dos materiais Ni/C. ....	70
Tabela 4.3. Quantidade de carbono estimado por TG para os materiais NiMo/C.....	74
Tabela 4.4. Valores das razões $I_G/I_D$ dos materiais NiMo/C em diferentes temperaturas. ....	76
Tabela 4.5. Quantidade de carbono depositado nos materiais e valores das razões $I_{Mo_2C}/I_C$ dos materiais NiMo/C em diferentes temperaturas. ....	77
Tabela 5.1. Quantidade de ferro nos materiais, valor experimental (%) e valor total de impregnação (%). ....	94
Tabela 5.2. Parâmetros hiperfinos determinados para a bentonita ativada e para os materiais BAF10, BAF15 e BAF22.....	97
Tabela 5. 3. Parâmetros hiperfinos determinados para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.....	108
Tabela 5. 4. Análise elementar para os materiais BAF10/C, BAF15/C E BAF22/C... ..	111
Tabela 5.5. Medidas de magnetização de saturação ( $M_s$ , $emu\ g^{-1}$ ) e $O_e$ ) para os materiais BAF/C.....	114

## Resumo

1 Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos magnéticos baseados em três  
2 matrizes inorgânicas recobertas parcialmente por carbono. Foram utilizadas hematita,  
3 óxido de níquel e argila bentonita, que foram submetidas a um processo de deposição  
4 química de vapor (CVD) para o crescimento de nanotubos/nanofibras de carbono,  
5 utilizando o etanol como fonte de carbono. Os materiais foram caracterizados e  
6 utilizados na remoção de contaminantes sulfurados e nitrogenados de combustíveis  
7 derivados de petróleo e em reações de degradação de corantes têxteis.

8 O Capítulo 1 aborda uma introdução geral sobre a remoção de enxofre e  
9 nitrogênio de combustíveis e uma breve introdução sobre materiais magnéticos e  
10 matrizes inorgânicas, e por fim os objetivos deste trabalho. A parte experimental  
11 utilizada para alcançar os objetivos do trabalho são apresentados no Capítulo 2.

12 No Capítulo 3 são apresentados os resultados da utilização da hematita e do  
13 compósito formado por hematita impregnada com molibdênio, como matrizes  
14 inorgânicas submetidas ao processo CVD para deposição de carbono. Análises  
15 mostraram que os metais sofrem redução pelo etanol formando carbono na superfície  
16 dos materiais. Observou-se maior deposição de carbono nos materiais com  
17 molibdênio, com máximo de deposição de 29%. Os materiais apresentaram-se ativos  
18 em testes de reações de oxidação do azul de metileno com descoloração máxima de  
19 89% e remoção de 55% de carbono orgânico total (COT) para o material a  
20 FeMo/C900. As reações de oxidação bifásica apresentaram bons resultados para  
21 oxidação de contaminantes nitrogenados e sulfurados de combustíveis, com remoção  
22 máxima de 62% de DBT na presença do material FeMo/C700 e oxidação de quase  
23 100% de QN na presença do material FeMo/C900. Medidas de ângulo de contato e  
24 testes de formação de emulsão foram feitos para o estudo da estabilidade de sistemas  
25 bifásicos onde todos os materiais foram capazes de formar emulsão do tipo óleo em  
26 água ou água em óleo.

27 No Capítulo 4, são apresentados resultados dos materiais recobertos com  
28 carbono utilizando como matriz o NiO e um composto bimetálico de níquel e  
29 molibdênio. Observou-se deposição máxima de carbono de 48% no material  
30 NiMo/C800. Os materiais também foram testados em reações de oxidação em solução  
31 aquosa onde ambos apresentaram bons resultados, com 80% de descoloração  
32 máxima de 80% na presença do material NiMo/800. As reações de oxidação bifásicas  
33 na presença dos materiais apresentaram bons resultados, com remoção máxima de  
34 82% de DBT e oxidação de 96% de QN na presença do material NiMo/C. Medidas de  
35 ângulo de contato e testes de formação de emulsão foram feitos para o estudo da  
36 estabilidade de sistemas bifásicos.

1           No Capítulo 5 são mostrados os resultados obtidos utilizando-se bentonita  
2 impregnada com ferro, submetida ao processo CVD com etanol. Observa-se fases de  
3 ferro reduzidas com a consequente deposição de carbono. Foram estudadas as  
4 propriedades superficiais dos materiais quanto à sua hidroflicidade. Testes de  
5 adsorção de matéria orgânica e de compostos nitrogenados e sulfurados foram feitos  
6 obtendo-se resultados promissores para o material BAF15/C com capacidade de  
7 adsorção de 38,7% de DBT e 54,5% de QN.

8           O Capítulo 6 mostra as conclusões gerais deste trabalho e a produção  
9 bibliográfica gerada a partir desta tese de doutorado é apresentada no Anexo 2.

## Abstract

1           In this work, it has been developed new magnetic amphiphilic composites  
2 based on three inorganic matrix partially covered with carbon. Different matrix were  
3 investigated: iron oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), nickel oxide (NiO) and bentonite clay and they were  
4 submitted to a chemical vapor deposition process (CVD) to growth carbon  
5 nanotubes/nanofibers on their surfaces using ethanol as carbon source.

6           The obtained materials were characterized and applied in removal of sulfur and  
7 nitrogen compounds present in petroleum derivative fuels and degradation reactons of  
8 textile dyes.

9           Chapter 1 describes a general introduction about sulfur and nitrogen removal  
10 from fuels. Also, it was presented important aspects of magnetic materials and  
11 inorganic matrix used in this work. Furthermore, the aims of this work were also  
12 presented in this chapter. The experimental data were exhibited in Chapter 2.

13           In Chapter 3, the hematite and bimetallic compound of iron and molybdenum  
14 were applied to CVD process. Analysis showed that the metals are reduced by ethanol  
15 forming carbon on the surface of materials. There possible to observe a higher  
16 deposition of carbon on the molybdenum materials, with maximum deposition of 29%.  
17 The materials were active in the oxidation reactons of methylene blue, with maximum  
18 discoloration of 89% and 55% of total organic carbon (TOC) removal for the material  
19 FeMo/C900. The biphasic oxidation reactions showed good results in the oxidation of  
20 sulfur and nitrogen contaminants fuel with maximum removal of 62% DBT in the  
21 presence of the material FeMo/C700 and almost 100% for QN oxidation in the  
22 presence of FeMo/C900 material. Contact angle measurements and emulsion  
23 formation tests was made to study the stability of biphasic systems in which all the  
24 materials were able to form an emulsion of oil in water or water in oil.

25           Chapter 4 presents the results obtained for the materials prepared from nickel  
26 oxide and bimetallic compounds of nickel and molybdenum covered partially with  
27 carbon. It was observed 48% of maximum deposition of carbon in the material  
28 NiMo/C800. The materials were also tested in oxidation reactions of methylene blue  
29 where both series showed good results, with 80% of discoloration in the presence of  
30 the material NiMo/800. The biphasic oxidation reactions in the presence of materials  
31 showed good results, with maximum removal of 82% of DBT and 96% of QN in the  
32 presence of NiMo/C800 material. Contact angle measurements and tests of emulsion  
33 formation was made to study the stability of two-phase systems.

1            In Chapter 5 it is shown the results obtained using bentonite impregnated with  
2 iron, subjected to the CVD process with ethanol. It is observed reduced iron phase with  
3 consequent carbon deposition. It have been studied the surface properties of the  
4 material concerning to the hydrophilicity and adsorption test of organic matter and  
5 nitrogen and sulfur compounds were presented with the maximum adsorption capacity  
6 of 38.7% for DBT, 54.5% for QN for the material BAF15/C.

7            Finally, chapter 6 exhibits the general conclusions of this work

# **Capítulo 1.**

## **Introdução e Objetivos**

## 1.1. Introdução

1 O petróleo é uma mistura complexa de inúmeros compostos orgânicos, com  
2 predominância de hidrocarbonetos incluindo ainda alguns contaminantes em  
3 proporções menores, como compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais [1].  
4 Geralmente, sua composição química varia de acordo com sua procedência e os  
5 contaminantes podem aparecer em todas as frações do petróleo, embora se  
6 concentrem nas frações mais pesadas. A Tabela 1.1 mostra os principais elementos  
7 da composição do óleo cru (parte líquida do petróleo bruto) com seus respectivos  
8 teores médios.

**Tabela 1.1.** - Composição elementar do óleo cru.

Principais componentes	Teor médio/%
Carbono	83 – 87
Hidrogênio	11 – 14
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	< 0,3

9 Dentre os contaminantes, os compostos de enxofre e nitrogênio são os de  
10 maior predominância e são encontrados em vários tipos de petróleo. Além disso, estes  
11 compostos podem causar uma série de problemas, desde o manuseio do petróleo à  
12 utilização de seus derivados combustíveis. Por exemplo, são responsáveis por uma  
13 redução na eficiência dos catalisadores nas refinarias, corroem oleodutos e gasodutos  
14 durante o transporte do petróleo e causam poluição ambiental quando presentes nos  
15 combustíveis, gerando os gases SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, principais responsáveis pela chuva ácida.

16 Por estarem em alta concentração e serem indesejáveis, compostos de  
17 nitrogenados e sulfurados são removidos do petróleo por processos industriais de  
18 extração e hidrotreatamento, sendo o último o mais empregado.

19 O hidrotreatamento ou hidrorrefino consiste no tratamento de frações de petróleo  
20 através da adição de hidrogênio, na presença de catalisadores, sob determinadas  
21 condições de temperatura, pressão e velocidade espacial. Trata-se de uma tecnologia  
22 consagrada na indústria do refino de petróleo, cujo início da aplicação remete ao  
23 período anterior à Segunda Guerra Mundial, cerca de oitenta anos atrás [2].

24 No entanto, apesar de ser uma tecnologia madura, inovações são necessárias  
25 para lidar com as demandas dos principais agentes dos cenários nacional e mundial  
26 de refino de petróleo: os refinadores, os órgãos governamentais, os fabricantes de  
27 motores para a indústria automotiva e a sociedade. O equilíbrio entre estas demandas

1 dita as tendências atuais e futuras do refino de petróleo e, por conseguinte, atua como  
2 força motriz do desenvolvimento da tecnologia de hidrorrefino [2].

3 Recentemente, os cenários nacional e mundial de refino de petróleo têm  
4 evoluído para o processamento de óleos cada vez mais pesados, menor relação  
5 hidrogênio/carbono e elevados teores de contaminantes (como enxofre, nitrogênio e  
6 metais).

7 Por outro lado, também há o aumento da conscientização da sociedade quanto  
8 às questões ecológicas, pressionando os órgãos governamentais acerca da  
9 elaboração de políticas ambientais que visem à preservação dos recursos naturais do  
10 planeta. Estas políticas pretendem primordialmente reduzir o impacto da queima de  
11 combustíveis fósseis, principal responsável pela emissão de  $\text{CO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  na  
12 atmosfera. Desta forma, a indústria automotiva é pressionada pelos órgãos  
13 regulamentadores para desenvolver veículos cada vez mais eficientes na queima do  
14 combustível, reduzindo as emissões desses gases além de material particulado. Por  
15 sua vez, o investimento em pesquisa e tecnologia para o desenvolvimento de novos  
16 motores e catalisadores para o sistema de exaustão resulta na necessidade da  
17 utilização de combustíveis cada vez mais limpos [3-5].

18 Como citado acima o processo mais empregados para a dessulfurização e  
19 desnitração são as reações de hidrotreatamento (HDT) [6, 7] que são  
20 extremamente eficientes para a remoção de tióis, sulfetos e dissulfetos, mas menos  
21 ativas para o tiofeno e seus derivados. Processos alternativos tem sido desenvolvidos  
22 objetivando a obtenção de combustíveis ultra limpos. Alguns desses processos de  
23 dessulfurização que estão sendo empregados incluem adsorção [8], oxidação [9], e  
24 bioprocessos [10]. Abaixo estão descritos os principais processos de dessulfurização e  
25 desnitração.

## **Processos para a Remoção dos Compostos Sulfurados e Nitrogenados**

### **Hidrotreatamento**

26 Denomina-se hidrotreatamento (HDT) o processo que visa a remoção de  
27 impurezas contendo enxofre, nitrogênio, dentre outras substâncias presentes nos  
28 combustíveis derivados do petróleo.

29 Uma das formas desenvolvidas para alcançar este objetivo e que vem sendo  
30 constantemente aprimorada é o hidrorrefino. Através do hidrorrefino, frações do  
31 petróleo são hidrogenadas em presença de diversos materiais com propriedades

1 catalíticas. Dependendo da natureza da carga, condições operacionais e tipo de  
2 catalisador utilizado nos processos de hidrorrefino, várias reações são possíveis,  
3 sendo algumas tão utilizadas que recebem denominações especiais, como  
4 hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS), hidrodessoxigenação  
5 (HDO), hidrodesnitrogenação (HDN), hidrogenação de aromáticos (HDA),  
6 hidrodessmetalização (HDM) e hidrocraqueamento (HC).

7 Quando se estuda a melhoria da qualidade de combustíveis como o diesel, os  
8 processos de HDS, HDN e hidrogenação de aromáticos assumem especial  
9 importância para a obtenção de cargas com baixo teor de impurezas, tornando o  
10 combustível mais eficiente e menos agressivo ao meio ambiente.

### **Hidrodessulfurização (HDS)**

11 Atualmente, o principal processo para reduzir o conteúdo do enxofre em  
12 combustíveis líquidos na indústria de refino do petróleo é o de hidrodessulfurização  
13 (HDS). O processo consiste no tratamento do combustível com hidrogênio sob  
14 condições severas de temperatura e pressão (320-380 °C, 30-70 atm) na presença de  
15 catalisadores Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os catalisadores convencionais de HDS  
16 demonstram um alto desempenho e podem reduzir o nível de enxofre no combustível  
17 em até 10 ppm. Hoje um dos grandes desafios é desenvolver novos catalisadores que  
18 podem servir como alternativa às atuais formulações, para conseguir alcançar as  
19 exigências atuais na emissão nos níveis de enxofre. O principal problema é a  
20 decomposição dos compostos organossulfurados com alto impedimento estérico, pois  
21 nas frações de nafta do petróleo a maior parte do enxofre encontra-se na forma de  
22 derivados do tiofeno e benzotiofeno que contém grupos alquílicos volumosos [11].

### **Hidrodesnitrogenação (HDN)**

23 Nas mesmas condições da reação de HDS, os compostos nitrogenados  
24 competem pelos mesmos sítios ativos responsáveis pela dessulfurização dos organo-  
25 sulfurados. Neste processo, em geral, os compostos nitrogenados são convertidos  
26 através da reação de hidrodesnitrogenação (HDN) [12].

### **Oxidação**

27 Como alternativa à hidrodessulfurização (HDS) e a hidrodesnitrogenação  
28 (HDN), nos anos de 1990 foi proposto o processo de oxidação [11]. O processo de  
29 oxidação geralmente consiste em duas etapas: a oxidação dos compostos  
30 organossulfurados e organonitrogenados seguida da remoção de produtos oxidados

1 contendo enxofre e nitrogênio dos combustíveis tratados. O processo possui várias  
2 vantagens comparando-se com o tradicional processo HDS e HDN, tais como  
3 condições moderadas (pressão ambiente e temperaturas relativamente baixas) e alta  
4 seletividade. Além disso, o processo não utiliza o hidrogênio, reagente de alto custo e  
5 difícil manipulação, e apresenta o potencial para a dessulfurização de sulfetos de  
6 elevado impedimento estéreo, por exemplo, o 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT).

7 Muitos trabalhos e patentes relativos à oxidação de sulfetos têm sido  
8 publicados e patenteados. Na grande maioria deles, o peróxido de hidrogênio é  
9 utilizado como oxidante, em combinação ou não com um ácido orgânico. Exemplos de  
10 sistemas ativos são: peróxido de hidrogênio/ácido fórmico [13-15], peróxido de  
11 hidrogênio/ácido acético [16, 17], peróxido de hidrogênio/polioxometalatos [18],  
12 peróxido de hidrogênio/complexos de ferro [19], peróxido de hidrogênio e  
13 titaniosilicatos ou carbono ativado [20]. No entanto o uso do oxidante insolúvel em  
14 hidrocarbonetos resulta na formação do sistema bifásico óleo/água limitando os  
15 processos de transferência de massa e causando perdas de óleo combustível na  
16 etapa de separação. Para tal, torna-se necessário a investigações de novos materiais  
17 que possam atuar na interface dessas duas fases de maneira que diminua os efeitos  
18 negativos de reações bifásicas [5].

### Adsorventes Seletivos

19 A utilização dos adsorventes para a remoção dos compostos sulfurados e  
20 nitrogenados de combustíveis também é um método promissor que está sendo  
21 intensivamente investigado.

22 A vantagem do processo de adsorção é a utilização de temperatura ambiente e  
23 menores pressões quando comparado com os demais. Os adsorventes utilizados são  
24 geralmente complexos de metais de transição suportados em materiais porosos como  
25 zeólitas, óxidos metálicos mistos e carvão ativado [21].

26 O grande desafio ainda no processo de adsorção para descontaminação de  
27 combustíveis líquidos derivados de petróleo é o uso de um material adsorvente que  
28 seja seletivo para compostos de enxofre e nitrogênio, mas que não adsorva, ou  
29 adsorva fracamente, hidrocarbonetos aromáticos e olefinas [10].

30 Comparado com outros adsorventes sólidos [22], recentemente os nanotubos  
31 de carbono têm atraído enorme atenção da comunidade científica devido à sua alta  
32 resistência à tração, alta resistência, flexibilidade e outras propriedades únicas  
33 estruturais, mecânicas, elétricas e físico-químicas e têm sido relatados como  
34 adsorventes [23].

## Materiais Carbonáceos

1 O desenvolvimento de materiais à base de carbono nanoestruturado, tais como  
2 os nanotubos e nanofibras, tem sido alvo de intensas pesquisas nos últimos anos  
3 devido às suas diferentes propriedades químicas e físicas. As nanofibras e nanotubos  
4 de carbono podem ser obtidos por diferentes processos, dentre os quais o mais  
5 economicamente viável é o processo conhecido como CVD (Chemical Vapor  
6 Deposition) [24]. O processo CVD consiste na decomposição térmica de gases que  
7 contêm carbono, usando um catalisador metálico. As vantagens da técnica CVD são  
8 as possibilidades de se obter um alto rendimento na síntese dos nanotubos e  
9 nanofibras de carbono, utilização de condições brandas de reação (tempo,  
10 temperatura e pressão) e ainda diferentes moléculas orgânicas tais como o metano,  
11 etileno, acetileno e mesmo o CO tem sido utilizadas como fonte de carbono [25].

12 Trabalhos recentes em nosso grupo mostraram que o etanol e o CH<sub>4</sub> são  
13 excelentes precursores para a reação com óxidos de ferro, formando fases reduzidas  
14 de Fe [26, 27], recobrando sua superfície com enorme quantidade de filamentos de  
15 carbono (Figura 1.1).

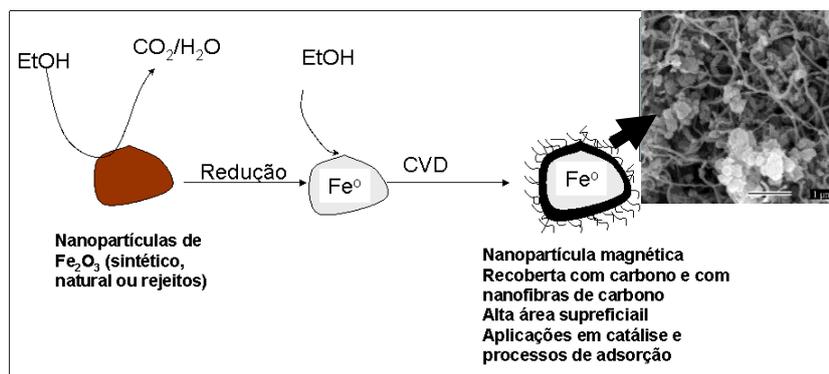


Figura 1.1. Representação esquemática da formação de nanopartículas magnéticas a partir de etanol.

## Materiais Magnéticos

16 A utilização de partículas magnéticas tem recebido atenção considerável para  
17 resolver problemas ambientais nos últimos anos, uma vez que essas partículas podem  
18 ser facilmente recuperadas através de um processo magnético simples, como a  
19 aproximação de um ímã [28].

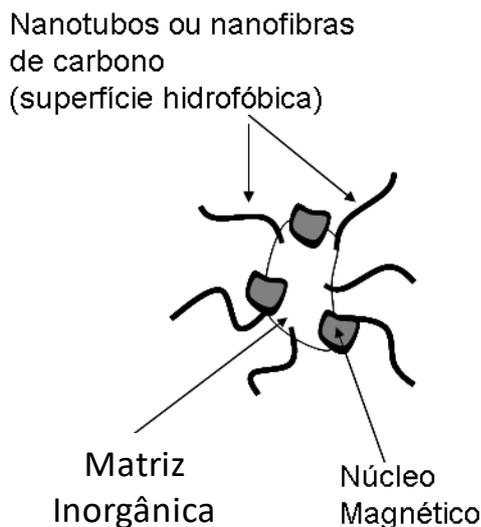
20 Materiais magnéticos, sobretudo os nanoestruturados, podem ser aplicados em  
21 diversas áreas: petroquímica, química fina, defensivos agrícolas, essências e aromas,  
22 farmacêutica, medicina e ambiental. Algumas destas aplicações incluem processos de

1 descontaminação ambiental, como em tratamento de água [29], na remoção de  
2 compostos fenólicos da água [30], remediações ambientais [31] e degradação de  
3 compostos organoclorados e na remoção de metais pesados [32]. Porém a maior  
4 aplicação desses materiais magnéticos é na área de catálise [33-35].

### Materiais Anfílicos Magnéticos

5 Com a necessidade do desenvolvimento de novos catalisadores capazes de  
6 reduzir a quantidade de enxofre e nitrogênio no petróleo, atingindo limites baixos  
7 desses contaminantes, foram produzidos neste trabalho de doutorado materiais  
8 anfílicos magnéticos à base de matrizes inorgânicas recobertas parcialmente com  
9 nanoestruturas de carbono, i.e. nanotubos e nanofibras de carbono, utilizando  
10 catalisadores de Fe, Ni e Mo.

11 Os materiais híbridos são compostos de três partes: uma parte hidrofóbica à  
12 base de nanotubos e nanofibras de carbono, uma parte hidrofílica à base de óxidos de  
13 metais (Ni, Fe e Mo) ou argila (bentonita) e uma parte magnética à base de núcleos  
14 metálicos com propriedade magnéticas (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Esquema representando os materiais magnéticos nanoestruturados

15 A utilização de carbono para formação de estruturas carbonáceas nesses  
16 materiais tem o intuito de aumentar o caráter hidrofóbico dos novos materiais além de  
17 aumentar a área específica e contribuir ativamente em processos oxidativos [36, 37] e  
18 adosrtivos [38, 39].

19 As fases carbonáceas serão produzidas a partir da deposição química do vapor  
20 do etanol [40]. O etanol é uma fonte de carbono bastante econômica e abundante,

1 principalmente no Brasil, segundo maior produtor de etanol do mundo, perdendo  
2 apenas para os Estados Unidos.

3 A presença de fases metálicas reduzidas nesses materiais traz ainda a  
4 vantagem dessas fases serem potencialmente ativas cataliticamente em reações de  
5 dessulfurização e desnitração, além de possuírem a grande vantagem de  
6 apresentarem propriedades magnéticas, o que facilita a sua retirada do meio reacional  
7 por uma simples aproximação de um campo magnético externo, podendo assim serem  
8 reutilizados, aumentando assim a eficiência do processo e abaixando assim o custo  
9 operacional.

10 A escolha das matrizes inorgânicas para a base desses materiais tentou unir o  
11 baixo custo dos materiais com propriedades catalíticas interessantes, como a  
12 presença de fases metálicas ativas como Fe e Ni, que possivelmente podem formar  
13 fases magnéticas.

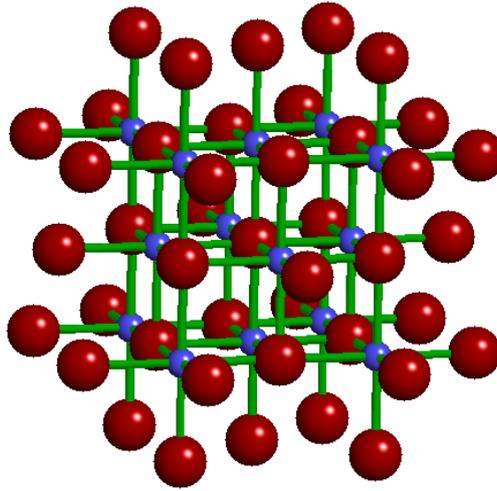
14 Estes materiais são inéditos e devido às suas propriedades devem apresentar  
15 atividades extremamente interessantes em sistemas envolvendo misturas de fases  
16 aquosas e oleosas.

### **Matrizes Inorgânicas**

17 Neste trabalho, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), o óxido de níquel (NiO) e a argila  
18 bentonita foram utilizadas como matrizes inorgânicas que foram recobertas com  
19 carbono. Por esta razão, uma breve revisão sobre esses diferentes materiais será  
20 apresentada.

### **Óxido de Níquel (NiO)**

21 O óxido de níquel (II), NiO, ocorre na natureza na forma de bunsenita (Figura  
22 1.3). A cor exata depende de fatores como pureza e tamanho de cristalito. Em geral,  
23 as propriedades do óxido de níquel dependem do método de preparação,  
24 principalmente de temperatura. O óxido de níquel pode ser obtido por calcinação de  
25 quase qualquer composto de níquel em atmosfera oxidante, por exemplo, o nitrato,  
26 oxalato ou hidróxido [41].

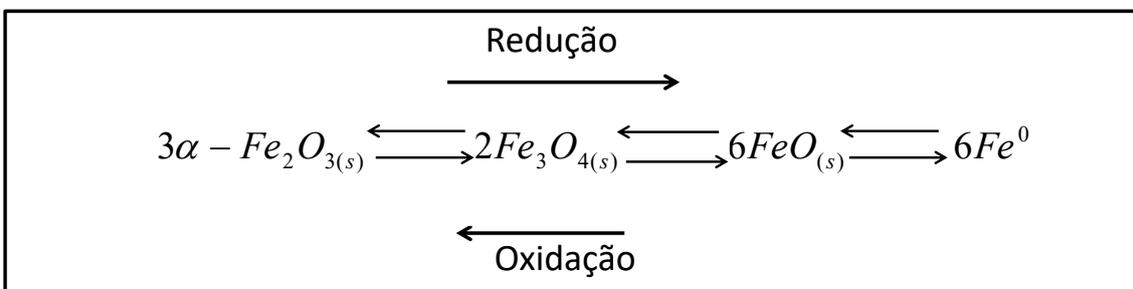


**Figura 1.3.** Representação da estrutura cristalina da bunsenite.

1 O óxido de níquel é usado na produção de catalisadores, na indústria de  
 2 esmaltes e cerâmicas e na fabricação de ferritas para a indústria eletrônica [41, 42].  
 3 Recentemente há relatos na literatura da utilização de catalisadores à base de  
 4 níquel para a quebra de hidrocarbonetos, como metano, para a formação de  
 5 nanotubos de carbono [43]. Além de suas propriedades catalíticas, o níquel metálico,  
 6 possui propriedades magnéticas, o que facilita a etapa de separação do material do  
 7 meio reacional.

### Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

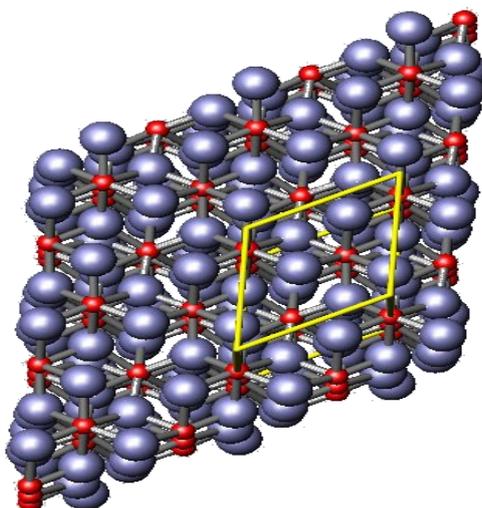
8 O elemento ferro pode ser encontrado na forma metálica em diferentes formas  
 9 alotrópicas, na forma de ligas com outros elementos como o carbono ou ligado a O  
 10 e/ou OH formando os mais variados óxidos e óxido-hidróxidos de ferro. Estes  
 11 diferentes compostos de ferro podem ser convertidos entre si através de processos de  
 12 oxidação e redução. De forma bastante simplificada, estas transformações podem ser  
 13 esquematizadas como mostrado a seguir na Figura 1.4.



**Figura 1.4.** Esquema representativo das reações de redução e oxidação das fases de ferro.

1 A hematita é o óxido de ferro mais conhecido, presente em grande variedade  
2 de solos e rochas, sendo ainda muito utilizada como pigmento. Ela possui coloração  
3 avermelhada (se finamente pulverizada) ou negra ou cinza metálico (se bastante  
4 cristalina). A hematita é muito estável, podendo ser, inclusive, o estágio final da  
5 transformação de outros óxidos de ferro [44].

6 A hematita possui a mesma fórmula que a maghemita, porém com estruturas  
7 cristalinas diferentes. A  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é isoestrutural com o coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), apresentando  
8 célula unitária hexagonal formada por pares de grupos  $\text{Fe}(\text{O})_6$  octaédricos ligados  
9 entre si (Figura 1.5). Ela pode ser obtida a partir do tratamento térmico da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que  
10 provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal. Diferente da magnetita e da  
11 maghemita, a hematita é um óxido apenas fracamente ferromagnético ( $T_c=683\text{ °C}$ )  
12 [45].



**Figura 1.5.** Representação da estrutura cristalina da hematita.

### Bentonita

13 Bentonita é uma argila plástica constituída principalmente do argilo-mineral  
14 montmorilonita, resultante da alteração “in situ” de cinzas vulcânicas.

15 De uma maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura  
16 terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com  
17 uma quantidade limitada de água [46]. As argilas são constituídas essencialmente por  
18 partículas cristalinas extremamente pequenas (dimensões abaixo de  $2\ \mu\text{m}$ ) de um  
19 número restrito de minerais denominados argilominerais [47, 48].

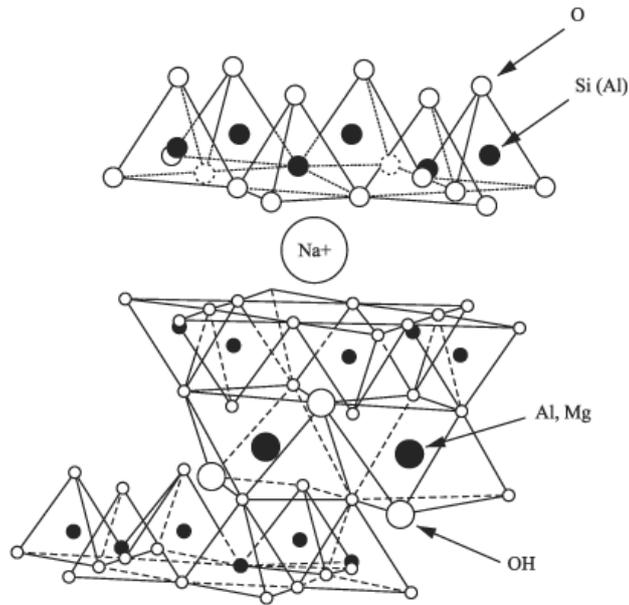
20 Internacionalmente, os argilominerais são classificados de acordo com sua  
21 cristalinidade. Para os cristalinos, existem duas classes gerais: os que possuem  
22 estrutura em camadas ou lamelar e os com estrutura fibrosa. Os silicatos com

1 estrutura fibrosa são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e  
2 paligorskita. Dessa forma, a maior parte dos argilominerais encontrados na natureza  
3 apresenta estrutura lamelar [46].

4 A bentonita é um aluminossilicato, ou seja, sua estrutura cristalina apresenta  
5 uma camada octaédrica de alumina entre duas camadas tetraédricas de sílica (Figura  
6 1.6). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou  
7 íons oxigênio e por íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions,  
8 principalmente  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , Ocasionalmente o silício e o alumínio podem ser trocados  
9 por  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , nos grupos tetraédricos e  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , dentre outros, nos  
10 grupos octaédricos. Esse processo de substituições isomórficas, denominado troca  
11 catiônica, requer cátions para compensar as cargas negativas das extremidades de  
12 suas lamelas [49].

13 A carga negativa resultante da substituição isomórfica é neutralizada pela  
14 presença dos cátions trocáveis interlamelares, comumente  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+}$  e  $\text{Na}^{+}$ . Estes  
15 cátions, por possuírem apreciáveis entalpias de hidratação, são facilmente hidratados,  
16 atribuindo, aos argilominerais, características hidrofílicas [50]. A bentonita tem a  
17 capacidade de trocar esses cátions com outros presentes em soluções aquosas de  
18 sais orgânicos ou inorgânicos, para estabilizar a carga negativa resultante.

19 Grupos hidroxila (-OH) presentes na superfície dos argilominerais também são  
20 responsáveis por determinadas características destes. Os grupos denominados  
21 hidroxila terminais, assim chamados por situarem-se em defeitos nas estruturas dos  
22 argilominerais, podem gerar cargas positivas ou negativas, dependendo do pH do  
23 meio. O valor de pH para o qual a carga superficial é nula é chamado ponto de carga  
24 zero (PCZ). Para valores de pH superiores ao PCZ do mineral, haveria uma  
25 desprotonação dos grupos hidroxilas terminais, resultando numa carga superficial  
26 negativa. Já em valores de pH abaixo do PCZ, a superfície ficaria carregada  
27 positivamente em virtude da protonação dos grupos -OH, gerando espécies  $-\text{OH}_2^{+}$   
28 [50].



**Figura 1.6.** Estrutura química da montmorilonita.

1            Dessa forma, o PCZ torna-se um importante parâmetro para uma série de  
2 fenômenos químicos como processos de adsorção-dessorção, interação entre  
3 partículas em suspensões coloidais, dentre outros [51].

4            Por serem empregadas em muitos setores industriais, as argilas bentoníticas  
5 estão incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial. Sua larga  
6 utilização pode ser atribuída à sua elevada área específica e alta capacidade de troca  
7 catiônica [52].

8            Os principais usos das bentonitas podem ser divididos em três categorias. Na  
9 primeira estão incluídas as aplicações em fundições, em materiais de vedação em  
10 engenharia civil, pelletização de minérios de ferro e em fluidos de perfuração, sendo  
11 estas as que apresentam maior consumo. Na segunda, estão incluídas as aplicações  
12 de menor consumo, como em tintas, adesivos, usos farmacêuticos, cosméticos, como  
13 cargas e na purificação de águas. Na terceira, estão incluídas as novas tendências,  
14 como nanocompósitos, engenharia de nanopartículas e heteroestruturas porosas [53].

## 1.2. Objetivos

1 O objetivo geral deste trabalho é a síntese e a caracterização de compósitos  
2 magnéticos nanoestruturados baseados em matrizes inorgânicas recobertas por  
3 carbono para serem utilizados em diferentes aplicações tecnológicas.

### Objetivos específicos

- 4 1. Preparar e caracterizar materiais anfífilos compostos por três fases:
- 5 a) Fase 1: matriz inorgânica hidrofílica: foram utilizadas as seguintes  
6 matrizes:
- 7 - hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
8 - óxido de Níquel (NiO)  
9 - bentonita
- 10 b) Fase 2: nanotubos e nanofibras de carbono: produzidos através do  
11 processo CVD na presença de catalisadores à base de Fe, FeMo, Ni  
12 e NiMo utilizando etanol como fonte de carbono;
- 13 c) Fase 3: núcleos magnéticos: formação de fases magnéticas de Fe ou  
14 Ni produzidas pela redução do óxido de ferro ou níquel (matriz  
15 mássica ou impregnado na matriz) durante o processo CVD.
- 16 2. Estudar a eliminação de compostos de enxofre e nitrogênio de combustíveis  
17 líquidos através de:
- 18 a) Processos de adsorção de compostos de S e N utilizando os  
19 compósitos magnéticos recobertos com carbono.
- 20 b) Processos de oxidação através dos materiais como catalisadores e com  
21 a utilização de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.
- 22 3. Estudar a remoção de contaminantes da indústria têxtil, utilizando o corante  
23 catiônico azul de metileno e/ou o corante aniônico índigo carmim como  
24 moléculas modelo por:
- 25 a) Adsorção  
26 b) Oxidação

### 1.3. Referências Bibliográficas

1. **Iwamoto, R.**, Regeneration of Residue Hydrodesulfurization Catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2013**, *56* (3), 109-121.
2. **Tóth, A.; Voitko, K. V.; Bakalinska, O.; Prykhod'Ko, G. P.; Bertóti, I.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D.; Gun'Ko, V. M.; László, K.**, Morphology and adsorption properties of chemically modified MWCNT probed by nitrogen, n-propane and water vapor. *Carbon* **2012**, *50* (2), 577-585.
3. **Song, C.**, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* **2003**, *86* (1-4), 211-263.
4. **Topsoe, H.**, Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts. *Journal of Catalysis* **2003**, *216* (1-2), 155-164.
5. **Murata, S.; Murata, K.; Kidena, K.; Nomura, M.**, A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy Fuels* **2004**, *18* (1), 116-121.
6. **Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, R. T.**, New sorbents for desulfurization of diesel fuels via pi-complexation. *Aiche Journal* **2004**, *50* (4), 791-801.
7. **Wang, A.; Wang, Y.; Kabe, T.; Chen, Y.; Ishihara, A.; Qian, W.**, Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: I. Sulfided Co-Mo Catalysts. *Journal of Catalysis* **2001**, *199* (1), 19-29.
8. **Yang, R. T.**, *Adsorbents: fundamentals and applications*. Wiley: New York, 2003.
9. **Chapados, D.; Bonde, S. E.; Gore, W. L.; Dolbear, G.; Skov, E.**, "Desulfurization by Selective Oxidation and Extract of Sulfur-Containing Compounds to Economically Achieve Ultra-low Proposed Diesel Fuel Sulfur Requirements". *AM-00-25, NPRA 2000 Annual Meeting*.
10. **Lee, I. S.; Bae, H.-S.; Ryu, H. W.; Cho, K.-S.; Chang, Y. K.**, Biocatalytic Desulfurization of Diesel Oil in an Air-Lift Reactor with Immobilized *Gordonia nitida* CYKS1 Cells. *Biotechnology Progress* **2005**, *21* (3), 781-785.
11. **Babich, I. V.; Moulijn, J. A.**, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel* **2003**, *82* (6), 607-631.
12. **LAREDO, S. G. C.; REYES, D. L.; CANO, H. J. A.; L., D. J.; CASTILLO, M. J. J.**, Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Appl. Catal. A* **2001**, *207*, 103-112.
13. **Aida, T.** Jpn Kokai Tokkyo Koho. JP 052-86869, 1993.
14. **Aida, T.** European Patent 565. 324, 1993.
15. **Aida, T.; Yamamoto, D.; Iwata, M.; Sakata, K.**, Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel. *Reviews on Heteroatom Chemistry* **2000**, *22*, 241-256.
16. **Rappas, A. S.** Unipure Corp., US Patent 6.402.940. 2002.
17. **Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S.**, Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent-extraction. *Fuel Processing Technology* **1995**, *42* (1), 35-45.
18. **Collins, F. M.; Lucy, A. R.; Sharp, C.**, Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1997**, *117* (1-3), 397-403.

19. **Hangun-Balkir, Y.; Alexandrova, L.; Khetan, S.; Horwitz, C. P.; Cugini, A.; Howard, B.; Link, D. D.; Collins, T. J.**, Oxidative desulfurization of automotive fuels through TAML (R) activators of hydrogen peroxide. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002**, 223, C4-C4.
20. **Hangun-Balkir, Y.; Alexandrova, L.; Khetan, S.; Horwitz, C. P.; Cugini, A.; Howard, B.; Link, D. D.; Collins, T. J.**, Oxidative desulfurization of automotive fuels through TAML (R) activators of hydrogen peroxide. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002**, 223, C4-C4.
21. **Cerutti, M.** Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “Y” trocadas com cobre. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2007.
22. **Xu, Y.; Ding, J.; Chen, H. Y.; Zhao, Q.; Hou, J.; Yan, J.; Wang, H.; Ding, L.; Ren, N. Q.**, Fast determination of sulfonamides from egg samples using magnetic multiwalled carbon nanotubes as adsorbents followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry* **2013**, 140 (1-2), 83-90.
23. **Morales-Cid, G.; Fekete, A.; Simonet, B. M.; Lehmann, R.; Cardenas, S.; Zhang, X. M.; Valcarcel, M.; Schmitt-Kopplin, P.**, In Situ Synthesis of Magnetic Multiwalled Carbon Nanotube Composites for the Clean-up of (Fluoro)Quinolones from Human Plasma Prior to Ultrahigh Pressure Liquid Chromatography Analysis. *Analytical Chemistry* **2010**, 82 (7), 2743-2752.
24. **Terrones, M.**, Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International Materials Reviews* **2004**, 49 (6), 325-377.
25. **Hernadi, K.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Siska, A.; Kiricsi, I.**, Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. *Applied Catalysis a-General* **2000**, 199 (2), 245-255.
26. **Teixeira, A. P. C.; Purceno, A. D.; Barros, A. S.; Lemos, B. R. S.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Nassor, E. C. O.; Amorim, C. C.; Moura, F. v. C. C.; Hernandez-Terrones, M. G.; Portela, F. M.; Lago, R. M.**, Amphiphilic magnetic composites based on layered vermiculite and fibrous chrysotile with carbon nanostructures: Application in catalysis. *Catalysis Today* **2012**, 190 (1), 133-143.
27. **Teixeira, A. P. C.; Tristao, J. C.; Araujo, M. H.; Oliveira, L. C. A.; Moura, F. C. C.; Ardisson, J. D.; Amorim, C. C.; Lago, R. M.**, Iron: a Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications. *J Brazil Chem Soc* **2012**, 23 (9), 1579-1593.
28. **Lin, Y.-F.; Chen, H.-W.; Chien, P.-S.; Chiou, C.-S.; Liu, C.-C.**, Application of bifunctional magnetic adsorbent to adsorb metal cations and anionic dyes in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 185 (2-3), 1124-1130.
29. **Chen, H.-W.; Kuo, Y.-L.; Chiou, C.-S.; You, S.-W.; Ma, C.-M.; Chang, C.-T.**, Mineralization of reactive Black 5 in aqueous solution by ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of a magnetic catalyst. *Journal Of Hazardous Materials* **2010**, 174 (1-3), 795-800.
30. **Zhao, X.; Shi, Y.; Wang, T.; Cai, Y.; Jiang, G.**, Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1188 (2), 140-147.
31. **Antony, J.; Qiang, Y.; Baer, D. R.; Wang, C.**, Synthesis and Characterization of Stable Iron Oxide CoreShell Nanoclusters for Environmental Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, 6 (2), 568-572.

32. **Li, L.; Fan, M.; Brown, R. C.; Van Leeuwen, J.; Wang, J.; Wang, W.; Song, Y.; Zhang, P.**, Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2006**, 36 (5), 405-431.
33. **Shen, B.; Li, Y.; Wang, Z.; He, N.**, Catalytic activity of palladium supported on magnetic nanoparticles for Heck reaction. *Chinese Journal of Catalysis* **2007**, 28 (6), 509-513.
34. **Gill, C. S.; Price, B. A.; Jones, C. W.**, Sulfonic acid-functionalized silica-coated magnetic nanoparticle catalysts. *Journal of Catalysis* **2007**, 251 (1), 145-152.
35. **Jacinto, M. J.; Kiyohara, P. K.; Masunaga, S. H.; Jardim, R. F.; Rossi, L. M.**, Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. *Applied Catalysis a-General* **2008**, 338 (1-2), 52-57.
36. **Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A.**, Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* **2009**, 155 (3), 627-636.
37. **Lima, E. C.; Royer, B.; Vagheti, J. C. P.; Simon, N. M.; da Cunha, B. M.; Pavan, F. A.; Benvenuti, E. V.; Cataluna-Veses, R.; Airoidi, C.**, Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 155 (3), 536-550.
38. **Kohl, B. A.; Domski, A.; Pavan, K.; Fortino, M.**, Use of telemedicine for the identification and treatment of sulfamethoxazole-induced methaemoglobinemia. *J Telemed Telecare* **2012**, 18 (6), 362-364.
39. **Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Vagheti, J. C. P.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A.**, Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management* **2010**, 91 (8), 1695-1706.
40. **Murakami, T.; Hasebe, Y.; Kisoda, K.; Nishio, K.; Isshiki, T.; Harima, H.**, Effective catalyst on SiO<sub>2</sub> in ethanol CVD for growth of single-walled carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials* **2008**, 17 (7-10), 1467-1470.
41. **Lascelles, K.; Morgan, L. G.; Nicholls, D.; Beyersmann, D.**, *Nickel Compounds*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: 2005.
42. **Jiao, Z. J.; Shikazono, N.; Kasagi, N.**, Study on degradation of solid oxide fuel cell anode by using pure nickel electrode. *Journal of Power Sources* **196** (20), 8366-8376.
43. **Gonzalez, I.; De Jesus, J.; Canizales, E.**, Bamboo-shaped carbon nanotubes generated by methane thermal decomposition using Ni nanoparticles synthesized in water-oil emulsions. *Micron* **42** (8), 819-825.
44. **Oliveira, L. C. A.** Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Magnetitas Dopadas com Manganês ou Magnésio. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, 2000.
45. **Cornell, R. M.; Schwertmann, U.**, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2<sup>a</sup> ed.; Wiley-VCH: 2003.

46. **Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S.**, Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova* **2002**, 25 (6B), 1145-1154.
47. **Amorim, C. F. G.** Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios-X. UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
48. **Coelho, A. C. V.; Santos, P. D.**, Special clays: What they are, characterization and properties. *Química Nova* **2007**, 30 (1), 146-152.
49. **Filho, A. P. C.; Gomes, A. S.; Lucas, E. F.**, Preparação e caracterização de organobentonita modificada com ionenos alifáticos. *Polímeros* **2005**, 15 (3).
50. **Schoonheydt, R. A.; Johnston, C. T.**, *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2006; Vol. 1.
51. **Kriaa, A.; Hamdi, N.; Srasra, E.**, Acid-base chemistry of montmorillonitic and beidellitic-montmorillonitic smectite. *Russian Journal of Electrochemistry* **2007**, 43 (2), 167-177.
52. **Cravero, F.; Keith, K. S.; Murray, H. H.; Toth, T.**, A white bentonite from San Juan Province, Argentina - geology and potential industrial applications. *Applied Clay Science* **2000**, 16 (1-2), 31-43.
53. **Menezes, R. R.; Melo, L. R. L.; Fonseca, F. A. S.; Ferreira, H. S.; Martins, A. B.; Neves, G. A.**, Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2008**, 3.2, 36-43.

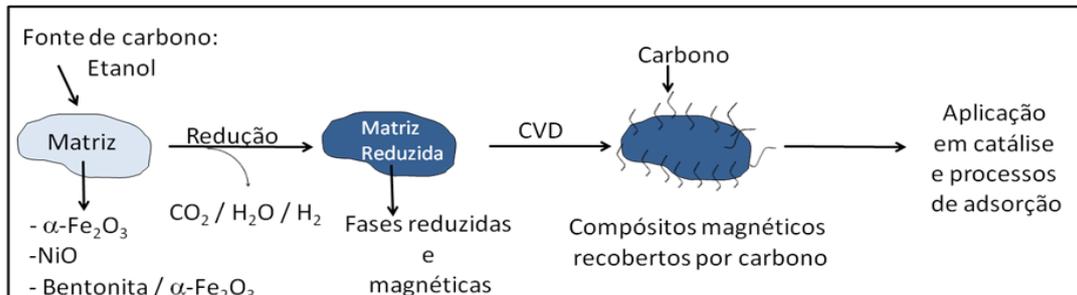
**Capítulo 2**  
**Metodología**

## 2.1. Metodologia

Foram preparados durante este trabalho diferentes materiais anfílicos magnéticos, através do recobrimento parcial de matrizes inorgânicas com carbono através do método CVD (chemical vapor deposition) utilizando o etanol como fonte de carbono (Figura 2.1).

Todos os solventes e reagentes utilizados nas sínteses dos materiais são de grau de pureza analítica (P.A) e foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

Como matrizes inorgânicas foram utilizadas: hematita sintética ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de níquel (NiO) e argila natural (bentonita) impregnadas com ferro. Estes materiais foram reduzidos pela reação com etanol resultando na formação de fases magnéticas. Foi também adicionado molibdênio a essas matrizes na tentativa de obtenção de compostos metálicos com maior quantidade de carbono nanoestruturado.



**Figura 2.1.** Esquema da produção de compostos magnéticos recobertos por carbono

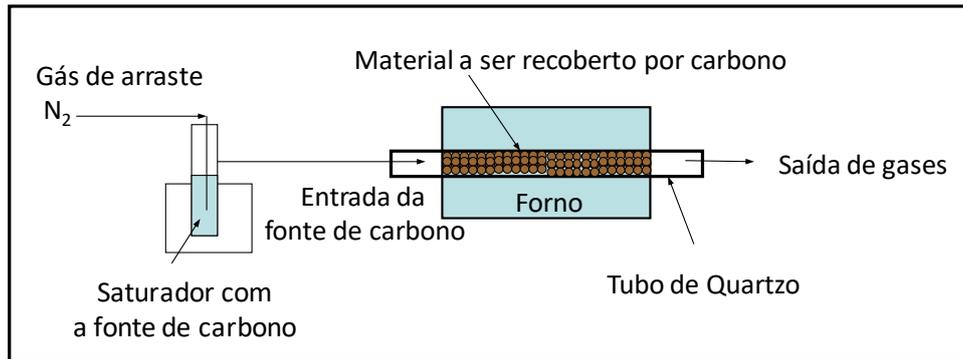
### O método CVD

O recobrimento das matrizes magnéticas (Fe, Ni e Bentonita/Fe) com carbono pode ser realizado utilizando diferentes processos e fontes de carbono. O processo utilizado nesse trabalho foi o método CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [40].

O método CVD é amplamente utilizado na síntese de nanotubos de carbono e consiste na decomposição térmica de gases que contêm carbono, usando um catalisador metálico. As vantagens da técnica CVD são as possibilidades de se obter um alto rendimento na síntese dos nanotubos e nanofibras de carbono, utilização de condições brandas de reação (tempo, temperatura e pressão) e utilização de fontes de carbono de baixo custo, altamente disponíveis, ou de fontes renováveis como o etanol, dentre outros compostos orgânicos. Além disso, é um dos processos economicamente mais viáveis para a produção industrial [24].

No processo CVD, a fonte de carbono foi introduzida no sistema através de um gás de arraste inerte ( $\text{N}_2$ ). A formação de carbono se deu em um reator constituído de

1 um tubo de quartzo em um forno tubular. As reações foram conduzidas em  
 2 temperaturas entre 700-900 °C (Figura 2.2) por 1 hora.



**Figura 2.2.** Esquema do sistema CVD para crescimento dos nanotubos e nanofibras de carbono.

### 2.1.1. Caracterização dos materiais

3 Os materiais foram caracterizados por difração de Raios X (DRX),  
 4 espectroscopia Mössbauer, análise Térmica, análise elementar (CHN e absorção  
 5 atômica), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de  
 6 transmissão (MEV), *espectroscopia* por dispersão em energia de Raios X (EDS),  
 7 ângulo de contato, magnetização de saturação, espectroscopia Raman e redução à  
 8 temperatura programada (RTP) e área superficial pelo método BET.

#### Difração de Raios X (DRX)

9 Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um aparelho Difratômetro  
 10 Rigaku, modelo D\MAX ÚLTIMA, automático com tubo de raios X de Cu, utilizando o  
 11 método do pó. As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV.  
 12 Foram feitas varreduras entre os ângulos  $10 < 2\theta < 80^\circ$  com velocidade de  $4^\circ \text{ min}^{-1}$ , onde  
 13 o silício foi usado como padrão externo. As análises foram realizadas no Centro de  
 14 Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

#### Espectroscopia Mössbauer

15 Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente, em um  
 16 espectrofotômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250 (aceleração  
 17 constante, fonte de <sup>57</sup>Co em matriz de Rh, utilizando  $\alpha$ -Fe como referência). Os  
 18 espectros foram obtidos para as amostras em pó, usando geometria de transmissão.

1 As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear  
2 (CDTN).

### **Análise Térmica**

3 As análises térmicas (TG/DTG/DTA) foram realizadas no equipamento  
4 DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra entre 3 e 10 mg,  
5 fluxo de ar de 50 mL min<sup>-1</sup>, submetidos ao aquecimento até 900°C com razão de  
6 aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### **Análise Elementar e absorção atômica**

7 As análises elementares foram realizadas no Departamento de Química da  
8 Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG. Para a determinação de carbono  
9 utilizando um aparelho Perkin Elmer 2400.

10 As análises de metais foram feitas por absorção atômica, utilizando-se o  
11 espectrômetro Hitachi Z-8200 do Laboratório de Absorção Atômica do Departamento  
12 de Química da UFMG.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

13 As análises de microscopia de varredura eletrônica (MEV) foram realizadas no  
14 Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento da marca Quanta 200 FEG FEI  
15 2006. As amostras magnéticas foram dispersas em acetona e depositadas sobre uma  
16 placa de silício para a realização da análise morfológica.

### **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

17 As análises de microscopia de transmissão eletrônica (MET) foram realizadas  
18 no Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento da marca Microscópio  
19 Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV. As amostras  
20 magnéticas foram dispersas em acetona e depositadas sobre uma placa de silício para  
21 a realização da análise morfológica

### **Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS)**

22 Espectros de EDS foram obtidos a partir das imagens MET no Centro de  
23 Microscopia da UFMG em um equipamento da marca Microscópio Eletrônico de  
24 Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV.

## **Espectroscopia Raman**

1            Para as medidas Raman foi utilizado um espectrômetro Raman Senterra da  
2 Bruker, equipado com um detector CCD. O espectrômetro possui um microscópio  
3 óptico (OLYMPUS BX51) acoplado para focalizar o feixe do laser na amostra e para  
4 coletar a luz retro-espalhada. Para excitar a amostra utilizou-se o laser no  
5 comprimento de onda de 633 nm. Os espectros Raman foram obtidos no laboratório  
6 de trabalho, Grupo de Tecnologias Ambientais - GRUTAM, do Departamento de  
7 Química.

## **Redução à Temperatura Programada (RTP)**

8            As análises de RTP foram realizadas em um equipamento CHEM BET 3000  
9 TPR Quantachrome equipado com um detector de condutividade térmica (DCT)  
10 usando H<sub>2</sub> (5 % em N<sub>2</sub>) com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Nos experimentos  
11 de TPR a amostra é submetida a um tratamento térmico controlado em atmosfera de  
12 H<sub>2</sub>, levando a uma redução gradual da amostra. Através do detector de condutividade  
13 térmica, utilizado para monitorar o consumo de H<sub>2</sub>, é possível identificar as  
14 temperaturas nas quais ocorrem os diferentes processos de redução.

15            Os perfis RTP foram obtidos no laboratório de trabalho, Grupo de Tecnologias  
16 Ambientais - GRUTAM, do Departamento de Química.

## **Área Superficial**

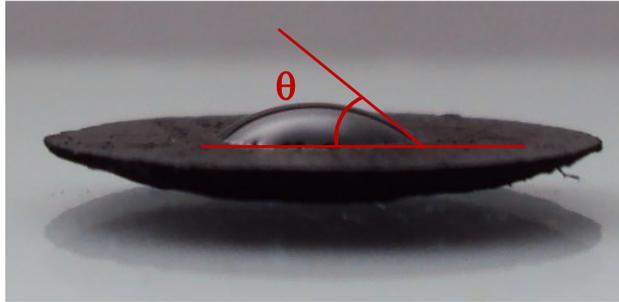
17            A área superficial específica foi determinada utilizando um instrumento  
18 Autosorb 1 Quantachrome. Os materiais foram inicialmente submetido a uma  
19 degaseificação por meio de aquecimento a 200 °C durante 20 horas em média e  
20 depois foi realizada a adsorção de nitrogênio, usando o método BET de adsorção de  
21 N<sub>2</sub>, com 22 ciclos de adsorção/dessorção.

## **Medidas de Magnetização de saturação**

22            Medidas de magnetização foram realizadas num magnetômetro LakeShore  
23 7404, Sistema de VSM. O campo magnético em função da curva de magnetização, à  
24 temperatura ambiente, foi feito com a variação do campo de -18 kOe a 18 kOe.

## Medidas de Ângulo de Contato

1 As medições de ângulo de contato foram realizadas utilizando-se uma pastilha  
 2 dos materiais e subsequentemente adicionando uma gota de 3  $\mu\text{L}$  de água destilada  
 3 na superfície da pastilha. As imagens obtidas a partir da gota de água sobre a  
 4 superfície de materiais foram utilizadas para obter o ângulo de contato formado entre a  
 5 água e os materiais (Figura 2.3).



**Figura 2.3. Determinação do ângulo de contato utilizando uma pastilha.**

6 O ângulo de contato de uma partícula na interface óleo-água é definido como o  
 7 ângulo entre a tangente da partícula no contato e a interface, em relação à fase  
 8 aquosa.

## Formação de Emulsão

9 Para os testes de formação de emulsão, foram utilizadas 4 mL de uma solução  
 10 oleosa (80% de óleo mineral, 20% tolueno e corante sudan IV a 200 ppm) e 4 mL de  
 11 água destilada, além de 15 mg de material. O objetivo de se utilizar o corante sudan IV  
 12 foi simplesmente proporcionar a coloração da fase oleosa para ficar nítida a diferença  
 13 entre as fases e também para melhor análise das imagens de emulsão no microscópio  
 14 ótico. O corante sudan IV é lipossolúvel permitindo que toda fase oleosa fosse  
 15 colorida. Foram retiradas duas séries de fotos de cada material: uma apresentando o  
 16 sistema inicial e a segunda, do sistema após agitação em Vórtex.

17 Em seguida, imagens foram realizadas em um microscópio ótico com um  
 18 aumento de 4 e/ou 10 vezes

### 2.1.2. Aplicações

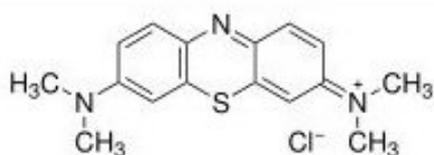
19 Os compósitos magnéticos produzidos foram testados em aplicações  
 20 catalíticas e ambientais como:

- 21 • Adsorventes de corantes;
- 22 • Oxidação de corantes em meio aquoso;

- 1 • Adsorventes de compostos sulfurados e nitrogenados;
- 2 • Oxidação bifásica de compostos sulfurados e nitrogenados.

### Testes de adsorção de corantes

- 3 Testes de adsorção de corantes foram feitos com espécies catiônicas. Para
- 4 isso, o corante azul de metileno foi utilizado como molécula modelo (Figura 2.4).



**Figura 2.4.** Estrutura do corante Azul de Metileno.

- 5 Tipicamente em 10 mL de uma solução 50 mg L<sup>-1</sup> de corante, adicionaram-se
- 6 30 mg de adsorvente. A adsorção dos corantes foi acompanhada cineticamente pela
- 7 descoloração das soluções em um espectrofotômetro UV mini 1240 – Shimadzu. As
- 8 leituras foram feitas no comprimento de onda máximo do corante, 560 nm para o azul
- 9 de metileno.

### Reações de oxidação de corante em meio aquoso

- 10 Os testes de oxidação de corante em meio aquoso foram realizados utilizando-se
- 11 se o corante azul de metileno como molécula modelo. Em um experimento típico,
- 12 adicionaram-se, a 3,5 mL de uma solução 50 mg L<sup>-1</sup> do corante, 15 mg de catalisador
- 13 e 3,5 mL de uma solução 0,27 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- 14 A concentração de corante foi monitorada ao longo do tempo em um
- 15 espectrofotômetro UV Mini 1240 Shimadzu no comprimento de onda de máxima
- 16 absorção do corante, 560 nm.

- 17 Ao final das reações, o catalisador foi removido com o auxílio de um imã e
- 18 pôde-se determinar a concentração de carbono orgânico total (COT) presente na
- 19 solução. As medidas de COT foram realizadas no equipamento TOC-VCPH Total
- 20 Organic Carbon Analyzer da Shimadzu.

21

### Testes de adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados

- 22 Testes de adsorção de compostos sulfurados foram realizados inicialmente
- 23 utilizando soluções de dibenzotiofeno (DBT) (Figura 2.5a) utilizando concentração de
- 24 50 ppm de enxofre em cicloexano e acompanhados através de análises por

1 cromatografia a gás. Testes de adsorção de compostos nitrogenados foram realizados  
2 inicialmente utilizando soluções de quinolina (QN) (Figura 2.5b) utilizando  
3 concentração de 50 ppm de nitrogênio em hexano e acompanhados através de  
4 análises por cromatografia a gás em um cromatógrafo Shimadzu GC17A, utilizando  
5 uma coluna Equity-5 com um detector FID.



**Figura 2.5.** Estrutura da molécula de dibenzotiofeno (a) e quinolina (b).

### **Reações de oxidação bifásica de dibenzotiofeno (DBT) e de quinolina (QN)**

6 Inicialmente foi-se necessário deixar a solução inicial do contaminante (DBT ou  
7 QN) em contato com os materiais anfífilos durante 24 horas para que o efeito de  
8 adsorção fosse eliminado.

9 Os testes de oxidação foram realizados em sistemas bifásicos utilizando-se  
10 dibenzotiofeno (modelo de contaminante sulfurado) e quinolina (modelo de  
11 contaminantes nitrogenados).

12 Em um experimento típico, adicionaram-se, a 10,0 mL de uma solução  
13 50 mg L<sup>-1</sup> de DBT ou QN, 30 mg de catalisador e 20 µL de uma solução 1:1 de ácido  
14 fórmico e peróxido de hidrogênio (0,27 mol L<sup>-1</sup>).

15 As reações de DBT foram acompanhadas utilizando um cromatógrafo a gás  
16 acoplado a um espectrômetro de massa (CG-MS). Através de uma curva de  
17 calibração, a diminuição da concentração de DBT foi acompanhada e os novos picos  
18 referentes aos produtos oxidados foram identificados através dos espectros de  
19 massas. Ao final das reações, o catalisador foi removido com o auxílio de um ímã.

20 As reações de QN foram acompanhadas por análise de ionização por  
21 *electrospray* (ESI-MS). Ao final das reações, o catalisador foi removido com o auxílio de  
22 um ímã.

## 2.2 Referências Bibliográficas

1. **Murakami, T.; Hasebe, Y.; Kisoda, K.; Nishio, K.; Isshiki, T.; Harima, H.**, Effective catalyst on SiO<sub>2</sub> in ethanol CVD for growth of single-walled carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials* **2008**, *17* (7-10), 1467-1470.
2. **Terrones, M.**, Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International Materials Reviews* **2004**, *49* (6), 325-377.

## **Capítulo 3**

### **Síntese, Caracterização e Aplicações de Compósitos Magnéticos baseados em Fe/C e FeMo/C**

## Resumo

1 Neste capítulo serão apresentadas a síntese, caracterização e aplicações de  
2 duas séries de compósitos magnéticos sintetizados a partir do método CVD, a primeira  
3 série à base de ferro e carbono (Fe/C) utilizando hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como precursor, e  
4 a segunda à base de ferro, molibdênio e carbono (FeMo/C), usando a hematita ( $\alpha$ -  
5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) impregnada com sal de molibdênio como precursor. Em ambos os casos o  
6 etanol foi utilizado como fonte de carbono.

7 Os materiais preparados foram então testados como catalisadores em dois  
8 tipos de reações de oxidação: (i) Reações de oxidação em solução aquosa, utilizando  
9 como molécula modelo o azul de metileno e (ii) Reações de oxidação bifásicas de  
10 compostos sulfurados e nitrogenados, utilizando como molécula modelo  
11 dibenzotiofeno e quinolina, respectivamente.

12 A série Fe/C foi caracterizada por DRX e Mössbauer onde foi possível observar  
13 que a hematita presente no material de partida foi convertida em fases mais reduzidas  
14 de ferro. A formação de carbono depositada nos materiais foi estimada por TG e  
15 confirmada por CHN e só foi considerável no material a 900 °C. Já para os materiais  
16 FeMo/C resultados de DRX e Mössbauer indicam a formação de fases mais reduzidas  
17 de ferro e molibdênio. A formação de carbono depositada no material foi observada  
18 por MEV e identificada por espectroscopia Raman, onde os materiais FeMo/C700 e  
19 FeMo/C800 apresentaram bandas D e G, características de carbono, e bandas  
20 características de carbeto de molibdênio (Mo<sub>2</sub>C) para o material FeMo/C900. A  
21 quantidade de carbono foi estimada por TG e foi de 18, 29 e 7 % para os materiais  
22 FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900, respectivamente.

23 Ambas as séries, Fe/C e FeMo/C apresentaram-se ativas nas reações de  
24 oxidação em solução aquosa da molécula modelo azul de metileno com capacidade  
25 de remoção máxima de carbono orgânico total (COT) de 25% para o material Fe/C900  
26 e 55% para o material FeMo/C900.

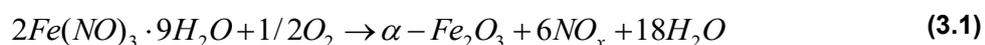
27 Medidas de ângulo de contato e testes de formação de emulsão foram feitos  
28 para o estudo da estabilidade de sistemas bifásicos na presença dos materiais. O  
29 estudo de reações bifásicas de oxidação de compostos sulfurados e nitrogenados  
30 apresentaram resultados bastante interessantes em relação aos materiais já  
31 apresentados na literatura.

### 3.1 – Materiais à base de ferro e carbono

1 Nesta primeira parte do trabalho a hematita foi utilizada como matriz inorgânica  
 2 na preparação dos compósitos magnéticos recobertos com carbono. O óxido de ferro,  
 3  $Fe_2O_3$  (hematita), foi escolhido por apresentar características muito interessantes tais  
 4 como: (i) é um bom precursor de catalisador para o crescimento de nanoestruturas de  
 5 carbono, especialmente nanotubos de carbono, (ii) em um processo de redução forma  
 6 espécies magnéticas tais como  $Fe_3O_4$  e  $Fe^0$ , tornando o material magnético, o que  
 7 facilita sua remoção em um meio reacional e (iii) por ser precursor de fases ativas para  
 8 a decomposição de  $H_2O_2$ , formando radicais hidroxilas no processo de oxidação de  
 9 compostos orgânicos

#### 3.1.1 – Síntese dos materiais Fe/C

10 Inicialmente a hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) foi sintetizada a partir do nitrato férrico nona-  
 11 hidratado [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ] (Equação (3.1)). Em cada síntese foram utilizados cerca de  
 12 5,00 g de nitrato de ferro (III), que foram aquecidos, em atmosfera de ar, em forno  
 13 tubular, a uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , até  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo mantidos a esta  
 14 temperatura por 3 horas. Após o resfriamento a hematita resultante foi homogeneizada  
 15 em gral de cerâmica.



16 Em seguida foram realizadas reações do tipo CVD (Chemical Vapor  
 17 Deposition) a  $700$ ,  $800$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando-se a  $\alpha-Fe_2O_3$  sintetizada ( $200\text{ mg}$ ) como  
 18 catalisador e etanol como fonte de carbono. As amostras foram aquecidas até a  
 19 temperatura de  $700$ ,  $800$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento igual a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  
 20 mantidas sob atmosfera de etanol em fluxo por gás nitrogênio de  $100\text{ mL min}^{-1}$ ,  
 21 permanecendo nesta temperatura por uma hora. (Figura 3.1)

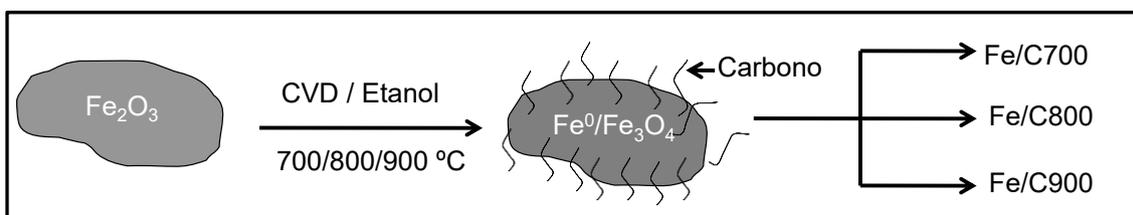


Figura 3.1. Esquema ilustrativo da deposição de carbono em materiais contendo ferro pelo método CVD.

### 3.1.2 – Caracterização dos materiais Fe/C

1 Os materiais a base de ferro após CVD com etanol em diferentes temperaturas  
 2 foram caracterizados por difração de Raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer,  
 3 Análise Térmica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia Raman.

#### Difração de Raios X

4 A Figura 3.2 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para os  
 5 materiais produzidos após reação CVD da hematita com etanol nas temperaturas de  
 6 700, 800 e 900 °C/1h.

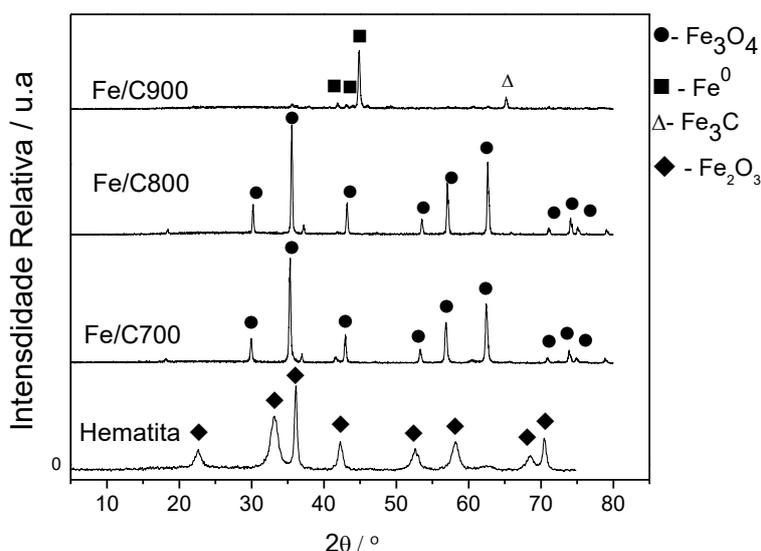
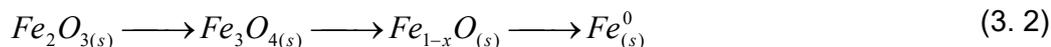


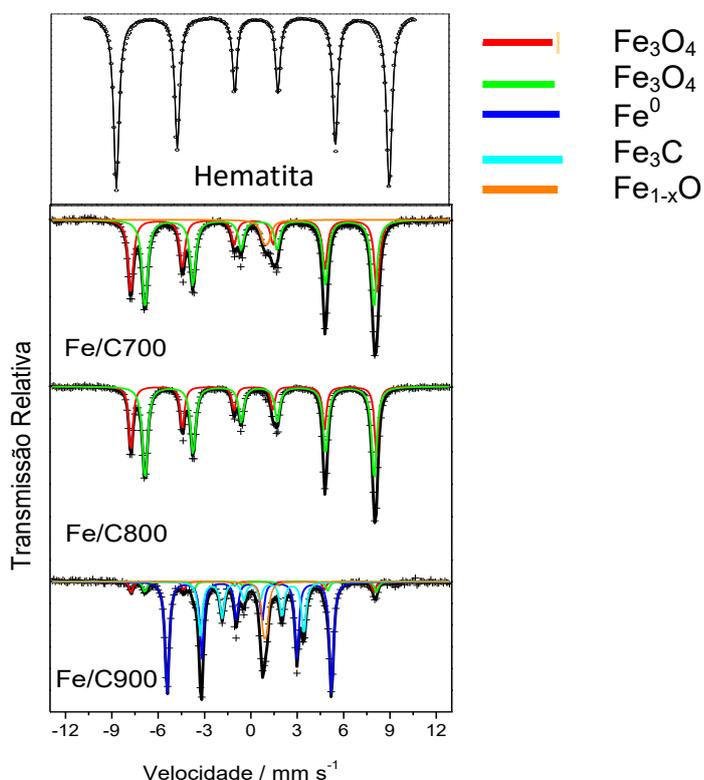
Figura 3.2. Padrão de difração de Raios X obtidos para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.

7 Observa-se pelos padrões de difrações de raios X (Figura 3.1) que o óxido de  
 8 ferro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sofre reduções progressivas através da reação com etanol com o  
 9 aumento da temperatura do processo CVD, de acordo com a equação 3.2. Nos  
 10 materiais Fe/C700 e Fe/C800 após o processo CVD a hematita foi convertida à fase  
 11 magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, após reação com etanol. Já no material obtido a 900 °C (Fe/C900)  
 12 foi possível identificar a presença de ferro metálico (Fe<sup>0</sup>) e a presença de carbeto de  
 13 ferro (Fe<sub>3</sub>C). Acredita-se que a formação de carbeto de ferro ocorra  
 14 consequentemente à formação de Fe<sup>0</sup> (Equação 3.2) por reação deste com o carbono  
 15 obtido pela oxidação do etanol (Equação 3.3).



## Espectroscopia Mössbauer

- 1 Os espectros Mössbauer obtidos para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e  
 2 Fe/C900 são apresentados na Figura 3.3.



**Figura 3.3** Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a hematita e os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.

- 3 A partir dos espectros Mössbauer foi possível identificar as fases de ferro  
 4 presentes na série de materiais sintetizados Fe/C. A porcentagem relativa dessas  
 5 fases de ferro bem como os respectivos parâmetros hiperfinos estão mostrados na  
 6 Tabela 3.1.

**Tabela 3.1. Parâmetros hiperfinos determinados para a hematita (Hm) e para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.**

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} / \text{T}$	AR / %
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-0,21	51,1	100
Fe/C700	[Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ]	0,27	0,02	49,2	34
	{Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	0,65	0,01	45,9	66
Fe/C800	[Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ]	0,28	0,03	49,3	41
	{Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	0,64	0,01	45,9	53
	Fe <sub>1-x</sub> O	1,07	0,30	-	6
Fe/C900	Fe <sup>0</sup>	0,00	0,00	33,0	52
	Fe <sub>3</sub> C	0,17	0,30	20,7	28
	[Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ]	0,25	0,03	49,3	5
	{Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	0,66	0,01	45,9	5
	Fe <sub>1-x</sub> O	1,05	0,21	-	10

$\delta$  – deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe;  $\varepsilon$  – deslocamento quadrupolar;  $\Delta$  – desdobramento quadrupolar;  $B_{hf}$  – campo magnético hiperfino; AR – área subspectral relativa; [ ] – sítio tetraédrico; { } – sítio octaédrico.

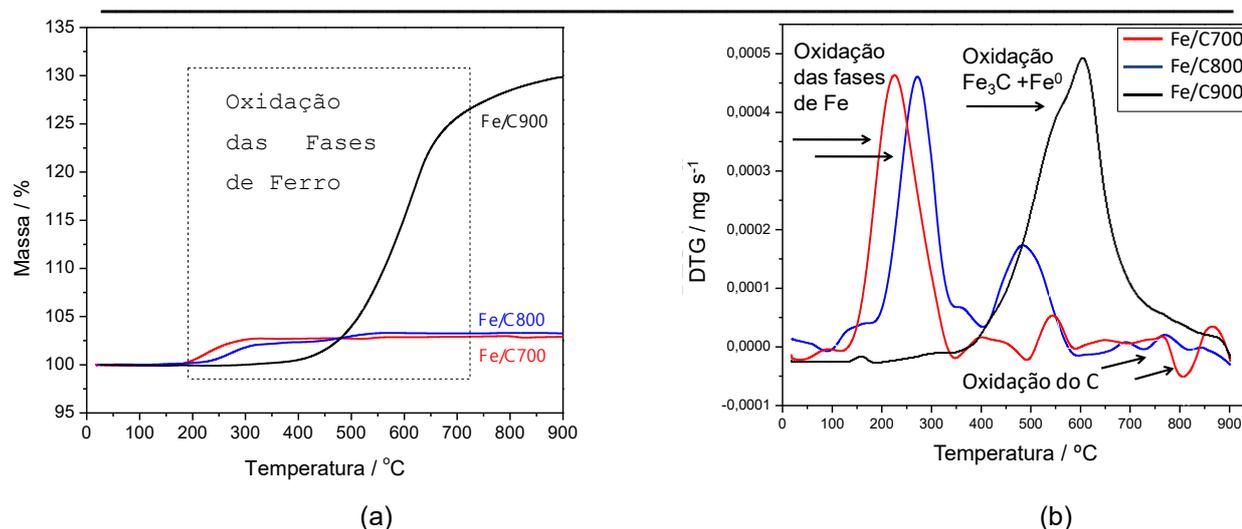
1 Como pode ser observado na Figura 3.3 e na Tabela 3.1, após a reação com  
 2 etanol a 700 °C ocorre redução de 100% da hematita para magnetita, o que pode ser  
 3 confirmado pela presença, no espectro, dos sextetos característicos dos sítios  
 4 octaédrico e tetraédrico da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Na reação realizada a 800 °C, a  
 5 hematita é reduzida a magnetita e parte dessa magnetita (6%) é reduzida a wüstita  
 6 (Fe<sub>1-x</sub>O), como indicado anteriormente pela Equação 3.2.

7 Nota-se que, com o aumento da temperatura reacional para 900 °C (Fe/C900),  
 8 90% da magnetita é convertida em fases mais reduzidas, como wüstita (Fe<sub>1-x</sub>O), fase  
 9 também observada a 800 °C, ferro metálico (Fe<sup>0</sup>) e carbeto de ferro (Fe<sub>3</sub>C), com áreas  
 10 relativas de 10, 52 e 28%, respectivamente. No entanto, a fase (Fe<sub>1-x</sub>O) identificada  
 11 nos espectros Mössbauer nas amostras obtidas nas reações a 800 e 900 °C não  
 12 foram observados por difração de raios X, devido provavelmente a esta fase  
 13 encontrar-se nanoestruturada, formada em pequena quantidade e muito dispersa.

14 Estes resultados confirmam a reação da hematita com o etanol levando à  
 15 formação de fases mais reduzidas de ferro.

### Análise Térmica

16 As curvas TG obtidas para a hematita e para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e  
 17 Fe/C900 são mostradas na Figura 3.4.

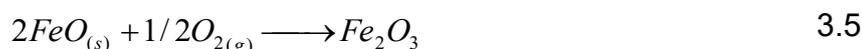
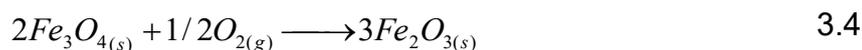


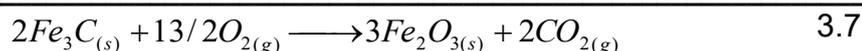
**Figura 3.4. (a) Curvas TG (em ar) e (b) Curvas DTG para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.**

1 As curvas TG para os materiais Fe/C700 e Fe/C800 apresentam um ganho de  
 2 massa entre 180-290 °C que pode estar relacionado com a oxidação de fases  
 3 reduzidas de ferro como Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e FeO (Equações 3.4 e 3.5). Como pode ser  
 4 observado pela curva DTG a velocidade máxima de ganho de massa (oxidação)  
 5 ocorre a uma temperatura inferior para o material Fe/C700, em 200 °C, quando  
 6 comparado ao material de Fe/C800, que ocorre em 250 °C o que pode ser justificado  
 7 pela maior temperatura de oxidação do FeO em relação a magnetita.

8 Já para o material Fe/C900 um elevado ganho de massa ocorre entre 400 a  
 9 700 °C e pode estar relacionado com a oxidação de Fe metálico e carbeto de ferro  
 10 (equação 3.6 e 3.7). Como pode ser observado pela curva DTG o máximo de ganho  
 11 de massa ocorre a aproximadamente 600 °C e próximo a este máximo observa-se um  
 12 alargamento da derivada, o que pode evidenciar a presença de dois tipos de ferro no  
 13 material, tais como na forma de ferro metálico e carbeto de ferro. Como essas  
 14 espécies são mais estáveis que os óxidos de ferro formados nas amostras Fe/C700 e  
 15 Fe/C800, observa-se a oxidação em temperaturas mais elevadas.

16 Nos materiais Fe/C não foi possível observar pela TG perda de massa relativa  
 17 à oxidação de carbono, pois como as oxidações de fases de ferro ocorrem em  
 18 temperaturas próximas da oxidação de carbono, esses eventos possivelmente estão  
 19 sobrepostos.





1 A quantidade de carbono formada nos materiais foi estimada por  
 2 termogravimetria. Considerando que a variação de massa no processo está  
 3 relacionada com o aumento de massa devido à oxidação das fases de ferro e a  
 4 diminuição de massa devido à oxidação de carbono, podemos simplificar o processo  
 5 da seguinte maneira:

$$6 \quad \Delta m = m_{\text{oxidFe}} - m_{\text{oxidC}}$$

$$7 \quad \%TG = \%_{\text{oxidFe}} - \%_{\text{oxidaC}}$$

8 Para realização dos cálculos, os teores das fases de ferro ( $Fe_3O_4$  e  $Fe_{1-x}O$ )  
 9 informados por espectroscopia Mössbauer foram usados para calcular a massa final  
 10 que seria obtida após a oxidação destas fases reduzidas para  $Fe_2O_3$ . Em seguida,  
 11 comparou-se esta massa final calculada com a massa percentual obtida na curva TG.  
 12 A diferença encontrada atribui-se à perda de carbono no processo, em outras  
 13 palavras, a quantidade de carbono formado nas reações com etanol. As quantidades  
 14 de carbono calculadas são mostradas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2. Quantidade de carbono formada nos materiais estimada por TG.**

Amostra	Quantidade de C (%)
Fe/C700	0,6
Fe/C800	0,7
Fe/C900	3,5

15 Quando comparado com os outros materiais observa-se que apenas o material  
 16 a 900 °C (Fe/C900) apresenta uma quantidade considerável de carbono depositado.

### Análise Elementar

17 Para quantificar melhor a quantidade de carbono depositada nos materiais  
 18 obteve-se a Análise Elementar (CHN) para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.  
 19 A Tabela 3.3 resume as informações obtidas através da Análise Elementar e a  
 20 comparação com os cálculos teóricos estimados a partir das curvas TG's.

**Tabela 3.3. Análise elementar para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.**

Amostra		C (%)
Fe/C700	Calculado /TG	0,6
	Experimental	0,51
Fe/C800	Calculado/TG	0,7
	Experimental	0,60
Fe/C900	Calculado/TG	3,5
	Experimental	3,32

- 1 Observa-se que os valores encontrados por Análise Elementar estão de acordo  
2 com os valores calculados através da Análise Térmica.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

- 3 A Figura 3.5 mostra as micrografias obtidas para a hematita antes do processo  
4 CVD e para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.

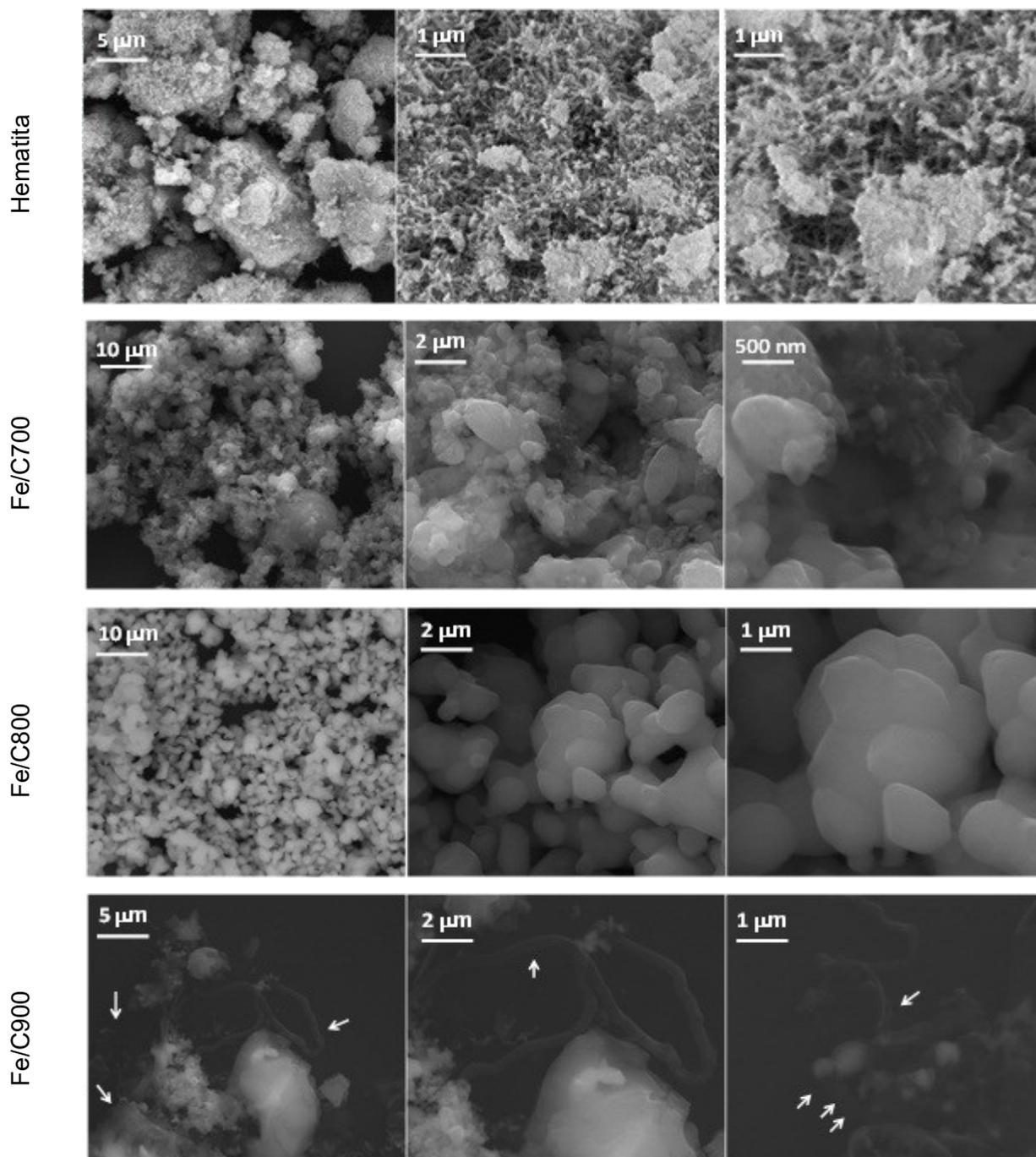


Figura 3.5. Imagens obtidas por MEV para a hematita para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.

1 As imagens obtidas para a hematita pura é característica de óxidos de ferro,  
2 mostrando superfícies bastante irregulares e pontiagudas e com tamanhos de grãos  
3 variados. Já os materiais Fe/C apresentam formas mais arredondadas devido  
4 provavelmente a uma sinterização, especialmente para as partículas menores.

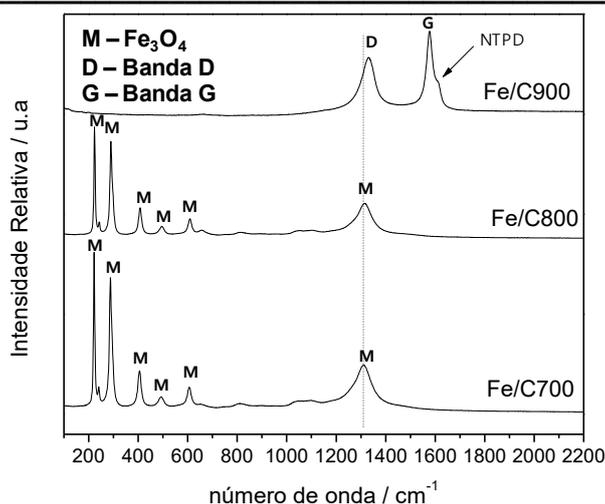
5 Já no material Fe/C900 pode ser observada uma superfície recoberta e ainda  
6 a presença de filamentos (indicados pelas setas) provavelmente formados por  
7 carbono. Em temperaturas inferiores, 700 e 800 °C, não foi possível observar a  
8 presença de carbono devida à concentração muito baixa.

## Espectroscopia Raman

9 A espectroscopia Raman é uma importante técnica que permite identificar as  
10 estruturas de carbono tanto na forma grafítica quanto desordenado como carbono  
11 amorfo e defeitos nas estruturas de grafite. Estas estruturas de C apresentam modos  
12 vibracionais característicos que aparecem em regiões diferentes de um espectro  
13 Raman e facilitam a caracterização de materiais contendo C. As principais  
14 informações obtidas a partir da análise de um espectro Raman para as amostras  
15 sintetizadas, são:

- 16 (1) Estrutura grafítica: aparece na região de frequência de 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ ,  
17 resultado da vibração conhecida como banda G na qual dois átomos de C  
18 vibram tangencialmente, um contra o outro.
- 19 (2) Carbono amorfo e defeitos na estrutura grafítica: provoca o aparecimento  
20 da banda D entre 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ , que representa o modo vibracional de  
21 material desordenado. A razão das intensidades relativas das bandas G e  
22 D,  $I_G/I_D$ , é uma medida relativa da quantidade de carbono amorfo e defeitos  
23 formados no processo.

24 A Figura 3.6 indica os espectros Raman (obtidos com laser 514,5 nm) para os  
25 diferentes materiais.



**Figura 3.6. Espectros Raman obtidos para as amostras Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900.**

1 Os espectros Raman das amostras Fe/C700 e Fe/C800 apresentam sinais  
 2 característicos de magnetita [54] como indicado na Tabela 3.4, confirmando os  
 3 resultados obtidos nas análises anteriores. Como esperado, no material Fe/C900 não  
 4 há sinais característicos de magnetita. Em contrapartida há a presença de sinais  
 5 referentes ao carbono com picos em  $1578\text{ cm}^{-1}$  referente à banda G e em  $1331\text{ cm}^{-1}$   
 6 relacionada à banda D. Estes modos vibracionais referem-se ao estiramento C-C  
 7 tangencial de material carbonáceo grafitizado e com a vibração de material  
 8 carbonáceo desordenado (amorfo), respectivamente [55]. A presença de um ombro na  
 9 banda G (Figura 3.6, seta indicativa) pode estar associada à nanotubos de paredes  
 10 duplas [56].

11 Com o intuito de relacionar a quantidade de carbono amorfo e carbono grafitico  
 12 na amostra Fe/C900 a razão  $I_G/I_D$  foi calculada e o valor encontrado foi de 1,5. Quanto  
 13 maior for o valor da razão  $I_G/I_D$ , menor a quantidade de carbono amorfo ou defeitos  
 14 formados. Logo pode-se inferir que a quantidade de carbono grafitico na amostra é  
 15 superior a quantidade de carbono amorfo.

**Tabela 3.4. Bandas Características de Magnetita e Carbono (Banda D e G)**

Amostras	Bandas Características ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Banda D	Banda G
Fe/C700	222, 288, 407, 496, 603 1309	-	-
Fe/C800	220, 290, 408, 493, 608 1309	-	-
Fe/C900	-	1331	1578

## 3.2 – Materiais à base de Ferro/Molibdênio e Carbono

1 Como observado no item 3.2 desse capítulo, os materiais a base de hematita  
 2 sintética não obtiveram quantidades significativas de carbono depositadas na  
 3 superfície dos materiais. Com o intuito de aumentar a quantidade de carbono  
 4 depositada nos materiais foram sintetizados compósitos bimetálicos de ferro e  
 5 molibdênio para possível recobrimento com carbono. O molibdênio é bem conhecido  
 6 na literatura por aumentar o rendimento e a organização de materiais carbonáceos,  
 7 especialmente quando utilizado na síntese de nanotubos de carbono [57-59].

8 A seguir serão descritas a síntese dos materiais baseados em ferro  
 9 impregnado com molibdênio (FeMo) e a posterior deposição de carbono em sua  
 10 superfície (FeMo/C), bem como a caracterização dos materiais obtidos.

### 3.2.1 – Síntese dos materiais FeMo/C

11 Inicialmente sintetizou-se hematita como descrito no tópico 3.1. Em seguida  
 12 adicionou-se 2,0 g de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a uma solução de 4,41 g de heptamolibdato  
 13 de amônio tetra hidratado,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , em 50 mL de água. A suspensão foi  
 14 aquecida à aproximadamente 60 °C, sob agitação constante, até completa evaporação  
 15 da água. Finalmente a hematita impregnada foi calcinada a 400 °C por 3h, o material  
 16 resultante foi denominado de FeMo. A Figura 3.7 apresenta um esquema ilustrativo da  
 17 síntese.

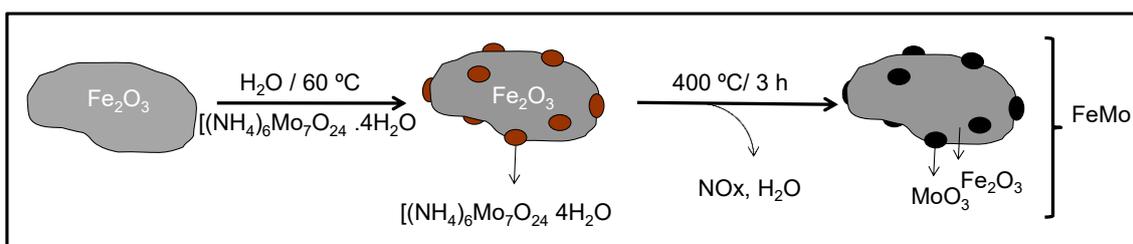


Figura 3.7. Esquema ilustrativo da impregnação da hematita com heptamolibdato de amônio.

18 A deposição de carbono pelo método CVD com etanol foi feita a partir de  
 19 200 mg do material FeMo em diferentes temperaturas: 700 °C, 800 °C e 900 °C. As  
 20 amostras foram aquecidas até a temperatura desejada com uma taxa de aquecimento  
 21 igual a 10 °C  $\text{min}^{-1}$  e permanecendo nesta temperatura por uma hora sob fluxo de  
 22 etanol em nitrogênio. Os materiais foram denominados FeMo/C700, FeMo/C800 e  
 23 FeMo/C900, onde um esquema ilustrativo da reação pode ser visualizado na Figura  
 24 3.8.

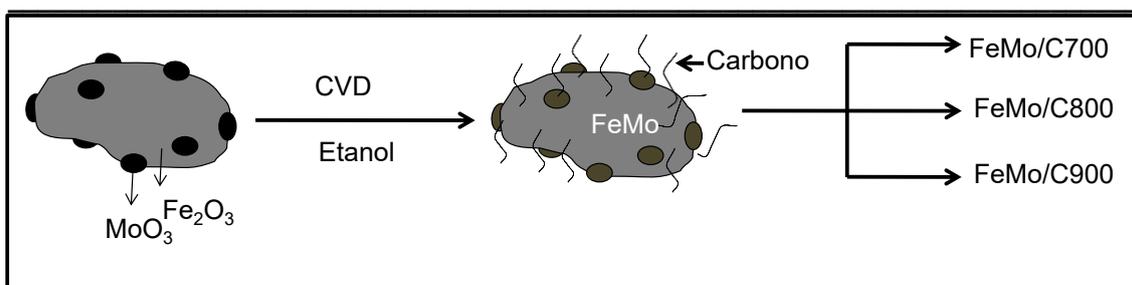


Figura 3.8. Esquema de deposição de carbono sobre as amostras  $\text{FeMo}_{(s)}$  pelo método CVD.

### 3.2.2 – Caracterização dos Materiais à base de FeMo e Carbono

- 1 Os materiais a base de ferro e molibdênio após CVD com etanol em diferentes
- 2 temperaturas foram caracterizados por difração de Raios X (DRX), espectroscopia
- 3 Mössbauer, Análise Térmica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV),
- 4 Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS), Microscopia eletrônica de
- 5 Transmissão (MET) e espectroscopia Raman.

#### Difração de Raio X

- 6 A Figura 3.9 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para os
- 7 materiais baseados em FeMo após reação CVD com etanol nas temperaturas de 700,
- 8 800 e 900 °C por 1h.

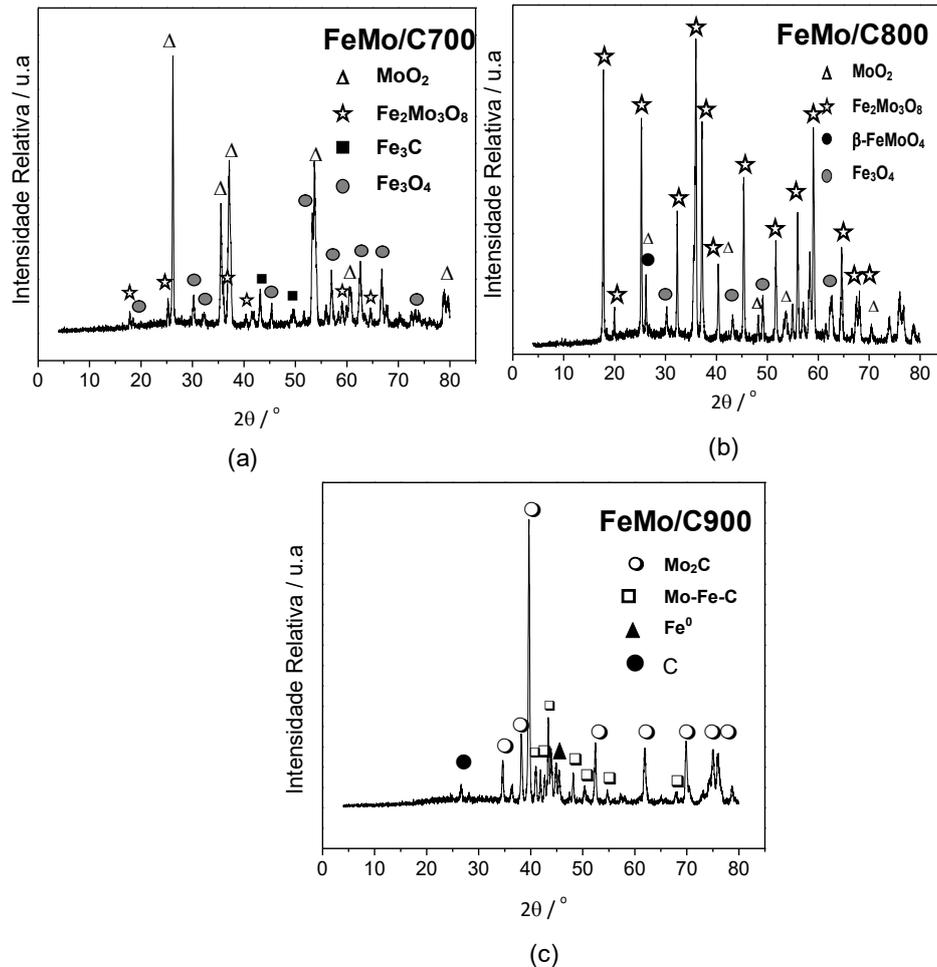
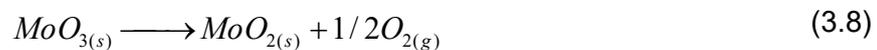


Figura 3.9. Padrão de difração de Raios X obtidos para os materiais (a) FeMo/C700, (b) FeMo/C800 e (c) FeMo/C900.

1 Observa-se na Figura 3.9, que os três materiais apresentam distintas fases  
 2 oxidadas de ferro e molibdênio. No material FeMo/C700 a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) do  
 3 material de partida é convertida em magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).  
 4 Observa-se também óxido de molibdênio IV ( $\text{MoO}_2$ ) formado provavelmente pela  
 5 redução do óxido de Molibdênio VI ( $\text{MoO}_3$ ), também contido no material de partida  
 6 FeMo (equação 3.8).



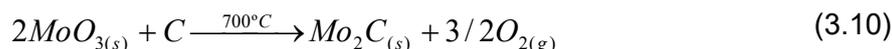
7 Após o CVD a 700 °C observa-se também a formação da fase  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  
 8 kamiokita, comumente formada acima de 700 °C em presença de ferro e molibdênio  
 9 em atmosferas redutoras como indicado pela equação 3.9 [60].



10 O material FeMo/C800 também mostra a formação das fases magnetita  
 11 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), óxido de molibdênio IV ( $\text{MoO}_2$ ) e kamiokita ( $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ) como no material a  
 12 700 °C.

1 No entanto, a 800 °C, observa-se uma fase distinta referente a molibdato de  
 2 ferro (II) ( $\beta$ -FeMoO<sub>4</sub>) que provavelmente pode ter sido formada através da reação  
 3 entre MoO<sub>3</sub> e ferro nesta temperatura.

4 Já para o material FeMo/C900 observa-se a presença de ferro metálico (Fe<sup>0</sup>) e  
 5 a formação de uma fase Mo-Fe-C em pequenas quantidades [61]. Para o material  
 6 FeMo/C900 nota-se também a formação de carbeto de molibdênio (Mo<sub>2</sub>C) e carbono,  
 7 provavelmente depositado sobre a superfície do material. A formação do carbeto de  
 8 molibdênio a partir do óxido de molibdênio (IV) pode ser dada a partir da reação  
 9 descrita na equação 3.10 abaixo.



### Espectroscopia Mössbauer

10 Os espectros Mössbauer obtidos para os materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e  
 11 FeMo/C900 são apresentados na Figura 3.10.

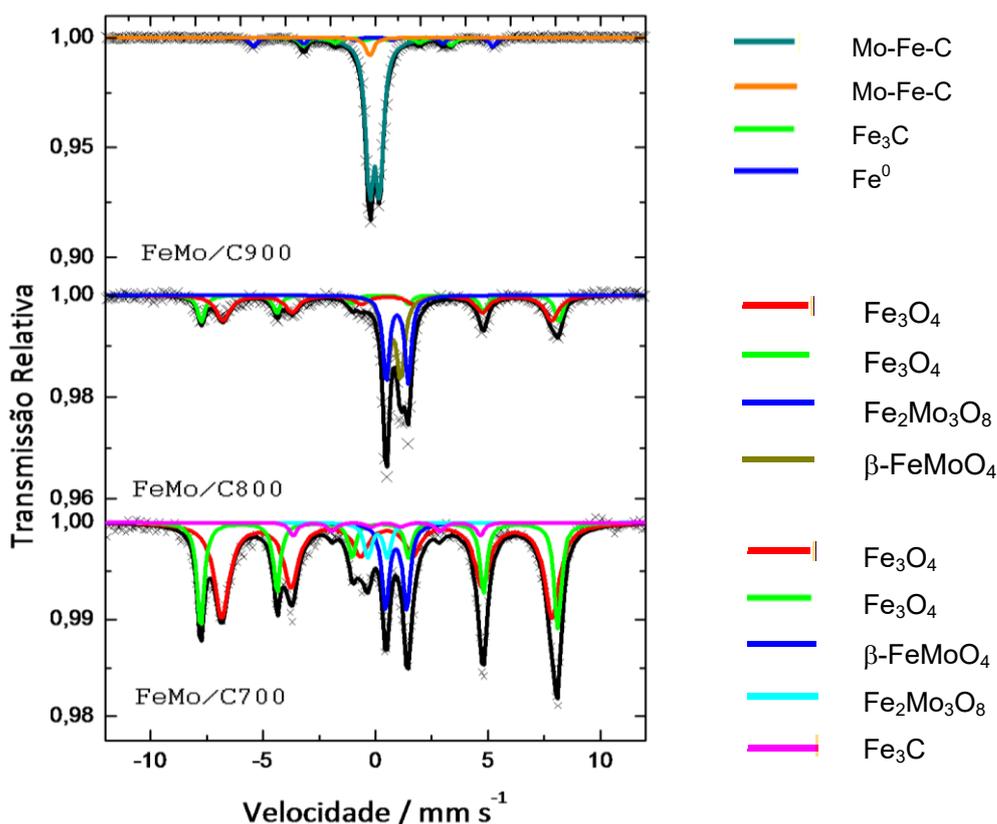


Figura 3.10. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para os materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900.

12 Os parâmetros hiperfinos obtidos para os materiais confirmam a presença de  
 13 fases reduzidas de ferro e ligas de Fe e Mo (Tabela 3.5). Pelo espectro Mössbauer  
 14 pode-se confirmar que após o tratamento térmico a 700 °C ocorre a formação de 70%

1 de magnetita, 5% de kamiokita ( $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ) [60] e 4% de carbeto de ferro, fases já  
 2 identificadas por DRX. Porém no material a 700 °C nota-se 11% de molibdato de  
 3 ferro (II) ( $\beta\text{-FeMoO}_4$ ), não identificado por difração de Raios X, possivelmente pela  
 4 baixa concentração e possivelmente altamente dispersa no material ou pela baixa  
 5 cristalinidade.

6 Observa-se ainda que, com o aumento da temperatura de tratamento para  
 7 800 °C a quantidade relativa de magnetita na amostra diminui de 80% para 49% de  
 8 área relativa, e aumenta consideravelmente a formação de kamiokita e molibdato de  
 9 ferro (II), com área relativa de 25% e 26%, respectivamente. Ou seja, pode-se concluir  
 10 que o aumento da temperatura favorece a conversão de magnetita a compostos  
 11 bimetalicos de ferro e molibdênio.

12 Em temperaturas maiores (900 °C) observa-se a total conversão da magnetita  
 13 presente nos demais materiais às fases de Mo-Fe-C e Fe-Mo-C [61], com área relativa  
 14 de 78% e 5%, e a formação de ferro metálico e carbeto de ferro, com área relativa de  
 15 8% e 5%, respectivamente.

**Tabela 3.5. Parâmetros hiperfinos determinados para os diferentes materiais.**

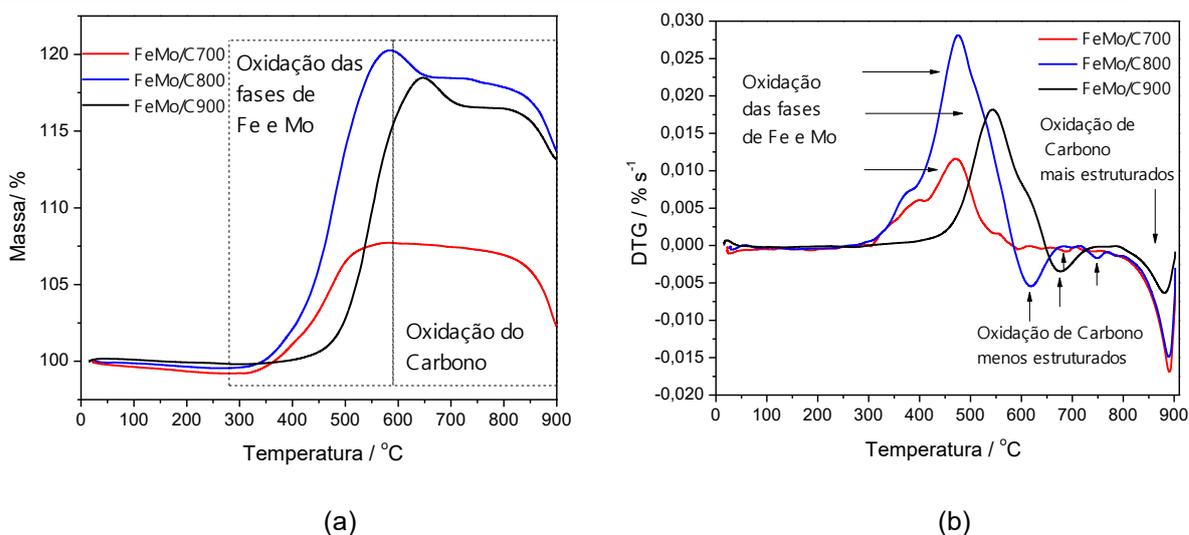
Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} / \text{T}$	AR / %
FeMo/C700	[ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	0,28	0,04	49,2	28
	{ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ }	0,64	0,03	45,1	52
	$\beta\text{-FeMoO}_4$	1,08	0,93	-	11
	$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	0,39	0,86	-	5
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,28	0,04	25,0	4
FeMo/C800	[ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	0,30	-0,02	49,2	18
	{ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ }	0,56	0,03	45,3	31
	$\beta\text{-FeMoO}_4$	1,06	0,98	-	26
	$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	0,90	0,68	-	25
FeMo/C900	$\text{Fe}^0$	0,00	0,00	33,0	8
	Mo-Fe-C	0,06	0,44	-	78
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,17	0,00	20,20	9
	Fe-Mo-C	-0,16	-	-	5

$\delta$  – deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\varepsilon$  – deslocamento quadrupolar;  $\Delta$  –  
 desdobramento quadrupolar;  $B_{hf}$  – campo magnético hiperfino; AR – área subspectral relativa;  
 [ ] – sítio tetraédrico; { } – sítio octaédrico.

16 Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por DRX e  
 17 comprovam a oxidação do etanol pelo material FeMo, que leva a formação de fases  
 18 mais reduzidas de ferro e molibdênio.

### Análise Térmica

19 A Figura 3.11 mostra as curvas TG e DTG obtidas para os materiais  
 20 FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900.



**Figura 3.11. Curvas TG (em ar), DTG obtidas para os materiais FeMo/C70, FeMo/C800 e FeMo/C900.**

1           As curvas TG e DTG mostram que os materiais apresentam um ganho de  
2 massa contínuo na faixa de temperatura de 300 a 600 °C aproximadamente. Este  
3 ganho de massa está possivelmente relacionado com a oxidação de fases reduzidas  
4 de ferro e molibdênio. Para os materiais FeMo/C700 e FeMo/C800 nota-se um  
5 alargamento, na curva DTG, para o ganho de massa na faixa de 300 a 450 °C o que  
6 provavelmente está relacionado ao ganho de massa referente a fases distintas de  
7 ferro e molibdênio. Pode-se notar que na curva DTG para o material FeMo/C900 há  
8 apenas um ganho de massa bem definido e em temperatura superior aos demais  
9 materiais, e como pode ser comprovado pelo DRX o material só apresenta fases de  
10 ferro metálico, que oxida a temperaturas superiores às demais fases de ferro  
11 encontradas nos materiais FeMo/C700 e FeMo/C800. A 600 °C observa-se uma perda  
12 de massa para todos os materiais. Possivelmente essa perda de massa está  
13 relacionada à oxidação de carbono menos estruturado formado nos materiais. Já a  
14 aproximadamente 900 °C observa-se novamente uma perda bem definida de massa  
15 para todos os materiais o que pode estar relacionado à oxidação de carbono na forma  
16 de carvão de ferro, normalmente mais estruturado e altamente estável comparados  
17 com outros tipos de carbonos depositados nos materiais. Foi observado pelo  
18 Mössbauer que o aumento de temperatura de CVD diminui a formação de carvão de  
19 ferro, o que pode ser comprovado pela curva DTG onde se observa que a perda de  
20 massa em 900 °C diminui com o aumento da temperatura de CVD para produção dos  
21 materiais.

22           A quantidade de carbono formada após a reação com etanol foi estimada por  
23 termogravimetria. Considerando que a variação de massa no processo está  
24 relacionada com o aumento de massa devido à oxidação das fases de ferro e

1 molibdênio e a diminuição de massa devido à oxidação de carbono, podemos  
 2 simplificar o processo da seguinte maneira:

$$3 \quad \Delta m = m_{\text{oxidFe}} - m_{\text{oxidC}}$$

$$4 \quad \%TG = \%_{\text{oxidFe}} - \%_{\text{oxidaC}}$$

5 Para realização dos cálculos, os teores das fases de ferro e molibdênio  
 6 informados por espectroscopia Mössbauer foram usados para calcular a massa final  
 7 de carbono que seria obtida após a oxidação destas fases reduzidas para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  
 8 MoO<sub>3</sub>. Em seguida, comparou-se esta massa final calculada com a massa percentual  
 9 obtida na curva TG. A diferença encontrada atribui-se à perda de massa referente à  
 10 oxidação do carbono presente no material. As quantidades de carbono calculadas são  
 11 mostradas na Tabela 3.6.

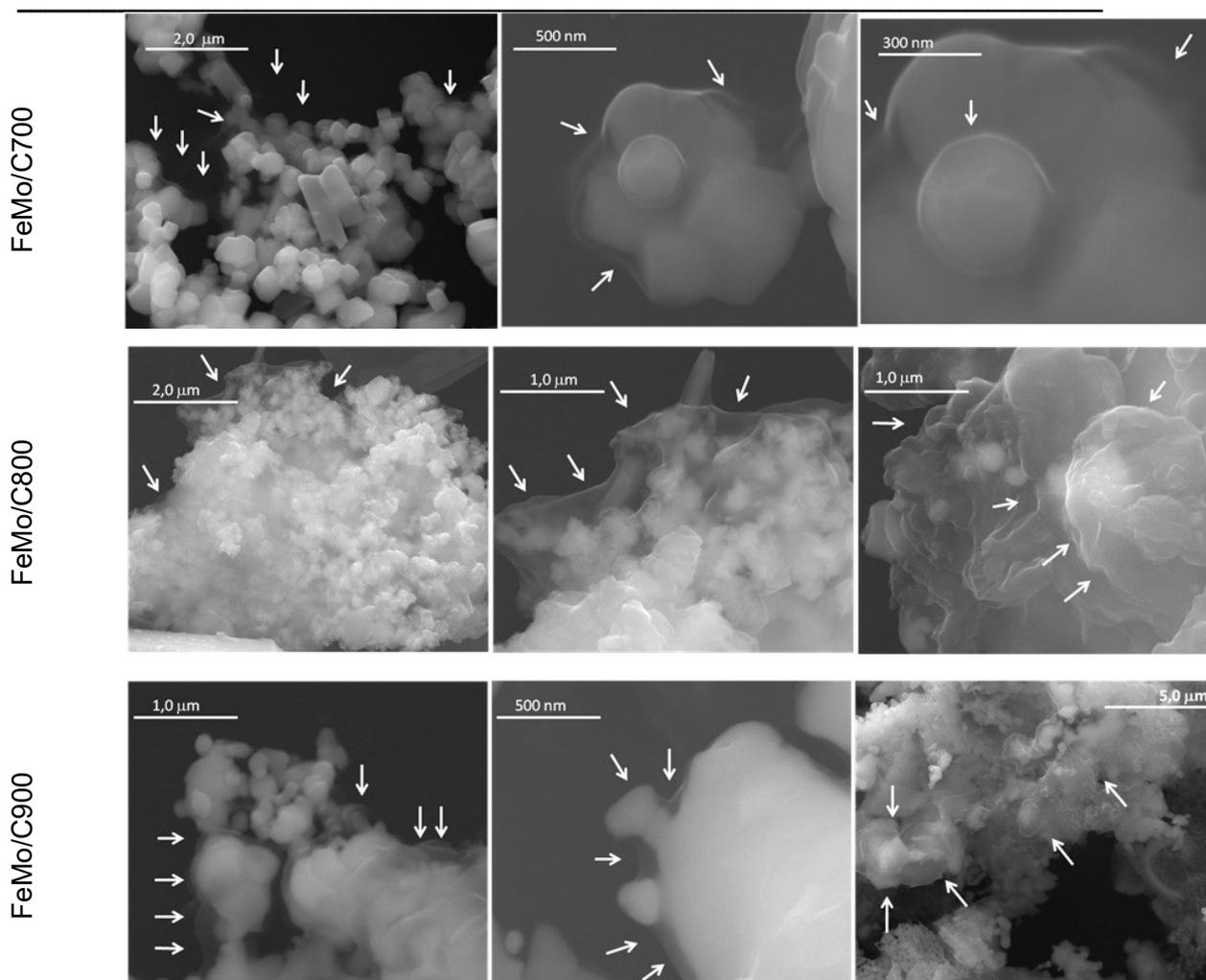
**Tabela 3.6. Quantidade de carbono estimado por TG para os materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900.**

Amostra	Quantidade de C / %
FeMo/C700	18
FeMo/C800	29
FeMo/C900	7

12 Observa-se que a reação do compósito FeMo com etanol leva a formação de  
 13 uma quantidade máxima de carbono de 29%, observado para a amostra FeMo/C800.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

14 Na tentativa de observar a morfologia dos materiais formados, tais como a  
 15 organização e distribuição dos tipos de carbono depositados na superfície dos metais,  
 16 foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os  
 17 materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900, como indicado na Figura 3.12.



**Figura 3.12. Imagens obtidas por MEV para os materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900**

1            Pode ser observado pela Figura 3.12 que a impregnação com molibdênio  
 2            modifica significativamente a superfície da hematita. Pode-se notar em todos os  
 3            materiais a presença de uma fina camada atribuída a material carbonáceo recobrendo  
 4            quase todo o material (indicado pelas setas na Figura 3.12), sugerindo a formação dos  
 5            compósitos FeMo/C. Estas imagens mostram que a introdução de molibdênio nos  
 6            materiais realmente favorece a formação de carbono sob os mesmos.

### **Microscopia eletrônica de Transmissão - MET**

7            Através de imagens de TEM para o material FeMo/C800 (Figura 3.13) pode-se  
 8            observar partículas metálicas (ferro e molibdênio), pontos mais escuros nas imagens,  
 9            encapsuladas por carbono, pontos mais claros nas imagens, demonstrando a eficácia  
 10          do processo de CVD. Para os outros materiais é notável a mesma morfologia.

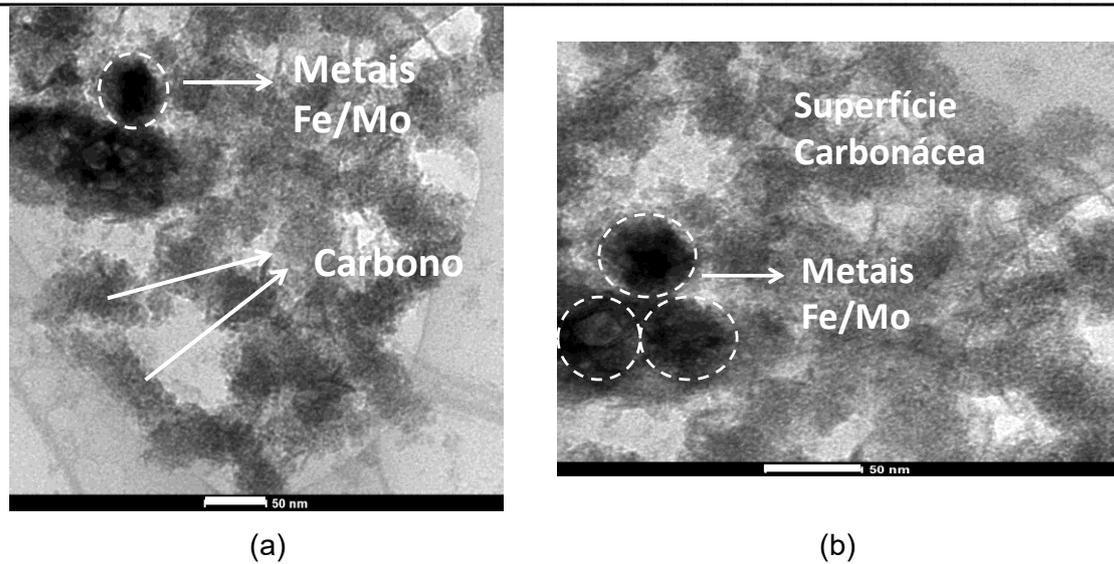


Figura 3.13. Imagens de MET para o material FeMo/C800.

### Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia - EDS

1 Espectros de EDS foram obtidos a partir das imagens de MET. A microanálise  
2 do EDS de FeMo/C800 (Figura 3.14) indica um pico mais intenso relacionado ao  
3 carbono além da presença de ferro e de molibdênio corroborando com o padrão de  
4 difração de raios X (Figura 3.9). O sinal de cobre presente é devido ao porta-amostra  
5 do equipamento. Os espectros EDS confirmaram uma oxidação do etanol pelo ferro e  
6 molibdênio presentes no material, com redução das fases metálicas.

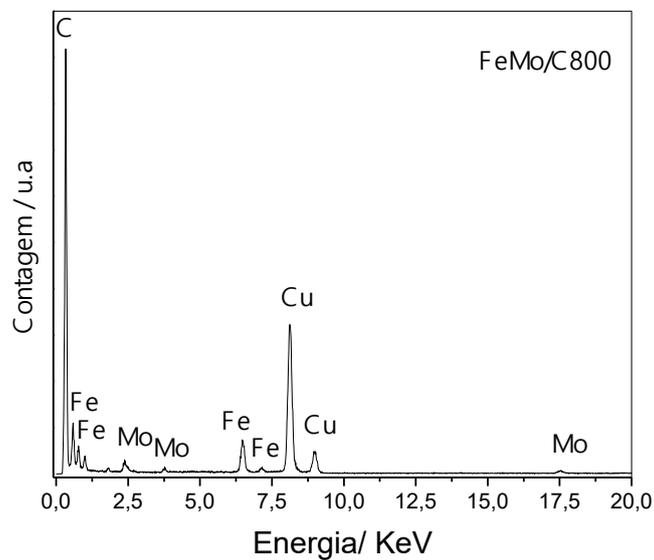
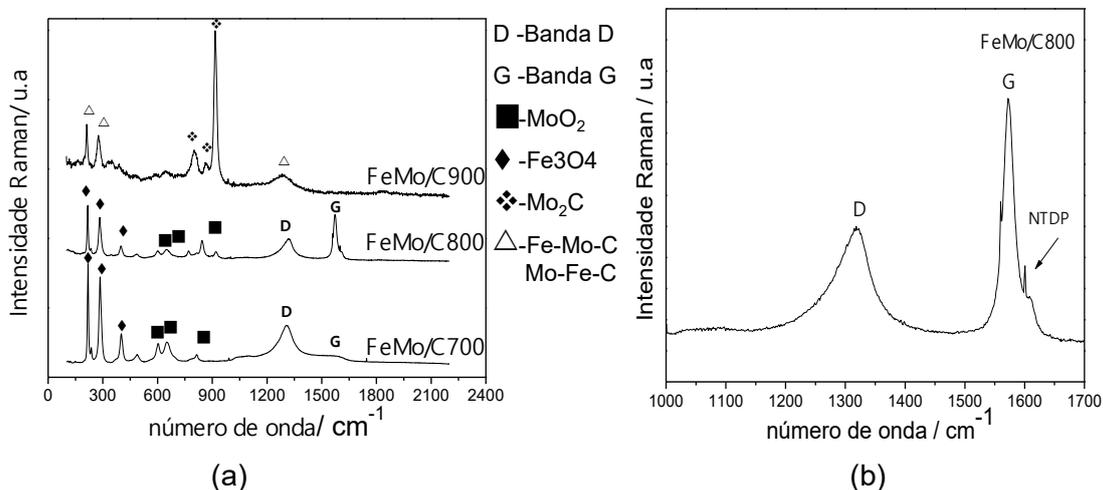


Figura 3.14. Espectro EDS para o material FeMo/C800.

## Spectroscopia Raman

1 Para uma melhor caracterização dos tipos de carbono depositado nos  
2 materiais, espectros Raman foram obtidos.

3 A Figura 3.15 mostra os espectros Raman (laser 514,5 nm) para os diferentes  
4 materiais *FeMo/C*.



**Figura 3.15. (a) Espectros Raman obtidos para os materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900 (b) Espectro Raman expandido na faixa de 1000 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra FeMo/C800.**

5 Os espectros Raman para os materiais FeMo/C700 e FeMo/C800 apresentam  
6 bandas características de óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ) [62-64], magnetita [54] e banda  
7 D e G referente ao material carbonáceo [55].

8 Já no caso do material FeMo/C900 o espectro Raman apresenta bandas  
9 características de carbeto de molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ), e entre 100 e 400  $\text{cm}^{-1}$  e a 1280  $\text{cm}^{-1}$   
10 bandas características de óxidos de ferro e molibdênio e fases Fe-Mo-C e Mo-Fe-C,  
11 confirmando os resultados de DRX.

12 Com o intuito de relacionar a quantidade de carbono amorfo e carbono grafitico  
13 nas amostras FeMo/C700 e FeMo/C800 a razão  $I_G/I_D$  foi calculada e o valor  
14 encontrado foi de 0,17 e 2,2, respectivamente. Logo se pode inferir que a quantidade  
15 de carbono grafitico na amostra a 700  $^{\circ}\text{C}$  é inferior a quantidade de carbono amorfo,  
16 enquanto que para a amostra a 800  $^{\circ}\text{C}$  possui maior quantidade de carbono grafitico.

17 A presença de um ombro na banda G na amostra FeMo/C800, como indicado  
18 na Figura 3.15(b), pode estar associada à nanotubos de poucas paredes, ou seja,  
19 paredes simples ou duplas.

### 3.3– Aplicações dos materiais Fe/C e FeMo/C

#### 3.3.1. Reações de oxidação em solução aquosa

1           Inúmeras indústrias produzem grandes quantidades de efluentes contaminados  
2 por corantes. Vários desses corantes são tóxicos, mutagênicos e/ou cancerígenos e  
3 causam alergias e irritações na pele. São também prejudiciais à flora aquosa, já que  
4 sua coloração em águas residuais reduz a penetração da luz. Por tudo isso a remoção  
5 desses corantes se faz extremamente importante [65, 66].

6           A presença de fases ativas de ferro [67] nas séries Fe/C e FeMo/C faz com que  
7 esses materiais sejam potencialmente utilizados em reações de oxidação de corantes  
8 na presença de peróxido de hidrogênio, com a vantagem de serem magnéticos, o que  
9 facilita a remoção do meio reacional, podendo assim serem reutilizados. Por fim, o  
10 recobrimento com carbono nas séries de materiais possivelmente facilitará a interação  
11 dos corantes, moléculas orgânicas, com os materiais possivelmente aumentando a  
12 assim a atividade catalítica.

#### Reações de oxidação de Azul de Metileno

13           Para realizar as reações de oxidação de corante, utilizou-se o azul de metileno  
14 (AM) como molécula modelo.

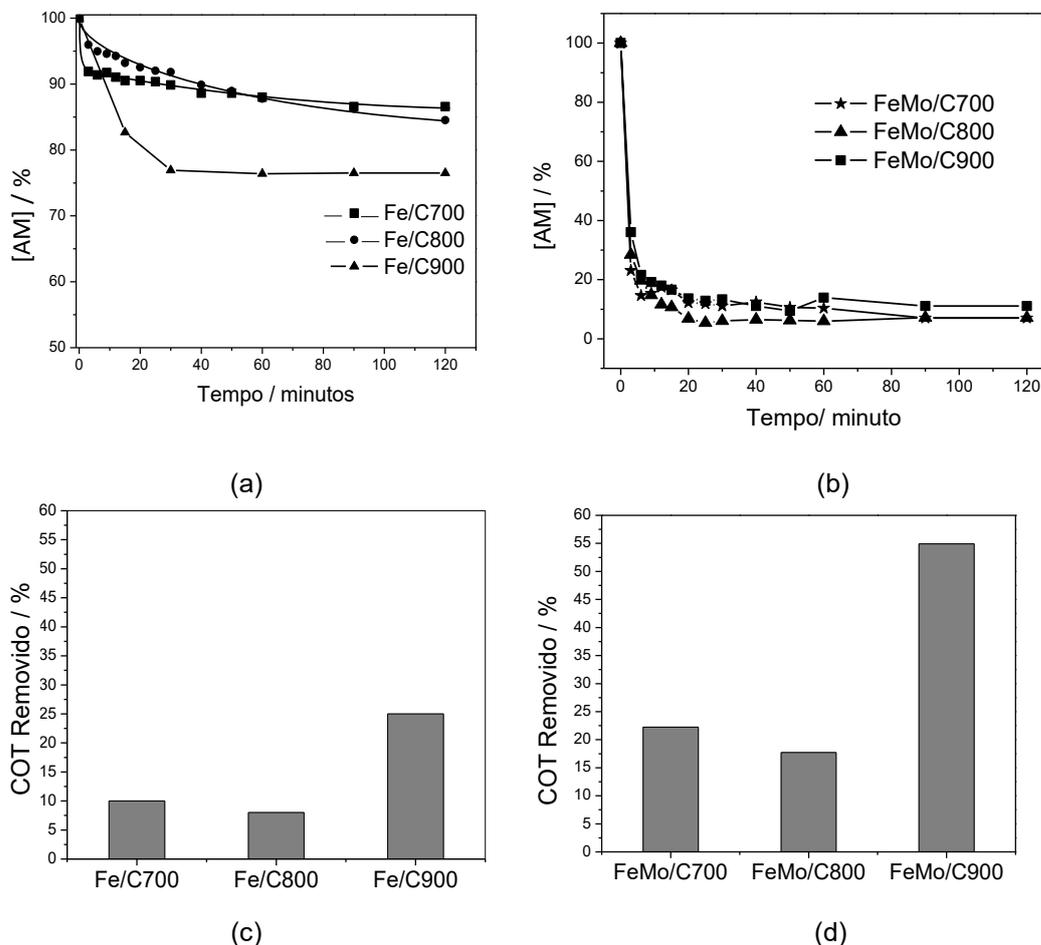
15           As reações de oxidação de corantes foram realizadas utilizando-se 30,0 mg de  
16 material (Fe/C e FeMo/C) e 7,00 mL de uma solução de corante (AM) 50,0 mg L<sup>-1</sup> e  
17 3 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,27 mol L<sup>-1</sup>). Inicialmente deixou-se a solução inicial do corante em  
18 contato com os materiais Fe/C durante 24 horas para que o efeito de adsorção fosse  
19 eliminado.

20           As reações foram acompanhadas pela cinética de descoloração das soluções,  
21 onde as medidas de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro UV a  
22 cada 15 minutos de reação. A Figura 3.16 apresenta os resultados das reações de  
23 degradação do corante azul de metileno (AM) para os materiais Fe/C e FeMo/C.

24           Na Figura 3.16(a) pode-se observar a descoloração de 15,5%, 13,43 e 23,6%  
25 da solução do corante AM, para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900,  
26 respectivamente após 120 minutos de reação. A alta atividade catalítica do Fe/C900  
27 pode estar relacionada à dois principais fatores: (i) maior quantidade de carbono no  
28 material em relação às amostras Fe/C700 e Fe/C800, o que facilita a etapa de  
29 adsorção do contaminante na superfície do catalisador, e (ii) a presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em  
30 combinação com Fe<sup>0</sup> que são espécies, que em conjunto, apresentam maior atividade

1 catalítica para a decomposição do  $H_2O_2$  na oxidação de contaminantes orgânicos [68,  
2 69].

3 Em relação ao COT a remoção foi de 10, 8 e 25%, para os materiais Fe/C 700,  
4 800 e 900°C, respectivamente. Observa-se que a remoção de carbono orgânico total  
5 segue a tendência de descoloração da solução de AM, onde o material Fe/C900, que  
6 apresenta maior quantidade de carbono, apresenta também maior capacidade de  
7 remoção de COT.



**Figura 3.16. Cinética de Decomposição do Corante Azul de Metileno, catalisada pelos materiais Fe/C(a) e FeMo/C(b); e COT removido após 120 minutos de reação para o oxidação do corante para a série Fe/C(c) e FeMo/C(d).**

8 Para a série de materiais FeMo/C (Figura 3.16(b)) observa-se uma capacidade  
9 de descoloração semelhante para os materiais de 87, 87 e 89% do corante AM para  
10 FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900, respectivamente, em 30 min de reação. No  
11 entanto, observa-se através das medidas de COT que o material FeMo/C900  
12 apresenta maior atividade catalítica, 55% de remoção, para degradar o corante AM.

13 A atividade para remoção de COT aumenta à medida que a quantidade de  
14 carbono diminui na superfície do material. Possivelmente a atividade está mais  
15 relacionada com as fases de ferro, mais ativas para a reação, que possivelmente  
16 estão mais disponíveis, nas amostras com menor quantidade de carbono.

### 3.3.2. Reações de oxidação em sistemas bifásicos

1            Como apresentado no capítulo 1 deste trabalho as reações de dessulfurização  
2 e desnitrogenação de compostos derivados do petróleo é alvo de intensas pesquisas  
3 devido à grande importância ambiental e industrial. Há então a necessidade de  
4 descoberta de novos materiais que possam atuar como catalisadores para esse tipo  
5 de reação e que consigam eliminar os altos teores desses compostos em  
6 combustíveis.

7            A série de materiais sintetizados nesse capítulo, Fe/C e FeMo/C foram testados  
8 para reações de oxidação de compostos sulfurados e nitrogenados, que ocorrem em  
9 sistemas bifásicos, utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante. As reações de  
10 oxidação de compostos sulfurados e nitrogenados apresentam baixa conversão, pois o  
11 contaminante e o oxidante encontram-se em fases distintas. Neste caso os compostos  
12 contendo S e N encontram-se em uma fase orgânica enquanto que o peróxido de  
13 hidrogênio, solúvel em água se encontra na fase aquosa. A interface entre essas duas  
14 fases (água-óleo) é limitada dificultando assim, o que oxidante alcance os  
15 contaminantes.

16           Os materiais Fe/C e FeMo/C preparados nesse trabalho são bastante  
17 interessantes para serem usados nessas reações uma vez que apresentam  
18 características anfífilas, ou seja, são capazes de interagir com as fases aquosa e  
19 oleosa simultaneamente aumentando assim a interface entre as fases. Esses  
20 materiais são compostos por uma matriz inorgânica composta pelos óxidos metálicos  
21 e por uma parte apolar devido à presença de carbono que recobre parcialmente a  
22 matriz inorgânica. Ao serem introduzidos em um sistema bifásicos serão capazes de  
23 promover e estabilizar a dispersão de gotículas de uma fase em outra, formando assim  
24 uma emulsão. Numa emulsão, a interface entre as duas fases é intensificada,  
25 promovendo maior contato entre as mesmas. A Figura 3.17 exemplifica a formação da  
26 emulsão promovida pelos materiais anfífilos.

27           Ao agitar um sistema bifásico na presença dos materiais Fe/C e FeMo/C  
28 (Figura 3.17(a)) os materiais irão se localizar preferencialmente na interface das duas  
29 fases, estabilizando assim as gotículas dispersas, formando assim uma emulsão  
30 (Figura 3.17(b,c)).

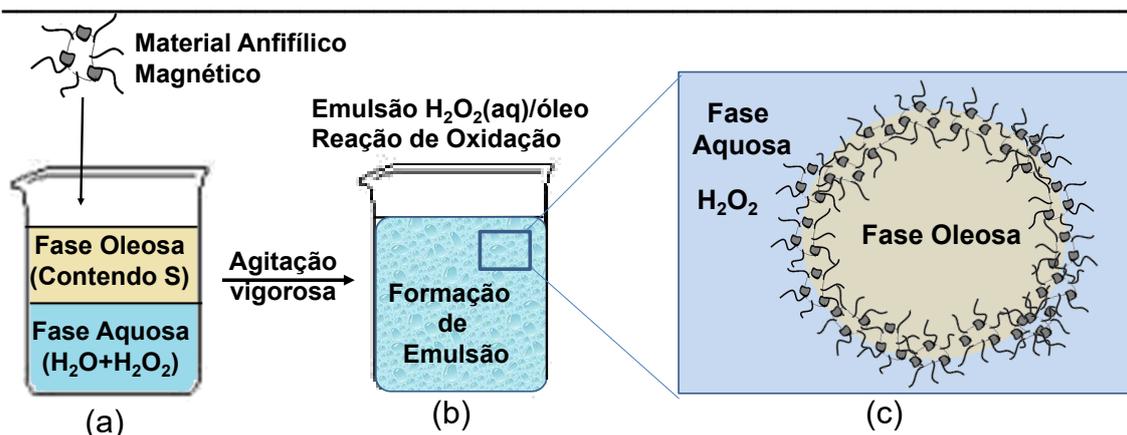


Figura 3.17. Esquema ilustrativo para formação de emulsão na presença dos materiais.

1 Os materiais anfílicos ainda podem atuar como catalisadores nas reações de  
 2 oxidação por possuírem fases metálicas ativas, tais como fases reduzidas de ferro,  
 3 capazes de gerar radicais hidroxil (OH<sup>•</sup>), oxidantes extremamente forte, capazes de  
 4 oxidar uma ampla gama de contaminantes orgânicos presentes na fase oleosa (Figura  
 5 3.18). Após a reação de oxidação, os produtos oxidados normalmente apresentam  
 6 maior polaridade o que faz com que migrem para a fase aquosa, sendo então  
 7 extraídos da fase oleosa.

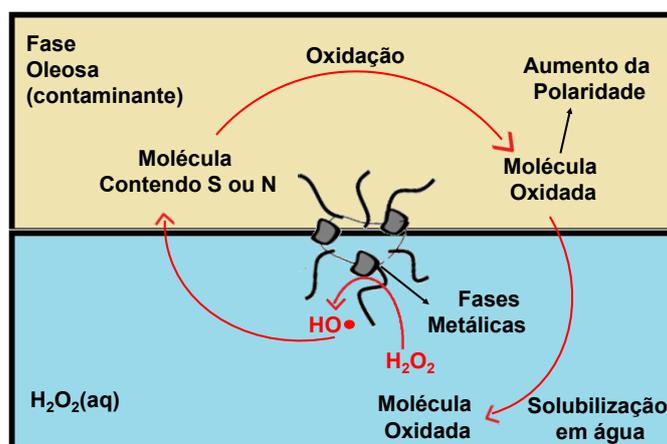


Figura 3.18. Esquema ilustrativo do processo de oxidação de contaminantes contendo S e N através dos materiais anfílicos magnéticos.

8 Finalmente, os materiais por serem magnéticos ainda exercem um papel  
 9 determinante ao final da reação, pois podem ser retirados facilmente do meio reacional  
 10 e conseqüentemente promovem a separação das fases, ou seja depois do processo  
 11 de oxidação, os materiais podem ser atraídos por um campo magnético externo e  
 12 assim, promoverem a quebra da emulsão, ou seja a separação das fases. Além disso,  
 13 os materiais podem ser removidos facilmente, possibilitando seu reuso em reações  
 14 subsequentes (Figura 3.19).

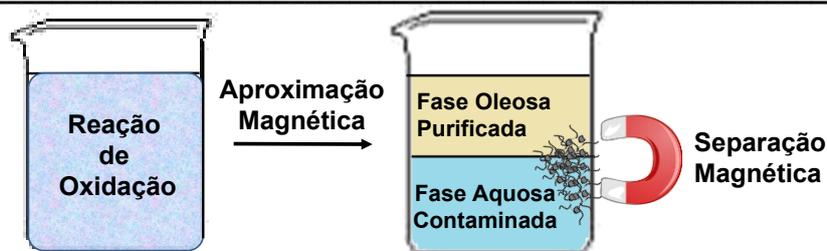


Figura 3.19. Esquema da separação magnética após reação.

### Medida do caráter anfifílico dos materiais – Ângulo de Conato

1 O caráter anfifílico dos materiais sintetizados Fe/C e FeMo/C foi investigado  
 2 através de medidas de ângulo de contato para a água [70]. A Figura 3.20 mostra o  
 3 ângulo de contato em relação ao teor de carbono dos diferentes materiais. Ângulos  
 4 acima de 45° indicam um maior caráter hidrofóbico ao passo que ângulos menores de  
 5 45° indicam maior caráter hidrofílico [71].

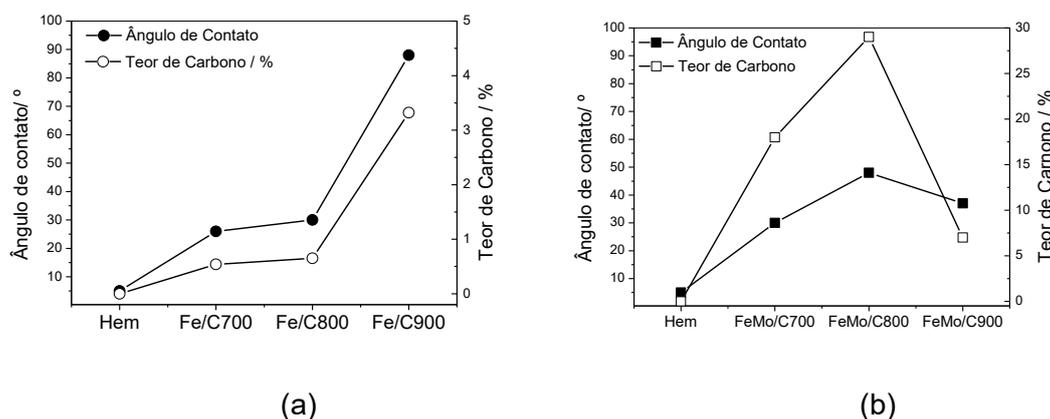


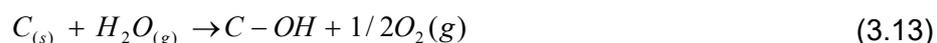
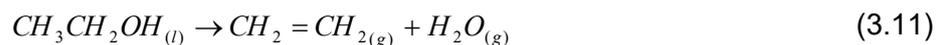
Figura 3.20. Medida de ângulo de contato em relação (°) ao teor de carbono (%) para a hematita pura e para a série de materiais (a) Fe/C e (b) FeMo/C.

6 Como era de se esperar a hematita inicial apresenta ângulo de contato próximo  
 7 de 0°, uma vez que os óxidos apresentam alto caráter hidrofílico. Pode-se observar  
 8 que ambas as séries de materiais apresentam o mesmo comportamento uma vez que  
 9 quanto maior o teor de carbono depositado nos materiais maior o ângulo de contato.

10 Para os materiais Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900 observa-se o ângulo de  
 11 contato de 26, 30 a 88°, respectivamente. Como o aumento no ângulo de contato é  
 12 diretamente proporcional ao aumento do caráter hidrofóbico dos materiais, observa-se  
 13 que os materiais Fe/C700 e Fe/C800 apresentam caráter hidrofílico e o material  
 14 Fe/C900 apresenta caráter hidrofóbico, comportamento esperado uma vez que a  
 15 quantidade de carbono depositada em sua superfície é superior aos demais materiais.

16 Já para a série de materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900 o ângulo  
 17 de contato encontrado foi de 30, 48 e 37%, respectivamente. Apesar do maior teor de

1 carbono encontrado nos materiais com molibdênio, quando comparados com os  
 2 materiais Fe/C o ângulo de contato são relativamente menores. Essa diferença  
 3 provavelmente está relacionada com a formação de carbono com carácter mais  
 4 hidrofílico. Este carácter hidrofílico é provavelmente produzido pela reação de  
 5 oxidação do carbono depositado com a H<sub>2</sub>O formada a partir do etanol durante o  
 6 processo CVD (Equações 3.11, 3.12 e 3.13). A água pode oxidar a superfície de  
 7 carbono a altas temperaturas, para produzir grupos carboxílicos, cetônicos e grupos  
 8 fenólicos [2].



### Testes de formação de emulsão

9 Testes de formação de emulsão foram feitos com os materiais para avaliar a  
 10 estabilidade dos mesmos em sistemas bifásicos. Normalmente materiais anfílicos  
 11 possuem boa capacidade de formar e quebrar emulsões estáveis. Os resultados de  
 12 formação de emulsão, utilizando os materiais preparados estão mostrados abaixo na  
 13 Figura 3.21.

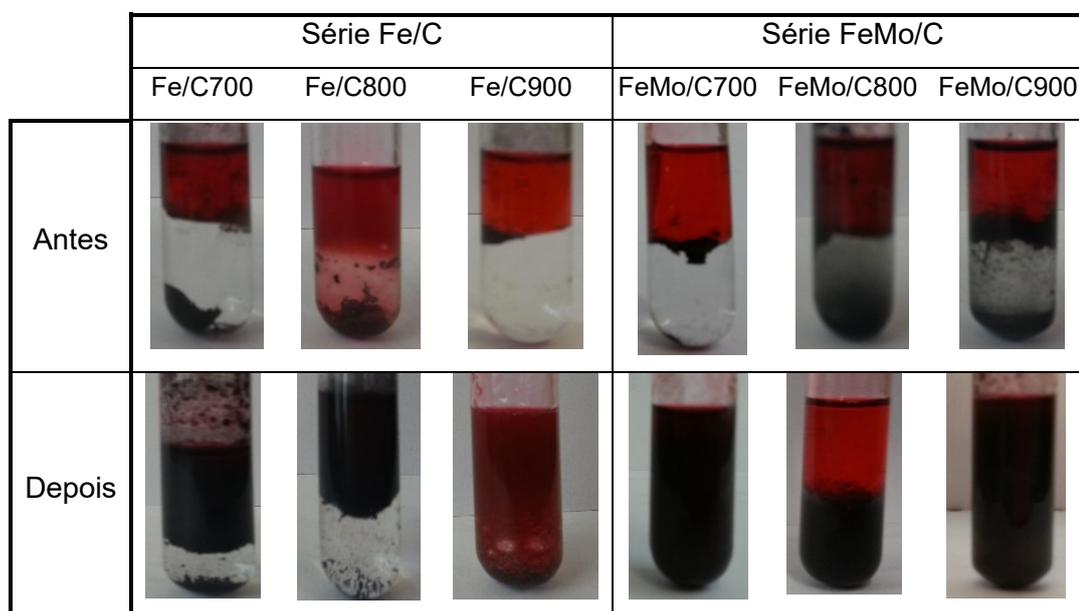


Figura 3.21. Sistema inicial e formação de emulsão utilizando os materiais Fe/C e FeMo/C.

14 Através da Figura 3.21 pode-se observar que para os sistemas contendo  
 15 Fe/C700 e Fe/C800 antes da agitação os materiais encontram-se na fase aquosa e o  
 16 material Fe/C900 disperso na interface das duas fases apresentando um carácter  
 17 anfílico. Após agitação no vórtex os materiais Fe/C700 e Fe/C800 apresentaram

1 tendência de formação de emulsões onde a fase polar está dispersa na fase apolar e  
 2 para o material Fe/C900 pode-se observar uma total dispersão das duas fases  
 3 indicando também formação de emulsão.

4 Nota-se que para na série de materiais FeMo/C os materiais antes da agitação  
 5 encontram-se dispersos na interface das duas fases apresentando maior caráter  
 6 anfifílico quando comparados com os materiais Fe/C. Após agitação no vórtex pode-se  
 7 observar que para os materiais FeMo/C700 e FeMo/C900 há total dispersão da fase  
 8 apolar na fase polar, indicando formação de emulsão. No material FeMo/C800  
 9 observa-se que após a agitação há uma maior dispersão da fase apolar na fase polar,  
 10 podendo indicar também formação de emulsão.

11 Pelas imagens microscópicas (Figura 3.22), registradas em um microscópio  
 12 ótico com um aumento de 4 vezes (escala de 100 $\mu$ m) e 10 vezes (escala de 40 $\mu$ m),  
 13 pode-se observar emulsões do tipo água em óleo (A/O) e óleo em água (O/A).

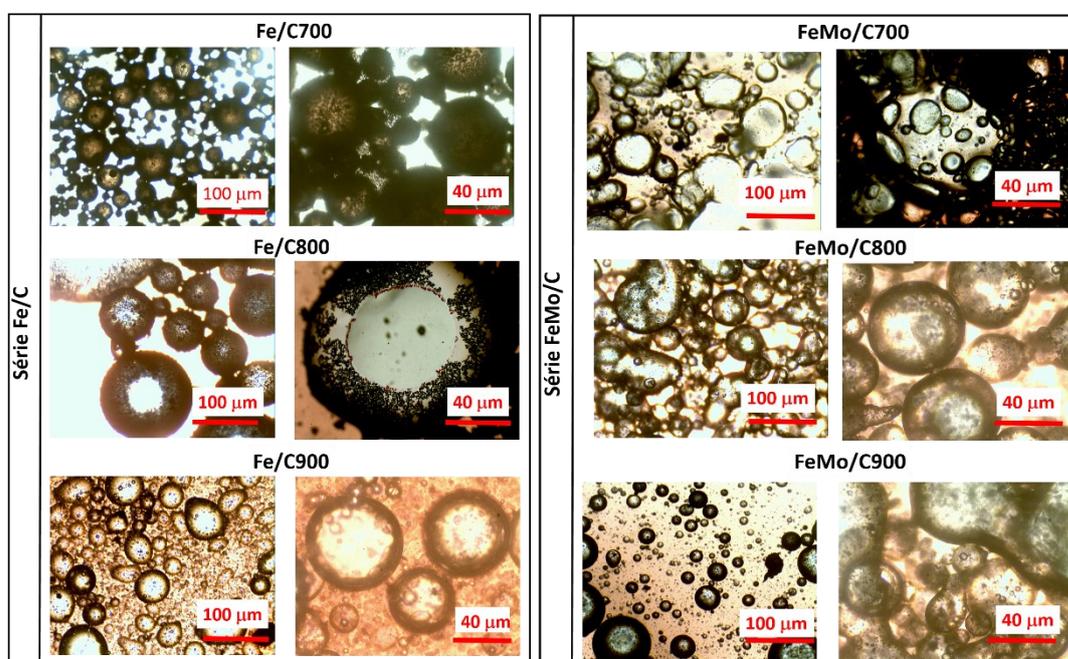


Figura 3.22. Imagens microscópicas das emulsões formada para os materiais Fe/C700 e Fe/C800 observa-se emulsão do tipo O/A e para o material Fe/C900 do tipo A/O.

14 Para os materiais Fe/C700 e Fe/C800 observa-se emulsão do tipo O/A e para o  
 15 material Fe/C900 do tipo A/O. Nota-se claramente na imagem do material Fe/C800  
 16 (escala 40 $\mu$ m) o composto anfifílico na interface das duas fases mostrando a formação  
 17 da emulsão.

18 Nos materiais FeMo/C as emulsões formadas são do tipo A/O e observa-se  
 19 para todos os materiais as gotas de água dispersas na fase apolar com o material  
 20 atuando na interface das fases.

21 A formação de emulsão pela presença dos materiais Fe/C e FeMo/C favorece a  
 22 utilização em sistemas bifásicos.

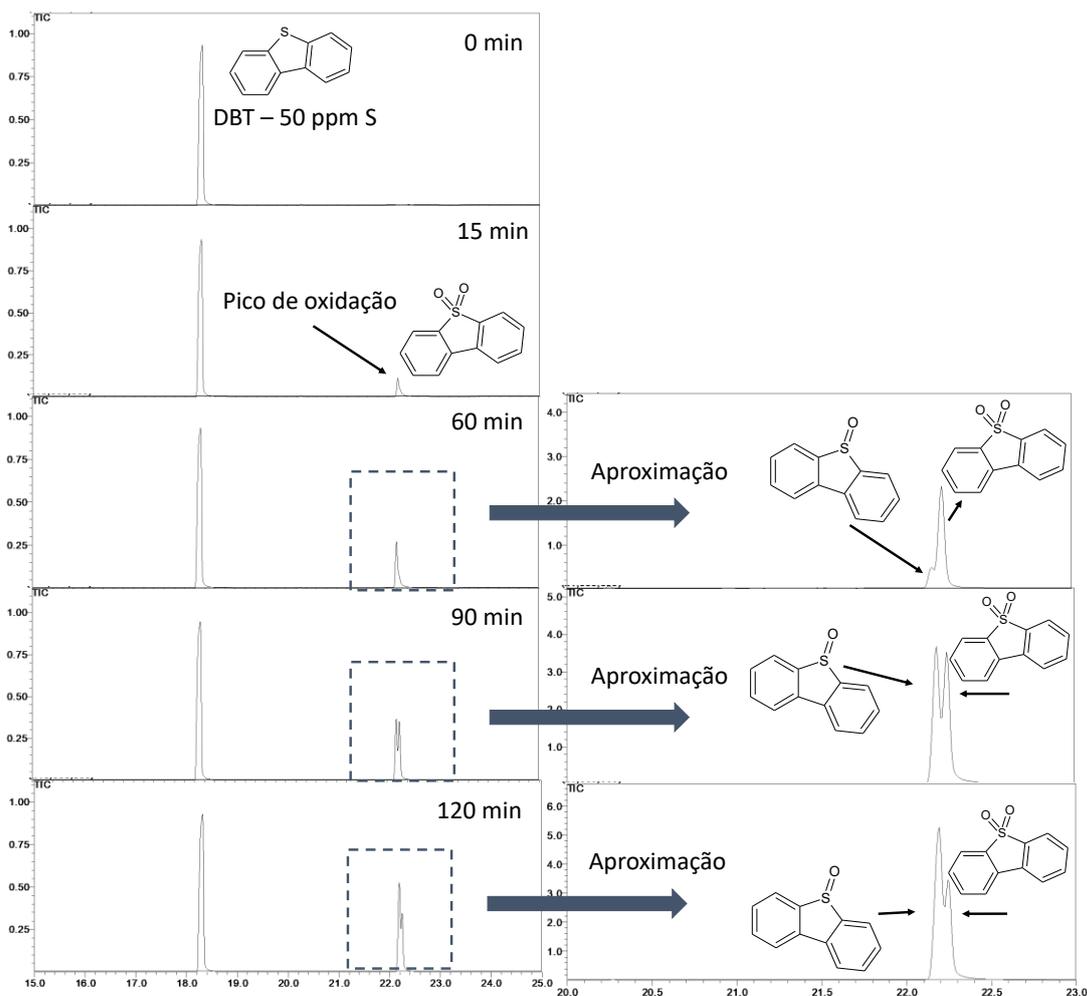
---

## Reações de oxidação bifásica de compostos sulfurados

1            Para realizar as reações de oxidação de compostos sulfurados, utilizou-se  
2 como molécula modelo o dibenzotiofeno (DBT). Inicialmente foi necessário deixar a  
3 solução inicial de DBT em contato com os materiais Fe/C e FeMo/C durante 24 horas  
4 para que o efeito de adsorção fosse eliminado.

5            Em seguida, as reações foram realizadas utilizando-se 15,0 mg de material em  
6 um sistema bifásico contendo 7,00 mL de uma solução de DBT ( $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) em  
7  $3,00 \mu\text{L}$  de uma solução 1:1 de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,0,27 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido fórmico em 3,00 mL de  
8 água.

9            As reações foram acompanhadas pela fase apolar, utilizando um cromatógrafo  
10 a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG-MS). Observa-se no início da  
11 reação ( $t=0$ ) apenas um único pico referente ao DBT. A partir de quinze minutos de  
12 reação é possível notar através dos cromatogramas (Figura 3.23) o aparecimento de  
13 um novo pico identificado pelo espectro de massa como pico de dibenzosulfona  
14 (Figura 3.24(a)), produto de oxidação do dibenzotiofeno. Após sessenta minutos de  
15 reação observa-se um novo pico relacionado à formação de dibenzosulfóxido (Figura  
16 3.24(b)).



**Figura 3.23. Cromatogramas obtidos por CG-MS para a evolução da reação de oxidação de DBT catalisada pelo material Fe/C800.**

1 Após 90 minutos de reação observa-se que o pico de dibenzosulfóxido  
 2 aumenta em relação ao de dibenzosulfona, comportamento esperado uma vez que  
 3 após a formação, a molécula de dibenzosulfóxido, molécula com maior polaridade,  
 4 migra para a fase polar, como proposto pelo mecanismo indicado na Figura 3.18. Os  
 5 cromatogramas apresentados na Figura 3.23 são referentes à reação de oxidação  
 6 catalisada pelo material Fe/C800. Os demais materiais das séries Fe/C e FeMo/C  
 7 apresentaram o mesmo perfil.

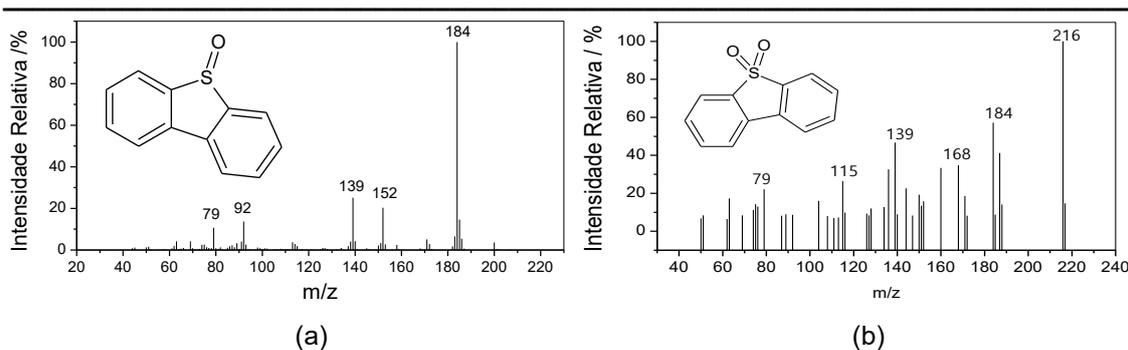


Figura 3.24. Espectros de massas para os produtos de oxidação.

1 Através de uma curva de calibração (Anexo 1), a diminuição da concentração  
 2 de DBT foi acompanhada para as séries Fe/C (Figura 3.25(a)) e FeMo/C (Figura  
 3 3.25(b)).

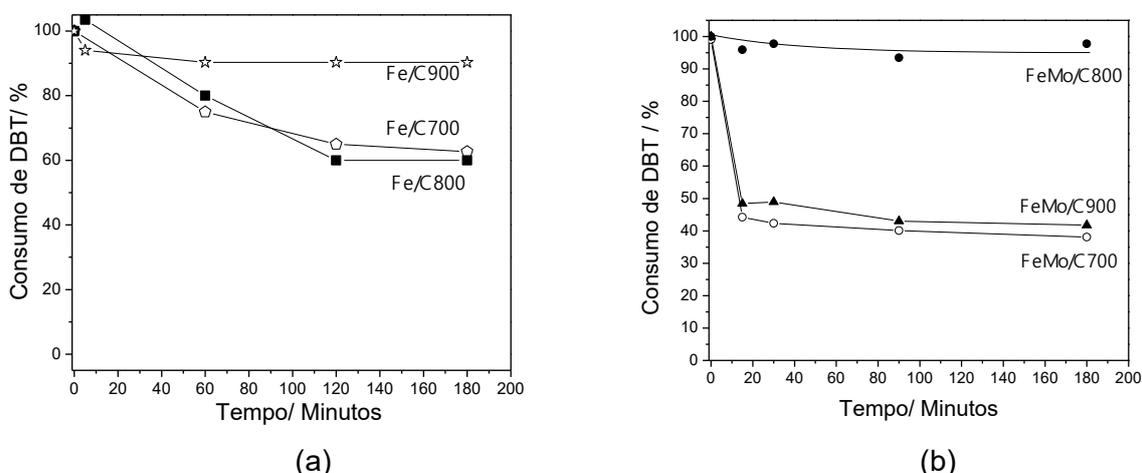


Figura 3.25. Consumo de DBT ao longo do tempo de reação para as séries de materiais (a) Fe/C e (b) FeMo/C.

4 Observa-se um consumo de DBT de 38%, 40% e 10% para os materiais  
 5 Fe/C700, Fe/C800 e Fe/C900, respectivamente. O comportamento dos materiais a 700  
 6 e 800 °C foram semelhantes, ao passo que para o material a 900 °C a atividade  
 7 catalítica é baixa. Para a série FeMo/C observa-se (Figura 3.25(b)) um consumo de  
 8 62%, 5% e 59% para os materiais FeMo/C700, FeMo/C800 e FeMo/C900,  
 9 respectivamente. Nota-se um comportamento semelhante para os materiais a 700 e  
 10 900 °C, ao passo que para o material a 800 °C a atividade catalítica é baixa.

11 Possivelmente a baixa atividade catalítica do material FeMo/C800 está  
 12 relacionada ao maior recobrimento com carbono (cerca de 30%) em relação aos  
 13 demais materiais da série. O maior recobrimento com carbono possivelmente aumenta  
 14 a interação do catalisador com a fase orgânica, na qual o substrato está contido,  
 15 consequentemente diminuindo a interação com a fase aquosa (contendo o oxidante),  
 16 além de recobrir as partículas metálicas que possivelmente são as responsáveis pela  
 17 atividade catalítica.

1 Durante um processo de ODS típico de DBT, a molécula de  $H_2O_2$  é decomposta  
 2 cataliticamente formando radicais hidroxil ( $OH^\bullet$ ) que atua no processo de oxidação. A  
 3 molécula de DBT na presença de radicais hidroxil ( $OH^\bullet$ ) sofre sucessivas oxidações  
 4 formando inicialmente o sulfóxido de DBT e sofre uma nova oxidação formando o  
 5 derivado sulfonado (Figura 3.26).

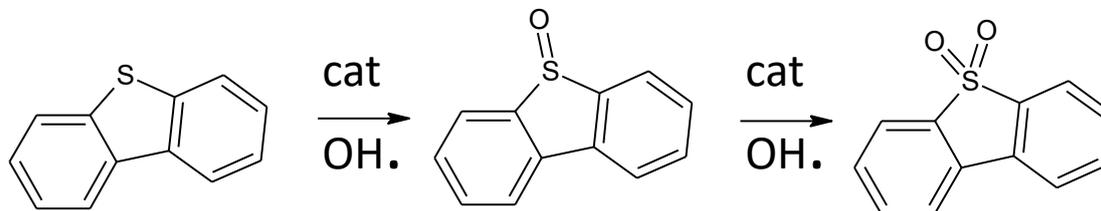


Figura 3.26. Esquema da reação de oxidação de DBT.

6 A formação de emulsão entre as duas fases da reação e a presença de fases  
 7 metálicas ativas nos materiais Fe/C e FeMo/C, possivelmente aumentaram a atividade  
 8 catalítica do sistema e as reações de oxidação de compostos sulfurados apresentaram  
 9 resultados promissores, possivelmente pela sinergia desses fatores.

10 O desenvolvimento da reação possivelmente segue como proposto pelo  
 11 mecanismo da Figura 3.18, onde a molécula mais oxidada (dibenzosulfona) migra para  
 12 a fase polar, diminuindo assim a concentração de compostos sulfurados na fase em  
 13 estudo.

### Reações de oxidação bifásica de compostos nitrogenados

14 Para realizar as reações de oxidação de compostos nitrogenados, utilizou-se  
 15 como molécula modelo a quinolina (QN). As reações foram realizadas utilizando-se  
 16 15,0 mg de material em um sistema bifásico contendo 4,00 mL de uma solução de QN  
 17 ( $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) em 4,00  $\mu\text{L}$  de uma solução 1:1 de  $H_2O_2$  ( $0,27 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido fórmico  
 18 em 4,00 mL de água.

19 Através de um espectrômetro UV/visível as reações foram acompanhadas pela  
 20 diminuição da absorbância característica da quinolina. Através de uma curva de  
 21 calibração (Anexo A.2) a concentração da solução foi encontrada. O gráfico da  
 22 diminuição da concentração *versus* tempo está indicado na Figura 3.27.

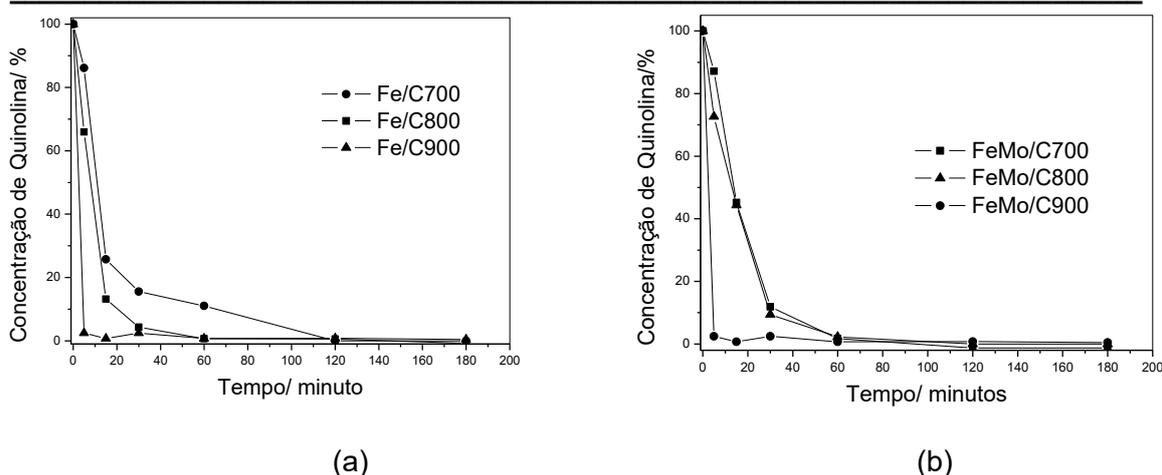


Figura 3.27 Diminuição da concentração de quinolina (%) por tempo de reação catalisada pelos materiais Fe/C (a) e FeMo/C (b).

1 Observa-se que nos dois casos, Fe/C e FeMo/C, a concentração de quinolina  
 2 atinge concentração próxima de zero. Nota-se um comportamento semelhante para os  
 3 materiais, porém observa-se que os materiais a 900 °C chegam a concentração  
 4 próxima de zero em um menor tempo que os demais.

5 A oxidação catalítica da quinolina (ion tipo  $M+H^+$ , com  $m/z = 130, 129 + H^+$ ) foi  
 6 monitorada por espectrometria de massa com ionização por eletropulverização (ESI-  
 7 MS). As análises foram feitas com alíquotas após 3 h de reação de oxidação (Figura  
 8 3.28).

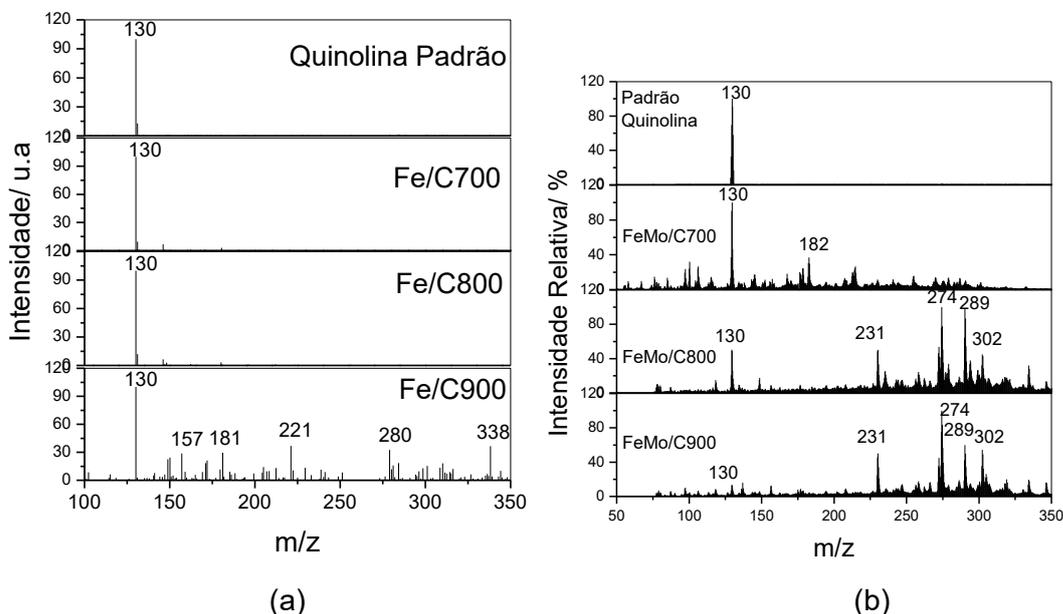


Figura 3.28. Espectros de massa de reações de oxidação de quinolina na presença de  $H_2O_2$ , após 3 h, na presença dos materiais Fe/C (a) e FeMo/C (b).

9 Observa-se que apesar da concentração da fase oleosa aproximar-se de zero,  
 10 a quantidade de quinolina na fase aquosa para os materiais Fe/C700 e Fe/C800 é  
 11 predominante e não observa-se formação de picos de degradação resultantes da

1 oxidação da quinolina (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**(a)). Já para o  
2 material Fe/C900 nota-se o surgimento de novos picos provavelmente relacionados a  
3 estruturas mais oxidadas resultantes da oxidação de quinolina.

4 Para os materiais FeMo/C observa-se que o pico de quinolina observado não é  
5 o predominante, o que possivelmente indica a oxidação da espécie com a formação de  
6 vários novos picos relacionados a estruturas oxidadas.

7 As reações de oxidação bifásica de compostos nitrogenados, na presença  
8 desses materiais indicam que os materiais a 900 °C, Fe/C900 e FeMo/C900,  
9 mostraram-se bastante promissores com maior degradação de quinolina e formação  
10 de produtos mais oxidados.

### 3.4 - Conclusões Parciais

1 Neste capítulo foram sintetizados e caracterizados materiais à base de  
2 hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita impregnada com molibdênio, recobertos por carbono.

3 Observou-se que a hematita presente no material de partida pode ser reduzida  
4 por etanol para formar partículas magnéticas recobertas por carbono, porém com  
5 baixa quantidade de deposição na superfície dos materiais. Para essa série de  
6 materiais a deposição de carbono é favorecida com o aumento da temperatura de  
7 CVD, sendo o máximo de formação para o material Fe/C900.

8 Já para os materiais FeMo/C observa-se maior deposição de carbono para os  
9 materiais quando comparados com os sistemas *Fe/C*, o que possivelmente está  
10 relacionado com a presença de molibdênio tanto na formação bem como no  
11 favorecimento das reações de oxidação do etanol e redução das fases metálicas de  
12 ferro e molibdênio.

13 Ambos os sistemas foram testados como catalisadores em reações de  
14 oxidação em solução aquosa utilizando como molécula modelo o corante AM e em  
15 reações de oxidação bifásicas de DBT e QN e apresentaram-se ativos com bons  
16 resultados. As reações de oxidação de AM apresentaram bons resultados, com 88%  
17 em média de descoloração da solução de AM, com remoção máxima de carbono  
18 orgânico total de 55%.

19 As reações de oxidação bifásica apresentaram resultados promissores tanto  
20 para remoção de DBT quanto para QN. Ambas as reações foram favorecidas pelo  
21 caráter anfifílico dos materiais, capazes de formar emulsões, aumentando assim a  
22 interação entre as distintas fases, que contém o oxidante e as moléculas  
23 contaminantes. Além da atividade catalítica nessas reações, os materiais Fe/C e  
24 FeMo/C são magnéticos, o que facilita a remoção do meio reacional, possibilitando  
25 assim serem reutilizados.

### 3.5. Referências

1. **Shebanova, O. N.; Lazor, P.**, Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, *174* (2), 424-430.
2. **Shimada, T.; Sugai, T.; Fantini, C.; Souza, M.; Cançado, L. G.; Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Saito, R.; Grüneis, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Ohno, Y.; Mizutani, T.; Shinohara, H.**, Origin of the 2450 cm<sup>-1</sup> Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes. *Carbon* **2005**, *43* (5), 1049-1054.
3. **Jorio, A.; Pimenta, M. A.; A G Souza Filho; R Saito; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.**, Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics* **2003**, *5* (1), 139.
4. **Perez-Mendoza, M.; Valles, C.; Maser, W. K.; Martinez, M. T.; Benito, A. M.**, Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2005**, *16* (5), S224-S229.
5. **Lan, A. D.; Zhang, Y.; Zhang, X. Y.; Iqbal, Z.; Grebel, H.**, Is molybdenum necessary for the growth of single-wall carbon nanotubes from CO? *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379* (5-6), 395-400.
6. **Alvarez, W. E.; Kitiyanan, B.; Borgna, A.; Resasco, D. E.**, Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon* **2001**, *39* (4), 547-558.
7. **Zhang, H.; Shen, J.; Ge, X.**, The Reduction Behavior of Fe-Mo-O Catalysts Studied by Temperature-Programmed Reduction Combined with in situ Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *117*, 127-135.
8. **Zhu, J. J.; Jiang, J.; Jacobsen, C. J. H.; Lin, X. P.**, Preparation of Fe-Mo-C ternary carbide by mechanical alloying. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11* (3), 864-868.
9. **Spevack, P. A.; McIntyre, N. S.**, Thermal Reduction of MoO<sub>3</sub>. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (22), 9029-9035.
10. **Bartlett, B. F.; Molero, H.; Tysoe, W. T.**, The metathesis of propylene catalyzed by model oxides studied using a high-pressure reactor incorporated into an ultrahigh vacuum chamber. *Journal of Catalysis* **1997**, *167* (2), 470-481.
11. **Xiao, T. C.; Wang, H. T.; Da, J. W.; Coleman, K. S.; Green, M. L. H.**, Study of the preparation and catalytic performance of molybdenum carbide catalysts prepared with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> carburizing mixture. *Journal of Catalysis* **2002**, *211* (1), 183-191.
12. **Pavan, F. A.; Lima, E. C.; Dias, S. L. P.; Mazzocato, A. C.**, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *150* (3), 703-712.
13. **Pavan, F. A.; Mazzocato, A. C.; Gushikem, Y.**, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology* **2008**, *99* (8), 3162-3165.
14. **Fresnais, J.; Yan, M.; Courtois, J.; Bostelmann, T.; Bée, A.; Berret, J. F.**, Poly(acrylic acid)-coated iron oxide nanoparticles: Quantitative evaluation of the coating properties and applications for the removal of a pollutant dye. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *395* (0), 24-30.

15. **Costa, R. C. C.; Moura, F. C. C.; Ardisson, J. D.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.**, Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 83 (1–2), 131-139.
16. **Magalhães, F.** Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento de Efluentes Aquosos. UFMG, Belo Horizonte, 2008.
17. **Andala, D. M.; Shin, S. H. R.; Lee, H. Y.; Bishop, K. J. M.**, Templated Synthesis of Amphiphilic Nanoparticles at the Liquid-Liquid Interface. *Acs Nano* **2012**, 6 (2), 1044-1050.
18. **Teixeira, A. P. C.; Purceno, A. D.; de Paula, C. C. A.; da Silva, J. C. C.; Ardisson, J. D.; Lago, R. M.**, Efficient and versatile fibrous adsorbent based on magnetic amphiphilic composites of chrysotile/carbon nanostructures for the removal of ethynilestradiol. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, 248–249 (0), 295-302.
19. **Tóth, A.; Voitko, K. V.; Bakalinska, O.; Prykhod'Ko, G. P.; Bertóti, I.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D.; Gun'Ko, V. M.; László, K.**, Morphology and adsorption properties of chemically modified MWCNT probed by nitrogen, n-propane and water vapor. *Carbon* **2012**, 50 (2), 577-585.

## **Capítulo 4**

### **Síntese, Caracterização e Aplicações de Compósitos Magnéticos baseados em Ni/C e NiMo/C**

## Resumo

1 Neste capítulo serão apresentadas a síntese e caracterização de duas séries  
2 de compósitos magnéticos sintetizados a partir do método CVD, a primeira série  
3 utilizando como matriz inorgânica o óxido de níquel (NiO) a ser recoberto por carbono  
4 (Ni/C) e a segunda série à base de um compósito de níquel e molibdênio (utilizados  
5 como matriz inorgânica) a serem recobertos por carbono (NiMo/C). Em ambos os  
6 casos o etanol foi utilizado como fonte de carbono. As reações foram realizadas nas  
7 seguintes condições de 700, 800 e 900 °C durante 1 hora.

8 Resultados de DRX mostraram que todo o óxido de níquel presente no material  
9 de partida foi reduzido a níquel metálico. A formação de carbono depositada nos  
10 materiais foi estimada por TG onde foi possível observar a formação máxima de  
11 18,8 % de carbono para o material a 900 °C. Pelo Raman e imagens de MEV foi  
12 possível observar a presença de carbono mais organizado, caracterizados pela  
13 presença de banda G e carbonos desorganizados pela presença de banda D.

14 Já para os materiais NiMo/C resultados de DRX indicam a formação de fases  
15 mais reduzidas de níquel e molibdênio, com a formação de níquel metálico e  
16 principalmente a formação de carbeto de molibdênio. A formação de carbono  
17 depositada no material foi observada por MEV e identificada por espectroscopia  
18 Raman, onde os materiais apresentaram bandas D e G, características de carbono, e  
19 principalmente bandas características de carbeto de molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ). A quantidade  
20 de carbono foi estimada por TG e foi possível observar a quantidade máxima de  
21 deposição de 48 % para o material a 900 °C.

22 Os materiais foram testados em reações de oxidação em solução aquosa  
23 utilizando o corante azul de metileno em que ambas as séries apresentaram-se ativas  
24 porém a série de materiais NiMo/C aumentou consideravelmente a atividade, com  
25 diminuição de concentração de até 80%, possivelmente devido a presença de  $\text{Mo}_2\text{C}$  e  
26 maior quantidade de carbono nos materiais.

27 Reações de oxidação bifásicas de oxidação de quinolina e dibenzotiofeno na  
28 presença dos materiais também foram feitas, para tal inicialmente medidas de ângulo  
29 de contato e testes de formação de emulsão foram feitos para o estudo da estabilidade  
30 de sistemas bifásicos na presença dos materiais. As reações de oxidação de  
31 dibenzotiofeno apresentaram bons resultados com a formação de produtos mais  
32 oxidados. Já as reações de oxidação de quinolina também apresentaram bons  
33 resultados sendo identificados, por espectrometria de massa com ionização por  
34 electropulverização (ESI-MS), picos referentes a estruturas mais oxidadas derivadas  
35 de quinolina.

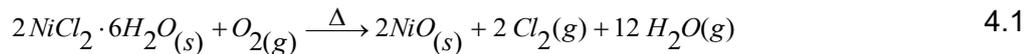
## 4.1 – Materiais à base de Níquel e Carbono

Nesse capítulo o óxido de níquel (NiO) e o óxido de níquel impregnado com molibdênio (NiMo) foram utilizados como matrizes inorgânica na preparação dos compósitos magnéticos recobertos com carbono. Os materiais foram testados como catalisadores em reações de oxidação monofásica e bifásica.

Parte dos resultados apresentados nesse capítulo foram publicados em 2012 na revista *Journal of Hazardous Materials* (Mambrini, R. V., et al., Magnetic composites based on metallic nickel and molybdenum carbide: A potential material for pollutants removal. *Journal of Hazardous Materials* 2012, 241, 73-81).

### 4.1.1 – Síntese dos materiais Ni/C

Inicialmente o óxido de níquel (II) foi sintetizado a partir da calcinação de 10,0 g de cloreto de níquel hexaidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ) a 400 °C por 3 horas em um forno tubular com rampa de aquecimento de 10 °C/min (Equação 4.1)



Em seguida foi realizada a reação do óxido de níquel sintetizado (NiO) com etanol em um processo CVD. Este processo resultou em partículas de Ni recobertas parcialmente com carbono. As reações por CVD foram conduzidas em diferentes temperaturas: 700°C, 800°C e 900°C, sendo que em cada situação cerca de 200 mg do material de partida,  $\text{NiO}_{(s)}$ , foram aquecidos até a temperatura desejada com uma taxa de aquecimento igual a 10 °C  $\text{min}^{-1}$  e permanecendo nesta temperatura por uma hora, como esquematizado na Figura 4. 1.

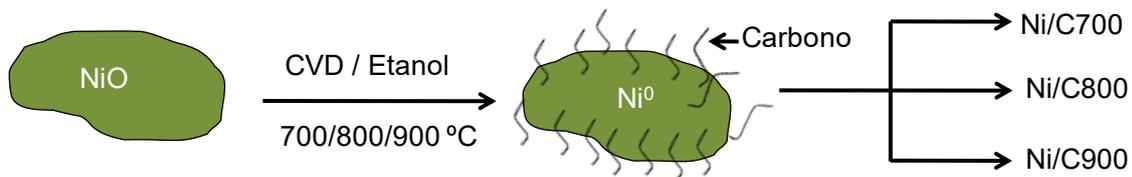


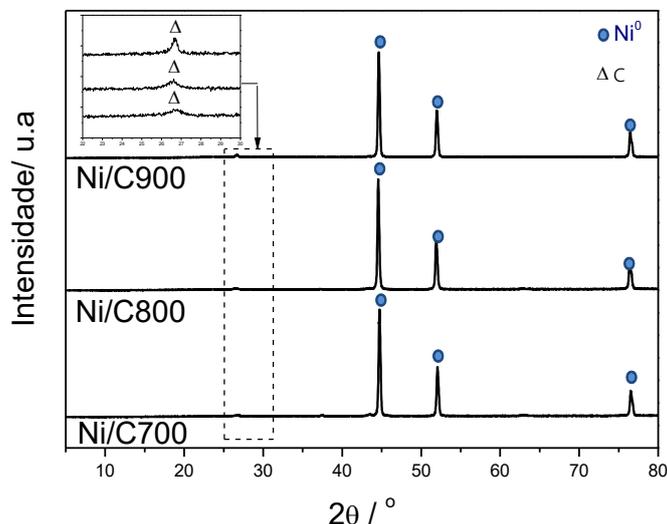
Figura 4. 1. Esquema ilustrativo da deposição de carbono pelo método CVD.

### 4.1.2. Caracterização dos materiais (Ni/C).

Os materiais a base de ferro após CVD com etanol obtidos em diferentes temperaturas foram caracterizados por difração de Raios X (DRX), Análise Térmica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia Raman.

## Difração de Raios X

- 1 A Figura 4.2 indica os padrões de difração de raios X obtidos para os materiais  
 2 formados após reação CVD do óxido de níquel com etanol nas temperaturas de 700,  
 3 800 e 900 °C/1h.



**Figura 4.2.** Padrão de difração de Raios X para os materiais Ni/C obtidos em diferentes temperaturas.

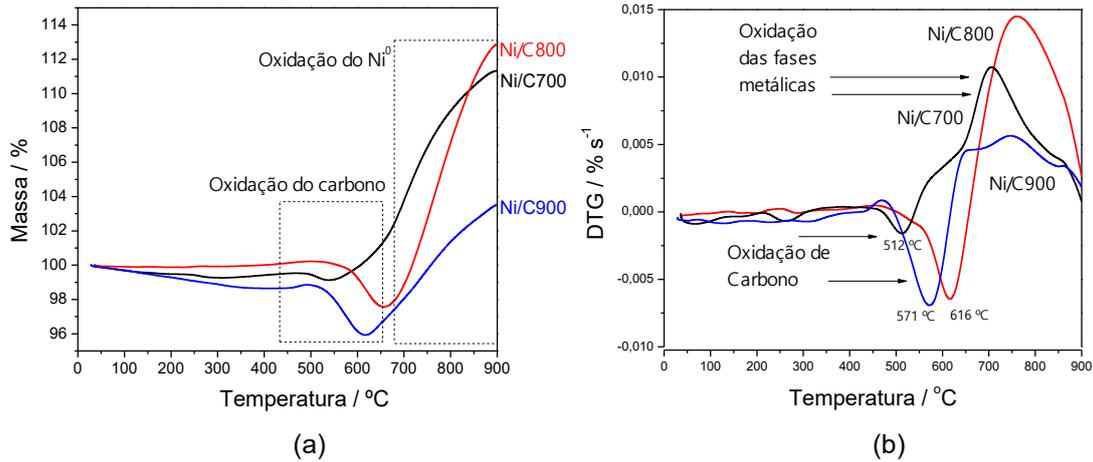
- 4 Observa-se através dos picos de reflexão (Figura 4.2) a presença de níquel  
 5 metálico ( $2\theta = 44, 54, 76^\circ$ ) para todos os materiais. Estes resultados sugerem que nos  
 6 materiais obtidos nas diferentes temperaturas, o óxido de níquel é reduzido pelo etanol  
 7 a níquel metálico. Este processo pode ser esquematizado de acordo com equação 4.2.



- 8 Os padrões de raios X apresentam também um pico de reflexão em  $2\theta = 26^\circ$   
 9 para todas as temperaturas, atribuído a carbono grafitico (aproximação Figura 4.2).  
 10 Ainda é possível observar que com o aumento da temperatura de reação há uma  
 11 maior deposição de carbono na superfície dos materiais, sugerindo assim a formação  
 12 de um compósito Ni/C, em todas as temperaturas.

## Análise Térmica

- 13 As curvas TG obtidas para os materiais Ni/C700, Ni/C800 e Ni/C900 são  
 14 mostradas na Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Curvas TGs para as amostras de Ni/C obtidas em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar.

1 Pelas curvas TG obtidas para a série de amostras Ni/C, podemos perceber  
 2 certa semelhança no comportamento dos materiais à medida que se aquece os  
 3 mesmos sob atmosfera de ar. Observa-se uma perda de massa em todos os materiais  
 4 em temperaturas próxima a 500 °C, possivelmente relacionada a oxidação do carbono  
 5 presente em todas as amostras (Equação 4.3).



6 Através das curvas DTG pode-se observar (Figura 4.3(b)) que para o máximo  
 7 de perda ocorre em temperaturas distintas e que com o aumento da temperatura de  
 8 reação de 700 até 900 °C a temperatura do máximo da perda aumenta o que  
 9 provavelmente indica maior organização dos carbonos depositados nos materiais em  
 10 temperaturas elevadas sendo assim, mais estáveis. Pode-se notar também através  
 11 das curvas DTG que a porcentagem de perda aumenta com o aumento da  
 12 temperatura confirmando a tendência observada pela análise de DRX de maior  
 13 formação de carbono com o aumento da temperatura.

14 Em temperaturas superiores, acima de 700 °C, observa-se um ganho de massa  
 15 provavelmente associada a oxidação do níquel metálico.

16 A quantidade de carbono formada nos materiais foi estimada por  
 17 termogravimetria. Considerando que a variação de massa no processo está  
 18 relacionada com o aumento de massa devido à oxidação das fases de níquel e a  
 19 diminuição de massa devido à oxidação de carbono, simplificou-se o processo da  
 20 seguinte maneira:

$$\Delta m = m_{\text{oxidNi}} - m_{\text{oxidC}}$$

$$\%TG = \%_{\text{oxidNi}} - \%_{\text{oxidC}}$$

1 Os cálculos descritos acima foram realizados, e então, as quantidades  
 2 percentuais de carbono foram estimadas. Esses valores se encontram na Tabela 4.1.

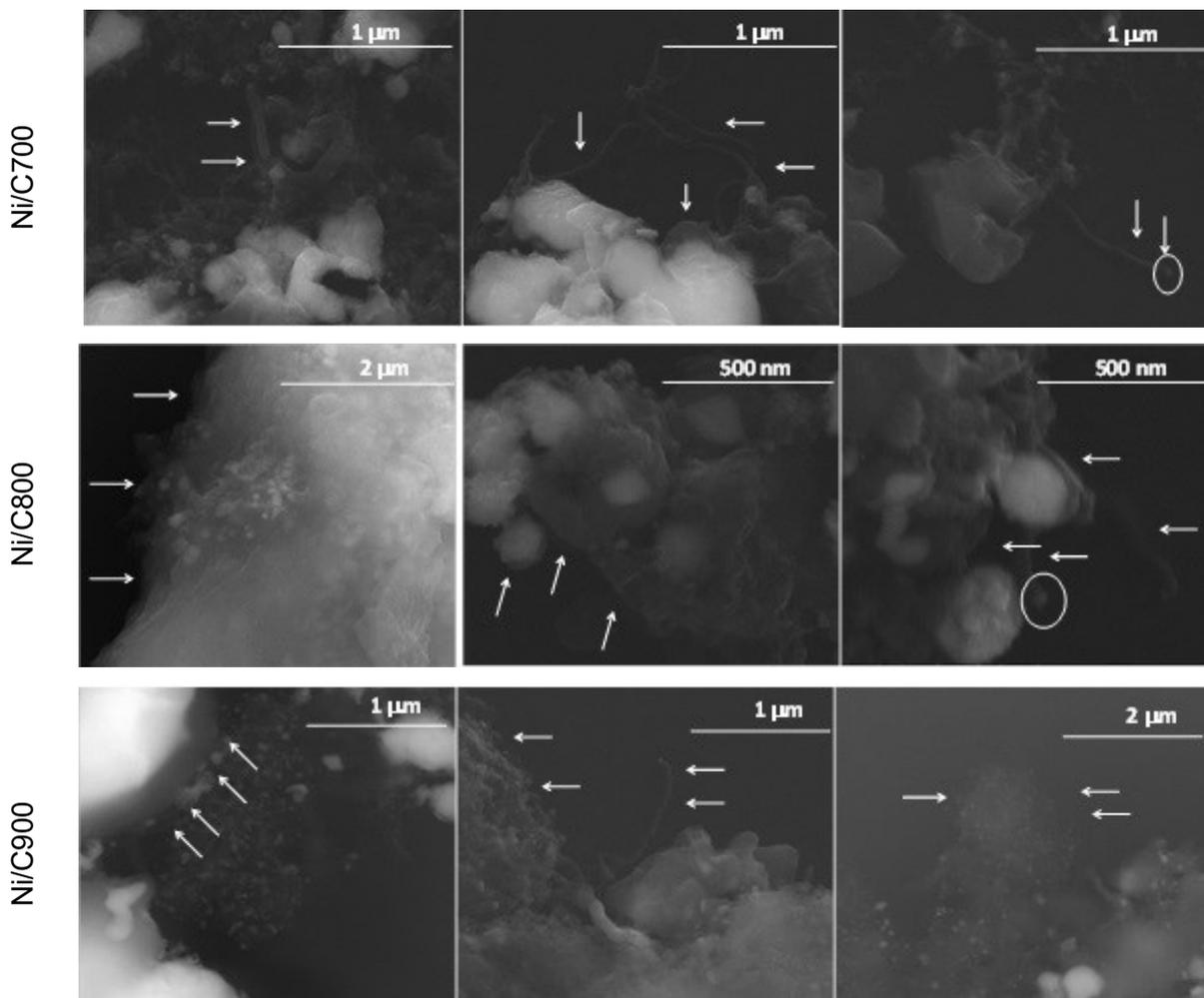
**Tabela 4.1.** Valores de porcentagem de carbono calculado para os materiais Ni/C.

Amostra	% de Carbono
Ni/C700	16
Ni/C800	14
Ni/C900	19

3 Observa-se que os materiais apresentam quantidade de carbono depositada  
 4 bem próximas, e o material Ni/C900 apresenta maior deposição de carbono em sua  
 5 superfície, tal como observado por DRX.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

6 A Figura 4.4 mostra as micrografias obtidas para a série de materiais Ni/C  
 7 (Ni/C700, Ni/C800 e Ni/C900).



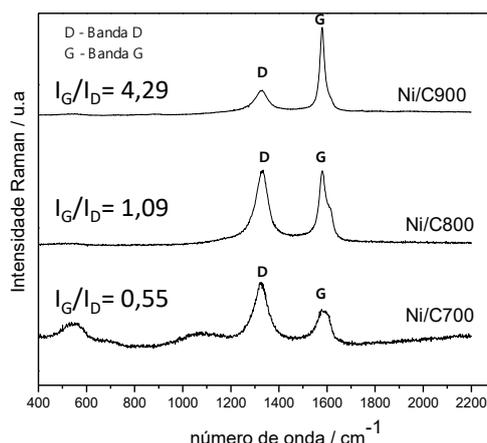
**Figura 4.4.** Imagens obtidas por MEV para os materiais Ni/C700, Ni/C800 e Ni/C900.

1 As imagens de MEV obtidas mostram a formação de carbono recobrando o  
2 níquel. Nota-se também a presença de carbono de diferentes formas, tais como  
3 aglomerados, em camadas ou na forma de filamentos. O carbono depositado sobre as  
4 partículas metálicas está indicado por setas brancas na Figura 4.4. Estas imagens  
5 evidenciam a eficácia do método de deposição de carbono.

6 É possível também observar, em contraste (partes brancas) partículas densas  
7 de níquel metálico que foram recobertas totalmente ou parcialmente por carbono.

## Espectroscopia Raman

8 Os materiais foram analisados por espectroscopia Raman para uma melhor  
9 confirmação da presença de carbono e caracterização dos tipos de carbono  
10 depositados nos materiais. A Figura 4.5 indica os espectros Raman obtidos no laser  
11 de 633 nm, para os materiais Ni/C obtidos após CVD de etanol em diferentes  
12 temperaturas.



**Figura 4.5.** Espectros Raman para os materiais Ni/C obtidos em diferentes temperaturas.

13 Os espectros Raman das amostras Ni/C700, Ni/C800 e Ni/C900 mostram a  
14 presença de sinais característicos da banda G em  $1578\text{ cm}^{-1}$  e em  $1331\text{ cm}^{-1}$   
15 relacionados à banda D. A presença destas bandas são características de materiais  
16 carbonáceos, correlacionando os resultados observados por DRX, TG e MEV, que  
17 apresentaram quantidades significativas de carbono. Os modos vibracionais das  
18 bandas G e D referem-se ao estiramento C-C tangencial de material grafitizado e com  
19 a vibração de material de C desordenado (amorfo), respectivamente.

20 Com o intuito de relacionar a quantidade de carbono amorfo e carbono grafitico  
21 nas amostras Ni/C700, Ni/C800 e Ni/C900, a razão  $I_G/I_D$  para cada material foi  
22 calculada e os valores encontrados estão mostrados na Tabela 4.2.

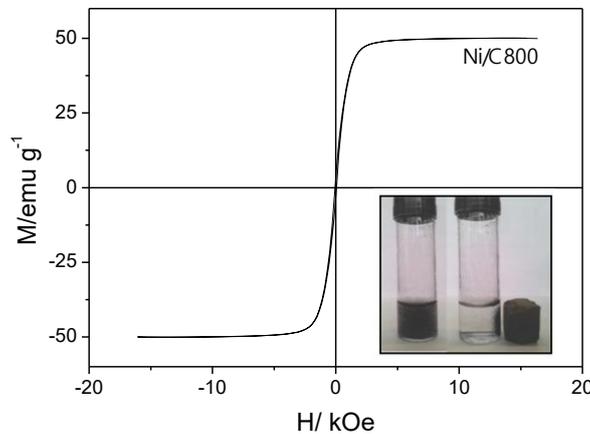
**Tabela 4.2.** Valores das razões  $I_G/I_D$  dos materiais Ni/C.

Amostras	$I_G/I_D$
Ni/C700	0,55
Ni/C800	1,04
Ni/C900	4,29

1 Estes resultados indicam que quanto maior for o valor da razão  $I_G/I_D$ , menor a  
 2 quantidade de carbono amorfo ou defeitos que foram formados nas estruturas de  
 3 carbono. Pode-se observar que nas amostras a 800 e 900 °C a quantidade de carbono  
 4 grafitico é superior a quantidade de carbono amorfo, ou seja, os materiais estão mais  
 5 cristalinos e melhor grafitizados. Em contrapartida a amostra Ni/C700 apresenta maior  
 6 quantidade de carbono amorfo do que carbono grafitico. Pode-se concluir através da  
 7 espectroscopia Raman que além do material a 900 °C possuir maior quantidade de  
 8 carbono depositado, é o material que apresenta carbonos mais estruturados em sua  
 9 superfície.

### Medidas de Magnetização

10 As propriedades magnéticas dos materiais foram estudadas a partir de  
 11 medidas de magnetização de saturação à temperatura ambiente. A Figura 4.6 mostra  
 12 a curva de da magnetização de saturação para o material Ni/C800.



**Figura 4.6.** Curva de histerese magnética para o material Ni/C800 e em detalhe a separação magnética do material após aproximação de um ímã.

13 O campo magnético em função da curva de magnetização, à temperatura  
 14 ambiente, foi feito com o campo de -18 kOe a 18 kOe. A partir destas medidas, a  
 15 magnetização de saturação ( $M_s$ ) encontrada para o material Ni/C800 foi de  
 16 49,9 emu  $g^{-1}$ . Este valor de magnetização de saturação é coerente uma vez que os  
 17 materiais Ni/C são compostos basicamente por Ni metálico e carbono e níquel

1 metálico apresenta magnetização de saturação de  $55 \text{ meu g}^{-1}$  [72]. O pequeno  
 2 abaixamento no valor de  $M_s$  provavelmente está relacionado a presença do carbono  
 3 que faz com que a quantidade de Ni por grama de material seja menor do que o níquel  
 4 metálico puro.

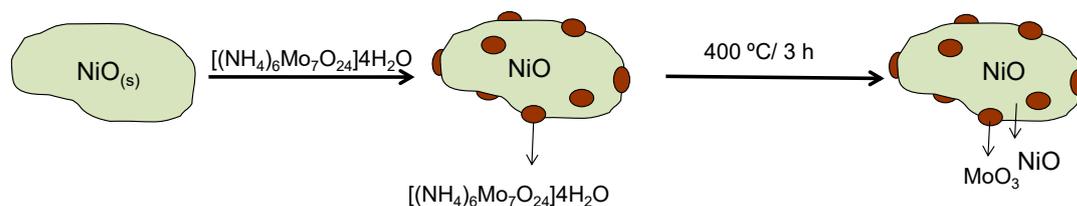
5 Uma vez que os demais Ni/C700 e Ni/C900 apresentam a mesma constituição,  
 6 em diferentes proporções, observa-se o mesmo comportamento para todos, sendo  
 7 facilmente atraídos por um ímã como mostrado no detalhe da Figura 4.6.

## 4.2– Materiais à base de Níquel/Molibdênio e Carbono

8 Seguindo o mesmo intuito apresentado para os materiais do Capítulo 3 o  
 9 molibdênio foi impregnado na superfície do óxido de níquel com o objetivo de  
 10 aumentar o rendimento e a grafitação de materiais carbonáceos.[73-76] A seguir  
 11 serão mostrados a preparação dos materiais baseados em Ni impregnado com  
 12 molibdênio recobertos com carbono (NiMo/C) bem como a caracterização dos  
 13 materiais obtidos.

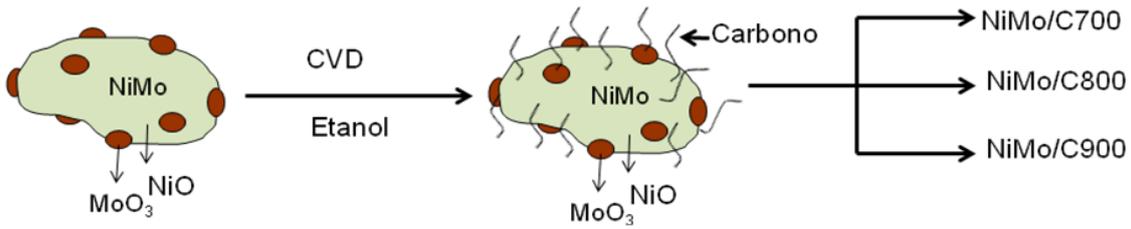
### 4.2.1 – Síntese dos materiais NiMo/C

14 Inicialmente foi sintetizado o NiO como descrito no Tópico 4.2.1. Em seguida  
 15 4,70 g de  $\text{NiO}_{(s)}$  foi adicionado a uma solução de 2,0 g de heptamolibdato de amônio  
 16 tetra hidratado,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , em 50 mL de água e a suspensão foi aquecida,  
 17 sob agitação constante, à aproximadamente  $60^\circ\text{C}$  até completa evaporação da água.  
 18 Finalmente o NiO impregnado foi calcinado a  $400^\circ\text{C}$  por 3h, como esquematizado na  
 19 Figura 4.7.



**Figura 4.7.** Esquema ilustrativo da impregnação do óxido de níquel com heptamolibdato de amônio

20 Com o óxido de níquel impregnado com molibdênio, NiMo, um processo CVD  
 21 foi realizado a temperaturas de 700, 800 e  $900^\circ\text{C}$  para deposição de carbono na  
 22 superfície do material. O material resultante baseado em níquel e molibdênio recoberto  
 23 por carbono foi denominado NiMo/C como esquematizado na Figura 4.8.



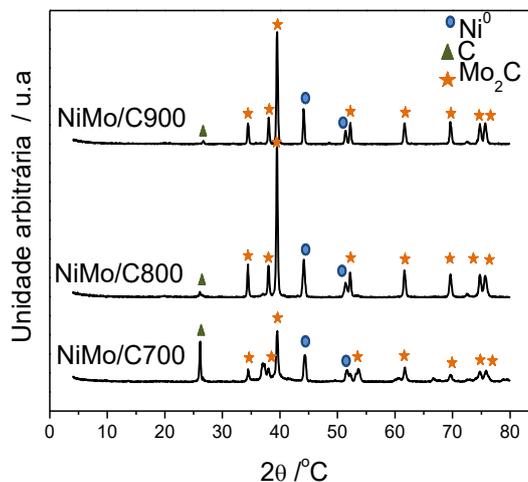
**Figura 4.8.** Esquema de deposição de carbono sobre as amostras NiMo<sub>(s)</sub> pelo método CVD, em diferentes temperaturas.

#### 4.2.2. Caracterização dos materiais à base de NiMo e carbono.

- 1 Os materiais a base de ferro e molibdênio após CVD com etanol em diferentes
- 2 temperaturas foram caracterizados por difração de Raios X (DRX), Análise Térmica,
- 3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia Raman.

#### Difração de Raios X

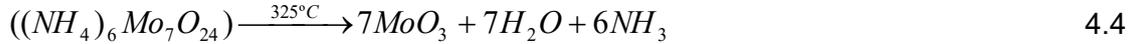
- 4 A Figura 4.9 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para os
- 5 materiais baseados em NiMo após reação CVD com etanol nas temperaturas de 700,
- 6 800 e 900 °C por 1h.



**Figura 4.9.** Padrão de difração de Raios X obtidos para os materiais NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900

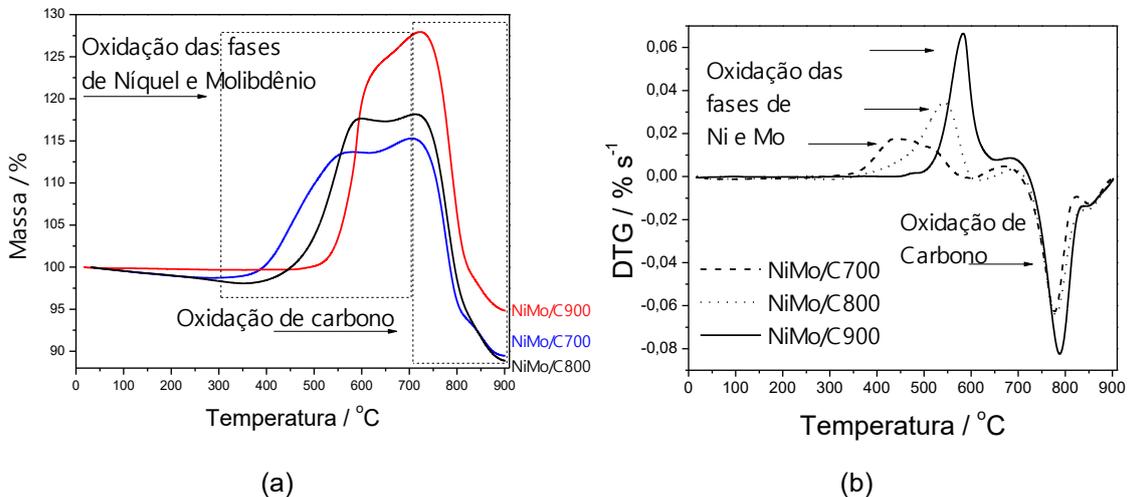
- 7 Quando o molibdênio é adicionado nos materiais na a série NiMo/C, observa-
- 8 se a formação de carbono somente no material a 700 °C. No entanto, em
- 9 temperaturas mais elevadas (800 e 900 °C) a quantidade de carbono diminui para
- 10 formar uma quantidade maior de carbeto de molibdênio, Mo<sub>2</sub>C (Equações 4.4 e 4.5).
- 11 A presença de níquel metálico em todas as amostras podem explicar o
- 12 comportamento magnético dos materiais, devido à elevada magnetização de

- 1 saturação apresentada pelo Ni<sup>0</sup>. Esta propriedade magnética é muito útil para as
- 2 aplicações de adsorção pois permitem que os materiais sejam facilmente removidos
- 3 do sistema de reações através da aplicação de um campo magnético (ímã).



## Análise Térmica

- 4 A Figura 4.10 mostra as curvas TG e DTG obtidas para os materiais
- 5 NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900.



**Figura 4.10.** Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de NiMo/C obtidas após CVD de etanol em diferentes temperaturas.

- 6 Pelas curvas TG obtidas foi possível observar um aumento da massa entre 350
- 7 e 700°C provavelmente relacionado à oxidação de fases de Ni e Mo presentes nas
- 8 amostras. Em temperaturas mais altas (aproximadamente em 800 °C), observa-se
- 9 uma perda de massa, que deve estar relacionada à oxidação do Mo<sub>2</sub>C e carbono
- 10 presentes nos materiais.

- 11 A curva DTG mostra que o máximo do ganho de massa nos materiais aumenta
- 12 com o aumento de temperatura de reação. Possivelmente esse aumento na
- 13 temperatura de oxidação está relacionado com a maior quantidade de carbeto de
- 14 molibdênio (Mo<sub>2</sub>C) que ocorre a temperaturas mais elevadas que a oxidação do níquel
- 15 metálico. Após o ganho de massa, a aproximadamente 800 °C observa-se uma perda
- 16 de massa bem definida para todos os materiais, o que possivelmente está relacionado
- 17 à oxidação de carbono na forma de carbeto de molibdênio, normalmente mais estáveis
- 18 que os carbonos depositados nos materiais.

1 Foi possível observar também que, para as amostras com Mo, a quantidade de  
 2 carbono depositada aumentou consideravelmente em relação às amostras sem Mo.  
 3 Os resultados dos cálculos das porcentagens de carbono para as amostras com Mo  
 4 estão apresentados na Tabela 4.3 a seguir.

**Tabela 4.3.** Quantidade de carbono estimado por TG para os materiais NiMo/C.

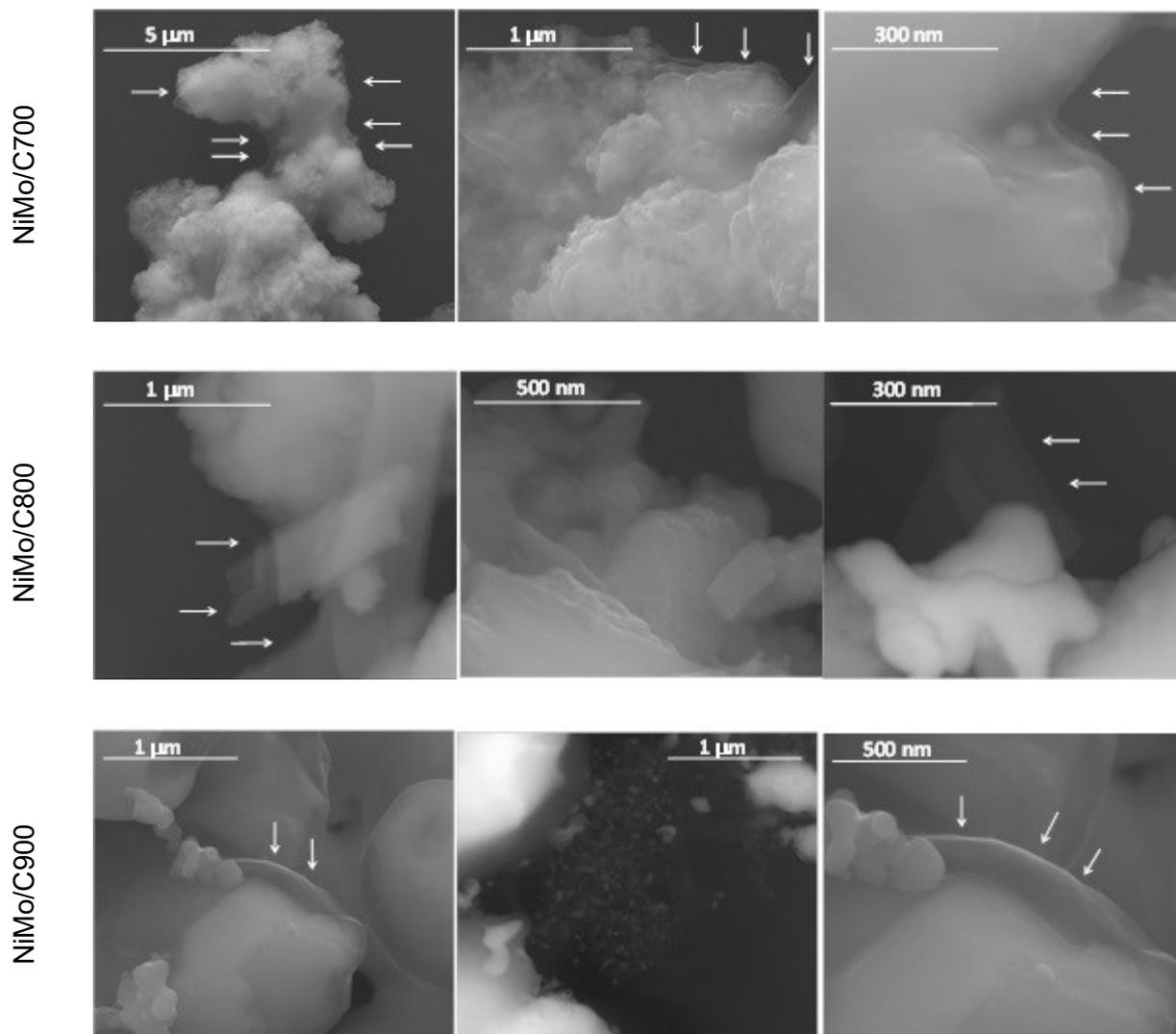
Amostra	Quantidade de C / %
NiMo/C700	40
NiMo/C800	42
NiMo/C900	48

5 Os cálculos de porcentagem de carbono para as amostras NiMo/C após CVD  
 6 de etanol em diferentes temperaturas, foram feitos da mesma forma que os cálculos  
 7 para os materiais Ni/C. Observa-se a formação de 40, 42 e 48% para os materiais  
 8 NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900, respectivamente.

9 Observou-se que o material carbonáceo contendo Mo apresentam aspectos  
 10 distintos dos materiais contendo somente níquel. Pelas curvas TG notou-se que os  
 11 carbonos existentes oxidam a temperatura de aproximadamente 800°C. Em  
 12 contrapartida, a oxidação do carbono para as amostras sem molibdênio, Ni/C, começa  
 13 em 480°C. Esse efeito pode ser relacionado com a formação de carbono com maior  
 14 estabilidade na presença de Mo (Mo<sub>2</sub>C ou C com alta cristalinidade), confirmando os  
 15 resultados de DRX.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

16 Na tentativa de observar a morfologia dos materiais formados, tais como a  
 17 organização e distribuição do carbono depositado na superfície dos metais, foram  
 18 feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os materiais  
 19 NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C800, como indicado na Figura 4.11.

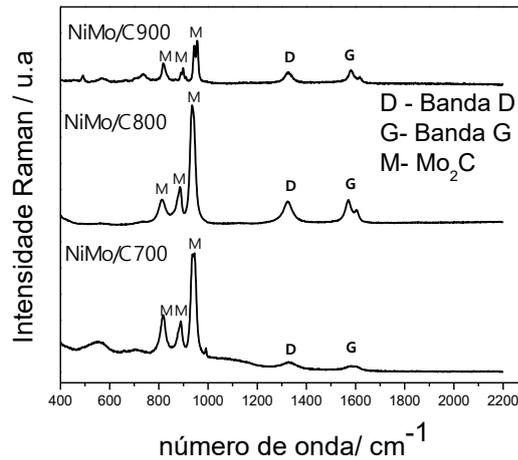


**Figura 4.11.** Imagens de MEV para as amostras NiMo/C obtidas em diferentes temperaturas.

1 As imagens de MEV obtidas mostram a presença de grande quantidade de  
 2 carbono recobrando boa parte do material NiMo, indicado pelas setas brancas, sobre o  
 3 centro metálico de níquel/molibdênio (áreas mais claras das imagens). Observa-se  
 4 uma mudança na morfologia dos materiais quando comparada com a série de  
 5 materiais Ni/C. Os materiais NiMo/C estão mais recobertos provavelmente pela  
 6 formação de carbeto de molibdênio, como sugerido por DRX

### **Espectroscopia Raman**

7 Para uma possível confirmação da presença de carbono e melhor  
 8 caracterização dos tipos de carbono depositado nos materiais, espectros Raman  
 9 foram obtidos. A Figura 4.12 indica espectros Raman para os materiais NiMo/C. Os  
 10 espectros Raman foram obtidos no laser 633 nm.



**Figura 4.12.** Espectros Raman para os materiais NiMo/C obtidos após CVD com etanol em diferentes temperaturas.

1 Os espectros Raman das amostras NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900  
 2 mostram a presença de bandas em  $820\text{ cm}^{-1}$ ,  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $960\text{ cm}^{-1}$ , características de  
 3 carbeto de molibdênio,  $\text{Mo}_2\text{C}$ . [77]

4 Nos espectros Raman ainda é possível observar a presença de sinais  
 5 característicos da banda G em  $1578\text{ cm}^{-1}$  e em  $1331\text{ cm}^{-1}$  relacionada à banda D.  
 6 Essas bandas, mesmo em baixa intensidade em relação aos sinais de  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  
 7 confirmam a presença de quantidades significativas de carbono. Os modos  
 8 vibracionais das bandas G e D referem-se ao estiramento C-C tangencial de material  
 9 grafitizado e com a vibração de material de C desordenado (amorfo), respectivamente.

10 Com o intuito de relacionar também a quantidade de carbono amorfo e carbono  
 11 grafitico nas amostras NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900, a razão  $I_G/I_D$  para cada  
 12 material foi calculada e os valores encontrados estão contidos na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4.** Valores das razões  $I_G/I_D$  dos materiais NiMo/C em diferentes temperaturas.

Amostras	$I_G/I_D$
NiMo/C700	1,00
NiMo/C800	1,04
NiMo/C900	1,14

13 Como pode ser observado, os valores das razões  $I_G/I_D$  são muito próximos  
 14 entre si, e todos próximos de 1,0 (um). Este resultado indica que as quantidades de  
 15 carbono grafitico e amorfo nas amostras NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900, não  
 16 considerando as proporções de  $\text{Mo}_2\text{C}$ , são bastante semelhantes.

17 Como pode ser observado através do Raman, as bandas relacionadas ao  
 18 carbeto de molibdênio possuem intensidade relativa bastante superior às bandas

1 relacionadas de carbono grafitico e desorganizados. Com o intuito de comparar a  
 2 quantidade de carbeto de molibdênio em relação a quantidade de carbono depositada  
 3 em cada material uma relação das intensidades das bandas relativas  $I_{Mo_2C}/I_C$  foi  
 4 calculada da mesma maneira que a relação  $I_D/I_G$ . Os dados da relação está indicado  
 5 na Tabela 4.5 abaixo.

6

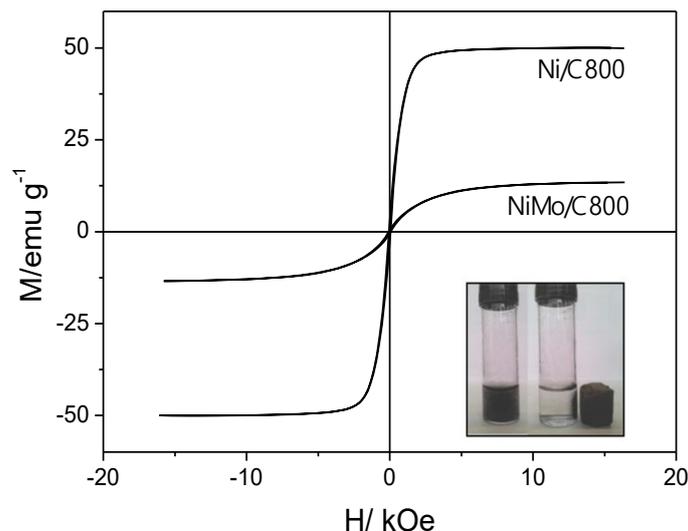
**Tabela 4.5.** Quantidade de carbono depositado nos materiais e valores das razões  $I_{Mo_2C}/I_C$  dos materiais NiMo/C em diferentes temperaturas.

Amostras	% de C	$I_{Mo_2C}/I_C$
NiMo/C700	40	11,1
NiMo/C800	42	5,3
NiMo/C900	48	3,5

7 Maiores valores de razão  $I_{Mo_2C}/I_C$  mostram maior formação de carbeto de  
 8 molibdênio em relação a carbono grafitico ou desorganizado depositado. Como pode  
 9 ser observado, apesar do aumento de temperatura de reação aumentar a quantidade  
 10 de carbono total depositado nos materiais, a quantidade de  $Mo_2C$  diminui, como  
 11 consequência aumenta a quantidade de carbono grafitico ou desorganizado  
 12 depositado nos materiais. Essa relação interfere diretamente na aplicação desses  
 13 compósitos uma vez que a presença ou não de carbono e/ou carbeto de molibdênio  
 14 pode interferir na ação ou na atividade catalítica desses materiais.

### Medidas de Magnetização

15 As propriedades magnéticas dos materiais foram estudadas a partir de  
 16 medidas de magnetização de saturação à temperatura ambiente. A Figura 4.13 mostra  
 17 a curva de da magnetização de saturação para o material NiMo/C800. A curva de  
 18 histerese para o material Ni/C800 foi inserida juntamente com o material a NiMo/C800  
 19 para fins de comparação.



**Figura 4.13.** Curva de histerese magnética para o material Ni/C800 e NiMo/C800 e em detalhe a separação magnética do material NiMo/C800 na presença de um ímã.

1 O campo magnético em função da curva de magnetização, à temperatura  
 2 ambiente, foi feito com o campo de -18 kOe a 18 kOe. A partir destas medidas, a  
 3 magnetização de saturação ( $M_s$ ) encontrada para o material NiMo/C800 foi de  
 4 13,2 emu  $g^{-1}$ . Observa-se uma diminuição considerável da  $M_s$  em relação ao material  
 5 Ni/C800 (49,9 emu  $g^{-1}$ ) e o níquel metálico (55,0 emu  $g^{-1}$ ) uma vez que a quantidade  
 6 relativa de níquel metálico em relação a carbeto de molibdênio é muito menor, como  
 7 mostrado por DRX e Raman.

8 Uma vez que os demais NiMo/C700 e NiMo/C900 apresentam a mesma  
 9 constituição, em diferentes proporções, observa-se o mesmo comportamento para  
 10 todos, sendo facilmente atraídos por um ímã como mostrado no detalhe da Figura  
 11 4.13.

### 4.2.3. Proposta de mecanismo da decomposição do etanol e formação de fases carbonáceas

12 A partir dos resultados de caracterização apresentados acima, pode-se sugerir  
 13 que o mecanismo de decomposição do etanol para formar fases carbonáceas na  
 14 presença de molibdênio é diferente do mecanismo com apenas óxido de níquel sem  
 15 molibdênio. A redução de óxido de níquel ocorre especialmente a temperaturas  
 16 elevadas, para formar carbono amorfo ou grafitizado (Figura 4.14(a)) e níquel metálico.

17 No entanto, na presença de molibdênio, a reação com etanol ocorre  
 18 inicialmente com a ativação de etanol para formar carbono atômico sobre a superfície

1 das partículas, com a redução do Ni e Mo. Numa segunda etapa, o molibdênio  
 2 reduzido é capaz de reagir com o carbono para formar carbeto de molibdênio, fase  
 3 altamente cristalina e estável. Neste passo, a superfície de níquel permanece na forma  
 4 metálica. É interessante notar que a presença de molibdênio inibe a formação de  
 5 carbono grafite na superfície de níquel (Figura 4.14(b)), o que evita o recobrimento da  
 6 superfície níquel com depósitos de carbono.

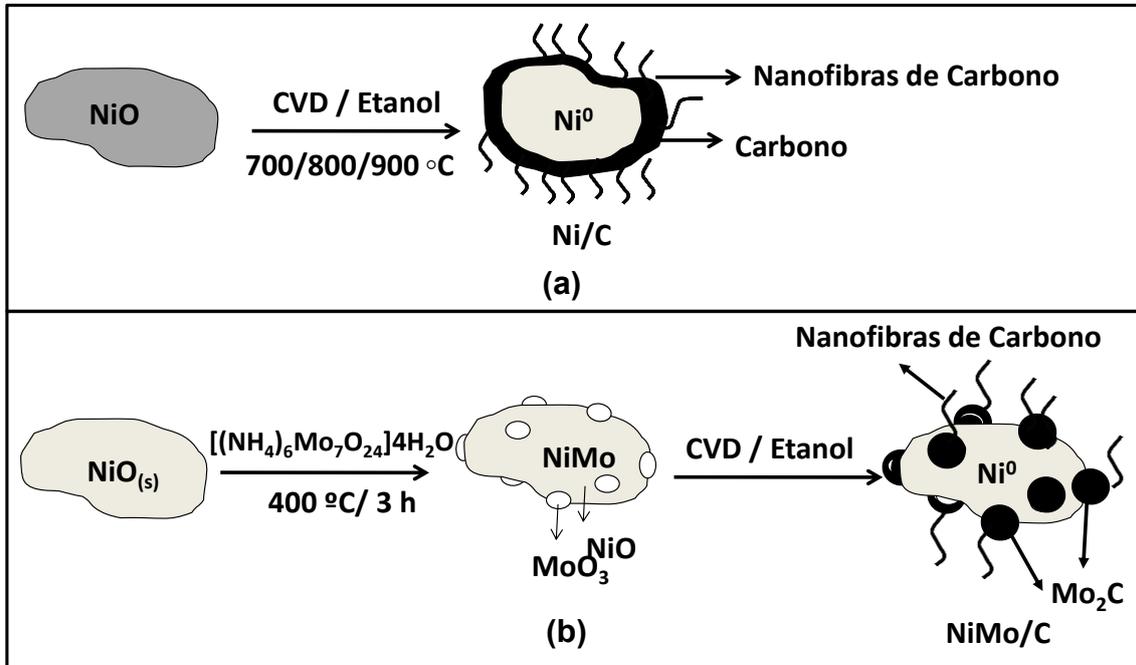


Figura 4.14. Representação da proposta de mecanismo da reação do NiO (a) e do NiMo (b) com etanol durante o processo CVD para formação dos compostos magnéticos.

7 Para tentar comprovar o mecanismo proposto, a formação de carbeto de  
 8 molibdênio foi estudada com diferentes teores de molibdênio em relação ao Ni. O  
 9 processo CVD foi realizado com óxido de níquel impregnado com diferentes razões  
 10 molares de Mo: NiMo, NiMo<sub>0,5</sub> e NiMo<sub>0,25</sub>. Os diferentes materiais foram sintetizados da  
 11 mesma maneira que o impregnado NiMo e foram feitas análises de DRX e Raman  
 12 para os materiais. A temperatura escolhida da reação do CVD foi de 800 °C.

13 As análise dos materiais por DRX (Figura 4.15(a)) e Raman (Figura 4.15(b))  
 14 mostram que a quantidade de carbeto de molibdênio aumenta com a maior quantidade  
 15 de molibdênio na impregnação. Este aumento acontece concomitantemente com uma  
 16 diminuição da formação de carbono. Estes resultados estão de acordo com o  
 17 mecanismo proposto onde o molibdênio ativa o etanol para formação de maior  
 18 deposição de carbono juntamente com a formação de carbeto de molibdênio,  
 19 diferentemente do óxido de níquel, que favorece a formação de carbono na superfície  
 20 do níquel metálico formando na reação.

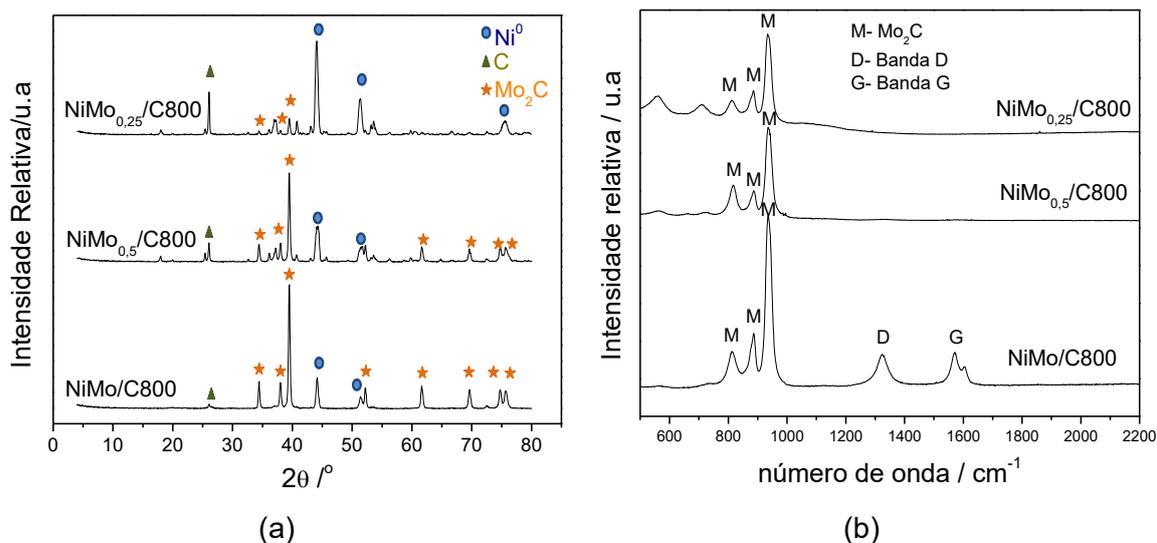


Figura 4.15. (a) Padrão de Difração de Raios X e (b) Espectroscopia Raman para os materiais com diferentes teores de Mo após CVD a 800 °C.

### 4.3 – Aplicações dos materiais Ni/C e NiMo/C

#### 4.3.1. Reações de oxidação em solução aquosa

1 A presença de possíveis fases metálicas ativas nas séries Ni/C e NiMo/C faz  
 2 com que esses materiais sejam potencialmente utilizados em reações de oxidação de  
 3 corantes na presença de peróxido de hidrogênio, com a vantagem de serem  
 4 magnéticos, o que facilita a remoção do meio reacional, consequentemente facilitando  
 5 a sua reutilização. Por fim, o recobrimento com carbono nos materiais possivelmente  
 6 facilitará a interação com os corantes, moléculas orgânicas, assim a atividade  
 7 catalítica.

#### Reações de oxidação de Azul de Metileno

8 Para realizar as reações de oxidação de corante, utilizou-se o azul de metileno  
 9 (AM) como molécula modelo. Inicialmente deixou-se a solução inicial do corante em  
 10 contato com os materiais Ni/C e NiMo/C durante 24 horas para que o efeito de  
 11 adsorção fosse eliminado.

12 As reações de oxidação de corantes foram realizadas da mesma maneira  
 13 descrita no Capítulo 3, seção 3.3.1. A Figura 4.16 apresenta os resultados das  
 14 reações de degradação do corante azul de metileno (AM) para os materiais Ni/C e  
 15 NiMo/C.

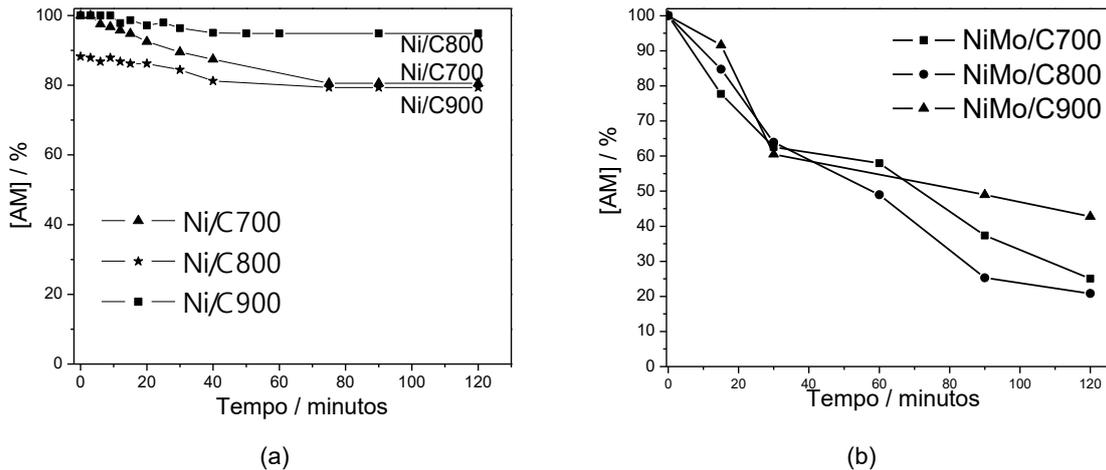


Figura 4.16. Cinética de Decomposição do Corante Azul de Metileno, catalisada pelos materiais Ni/C (a) e NiMo/C (b).

1 Na Figura 4.16(a) pode-se observar a descoloração de 20%, 4% e 20% da  
 2 solução do corante AM para os materiais Ni/C700, Ni/C800 e Ni/C900,  
 3 respectivamente. Após 60 minutos de reação, observa-se que a descoloração do  
 4 corante começa a ficar constante.

5 O comportamento dos materiais é bastante semelhante, o que possivelmente  
 6 está relacionado, à alta concentração de níquel metálico que aumenta a atividade  
 7 catalítica de degradação.

8 Já para a série de materiais NiMo/C observa-se uma descoloração de 65, 80 e  
 9 57% para NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900, respectivamente. Observa-se um  
 10 aumento considerado da atividade catalítica na série com molibdênio, possivelmente a  
 11 um efeito sinérgico do aumento da quantidade de carbono com a maior  
 12 disponibilidade de níquel metálico e molibdênio nesses materiais.

### 4.3.2. Reações de oxidação bifásicas

13 A série de materiais sintetizados nesse capítulo, Ni/C e NiMo/C foram testados  
 14 para reações bifásicas de oxidação de compostos sulfurados e nitrogenados por  
 15 possivelmente serem capazes de desempenhar também importantes funções:

- 16 i) Terem um caráter anfílico o que intensifica a interação entre a interface  
 17 das duas fases em uma reação bifásica, podendo formar emulsões;
- 18 ii) Os materiais podem atuar como catalisadores nas reações de oxidação  
 19 por possuírem fases metálicas ativas capazes de gerar radicais hidroxil  
 20 ( $\text{OH}^*$ ), oxidantes extremamente fortes.

1           iii)     Por fim, os materiais sintetizados por apresentarem níquel metálico  
 2                     apresentou propriedades magnéticas e promovem a separação das  
 3                     fases ao serem removidos do meio reacional, através atração  
 4                     magnética e ainda podem ser removidos facilmente do meio reacional,  
 5                     possibilitando seu reuso em reações subsequentes.

### Medida do caráter anfílico dos materiais – Ângulo de Conato

6           O caráter anfílico dos materiais sintetizados Ni/C e NiMo/C foi investigado  
 7           através de medidas de ângulo de contato para a água. A Figura 4.17 mostra o ângulo  
 8           de contato em relação ao teor de carbono dos diferentes materiais.

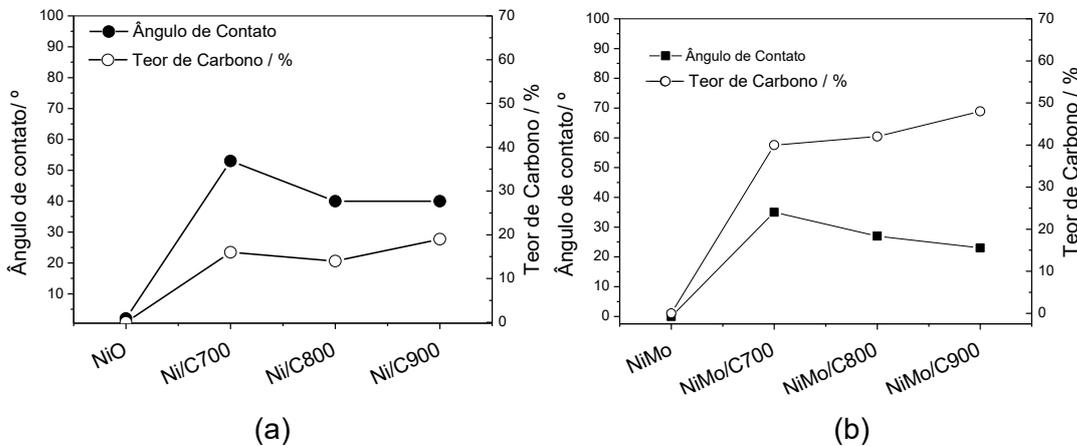


Figura 4.17. Medida de ângulo de contato em relação (°) ao teor de carbono (%) para o óxido de níquel e o impregnado NiMo e para a série de materiais (a) Ni/C e (b) NiMo/C.

9  
 10           Pode-se observar que o óxido de níquel, NiO (Figura 4.17(a)) e o óxido de  
 11           níquel impregnado com molibdênio, NiMo (Figura 4.17(b)) apresentam ângulo de  
 12           contato próximo de 0°, como era de se esperar, uma vez que os óxidos apresentam  
 13           alto caráter hidrofílico. Observa-se que ambas as séries de materiais apresentam o  
 14           mesmo comportamento uma vez que quanto maior o teor de carbono depositado nos  
 15           materiais maior o ângulo de contato.

16           Para os materiais Ni/C700, Ni/C800 e Ni/C900 observa-se o ângulo de contato  
 17           de 53, 40 a 40°, respectivamente. Nota-se para essa série de materiais que com o  
 18           aumento da temperatura do processo CVD há uma tendência do aumento de  
 19           deposição de carbono na superfície dos óxidos. Em contrapartida observa-se na  
 20           Figura 4.17(a) uma tendência contrária no ângulo de contato, uma vez que o material  
 21           com a menor deposição de carbono é o material com maior ângulo de contato, ou  
 22           seja, maior caráter hidrofóbico. Uma vez que a diferença da porcentagem de  
 23           deposição de carbono nos materiais Ni/C é pequena, esse comportamento pode estar

1 relacionado tanto quanto à disposição de carbono depositado e/ou o tipo de carbono  
 2 formado. Por outro lado, independente da disposição do carbono, o carbono formado  
 3 pode possuir grupos funcionais superficiais que conferem um maior caráter hidrofílico  
 4 nos materiais (Figura 4.18).

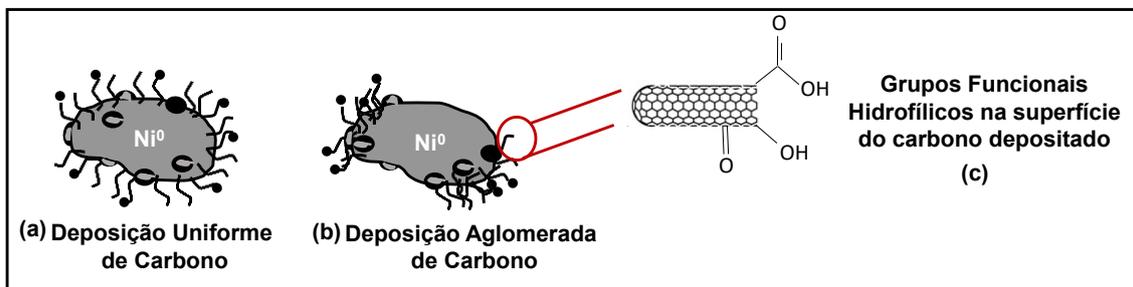


Figura 4.18. Esquema Ilustrativo da disposição do carbono depositado (a, b) e a presença de grupos superficiais em carbonos mais hidrofílicos.

5 Na série de materiais NiMo/C observa-se ângulos de contato de 35, 27 e 23%  
 6 para os materiais NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900, respectivamente. Apesar do  
 7 maior teor de carbono encontrado nos materiais com molibdênio, quando comparados  
 8 com os materiais Ni/C o ângulo de contato são menores provavelmente devido ao fato  
 9 da presença de carbeto de molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ), de caráter hidrofílico, como mostrado  
 10 pelas análises de DRX e Raman.

11 A razão  $I_{\text{Mo}_2\text{C}}/I_{\text{C}}$ , calculado através do Raman, mostrou que o aumento de  
 12 temperatura de reação aumenta a quantidade de carbono depositado em relação a  
 13 carbeto de molibdênio, porém apesar desse aumento observa-se uma diminuição do  
 14 ângulo de contato dos materiais, o que possivelmente está relacionando com o tipo e a  
 15 disposição dos carbonos depositados como na série de material Ni/C.

16 Em relação a anfifilicidade, os materiais Ni/C800, Ni/C900 e NiMo/C700 que  
 17 apresentam respectivos ângulos de contato de  $40^\circ$ ,  $40^\circ$  e  $53^\circ$ , são os materiais que  
 18 possuem um maior caráter anfifílico (ângulo de contato perto de  $45^\circ$ ), o que  
 19 possivelmente favorece a estabilidade em sistemas bifásicas.

## Formação de Emulsão

20 Foram realizados testes de formação de emulsão com os materiais preparados  
 21 e através da Figura 4.19 observa-se que todos os materiais das séries Ni/C e NiMo/C  
 22 antes da agitação encontram-se mais na interface das duas fases apresentando um  
 23 caráter anfifílico. Após agitação no vórtex nota-se que houve uma total dispersão das  
 24 duas fases para todos os materiais da série Ni/C, indicando também formação de  
 25 emulsão.

26

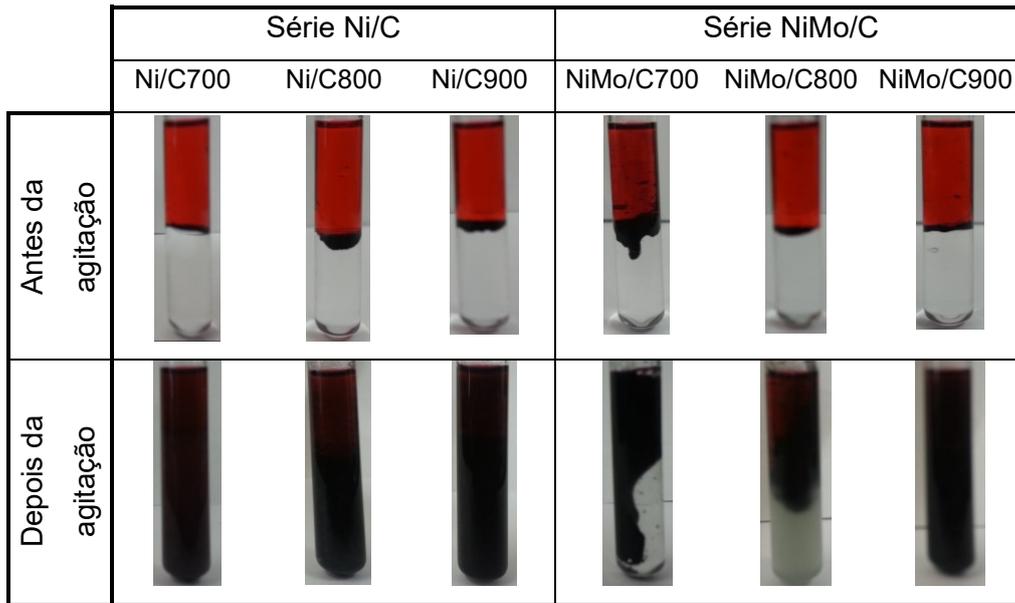


Figura 4.19. Sistema inicial e formação de emulsão utilizando os materiais Ni/C e NiMo/C.

1 Após agitação no vórtex, observa-se que os materiais NiMo/C700 e NiMo/C800  
 2 dispersaram-se na fase apolar e que para o material a 800 °C na fase apolar houve  
 3 uma pequena turvação, o que pode ser um indício de formação de emulsão. Já para o  
 4 material NiMo/C900 observa-se uma total dispersão das duas.

5 Pelas imagens microscópicas (Figura 4.20), registradas em um microscópio  
 6 ótico com um aumento de 4 vezes (escala de 100µm), pode-se observar emulsões do  
 7 tipo água em óleo (A/O) para a série de materiais Ni/C.

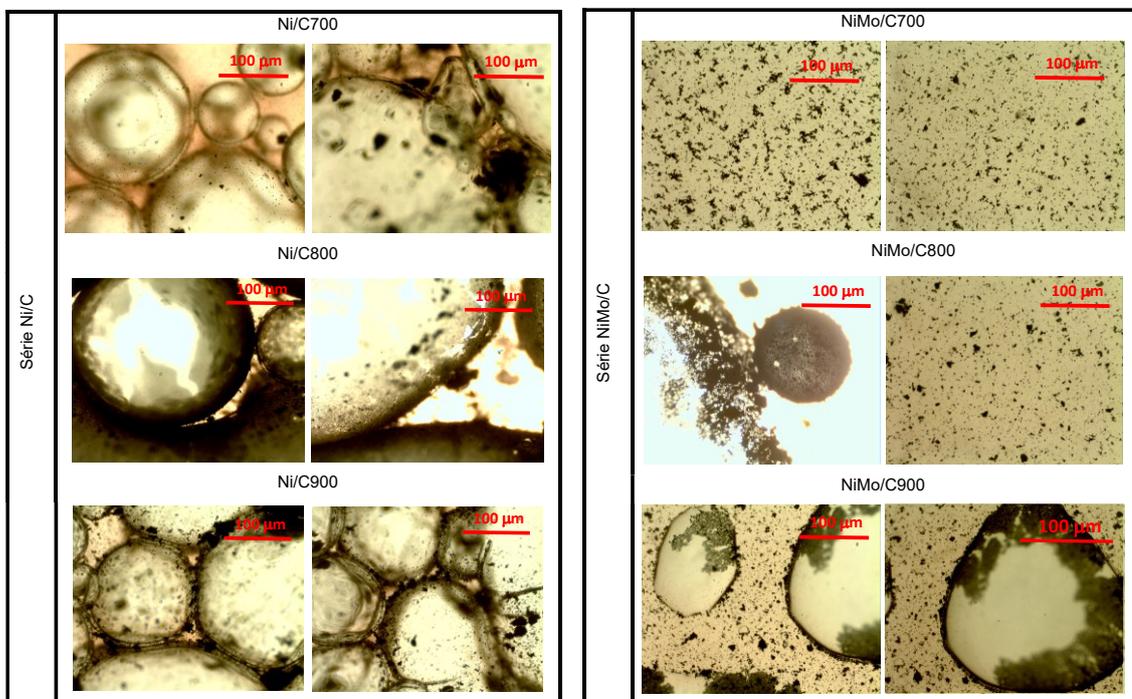


Figura 4.20. Imagens microscópicas após agitação para os materiais Ni/C e NiMo/C.

1 Nota-se claramente na imagem dos materiais Ni/C a formação de emulsão,  
2 caracterizadas pela formação de uma grande quantidade de bolhas de água dispersar  
3 na fase oleosa, estabilizadas pela presença dos materiais nas superfícies das os  
4 compostos de caráter anfífilico na interface das duas fases mostrando a formação da  
5 emulsão nos três casos.

6 Por outro lado nos materiais NiMo/C700 e NiMo/C800 não é possível perceber  
7 formações de emulsões uma vez que não é possível notar a presença de bolhas de  
8 fases contrárias dispersadas entre si. Já para o material NiMo/C900 observa-se a  
9 presença de algumas bolhas de água dispersa em óleo com o material na interface,  
10 formando uma emulsão do tipo A/O.

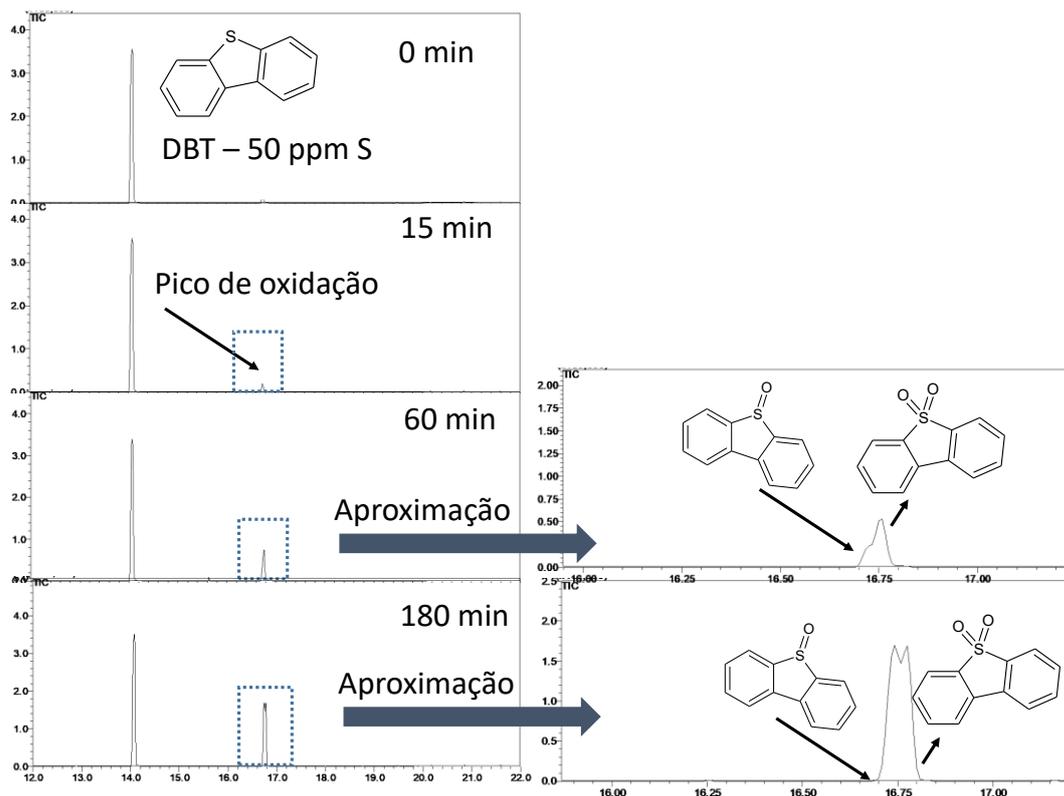
11 Esses resultados corroboram com os demais resultados de análises inclusive  
12 com a razão  $I_{Mo_2C}/I_C$ , encontrado a partir do Raman, uma vez que a presença de  
13 carbeto de molibdênio, composto de caráter hidrofílico é maior nos materiais  
14 NiMo/C700 e NiMo/C800 e em menor quantidade no NiMo/C900. Como o material a  
15 900 °C apresenta maior quantidade de carbono grafitizado e desorganizado  
16 depositado, era de se esperar que apresentasse maior afinidade com a fase apolar,  
17 facilitando assim a formação de emulsão.

18 A formação de emulsão pela presença dos materiais Ni/C e NiMo/C900 pode  
19 ser um indício que favoreça a utilização em sistemas bifásicos, mas a não formação  
20 de emulsão entre os demais de materiais NiMo/C em contrapartida não exclui a  
21 possibilidade desses materiais serem ativos em reações bifásicas, uma vez que esses  
22 materiais dispersam-se bem na presença das duas fases como mostrado na Figura  
23 4.19.

### Reações de oxidação bifásica de compostos sulfurados

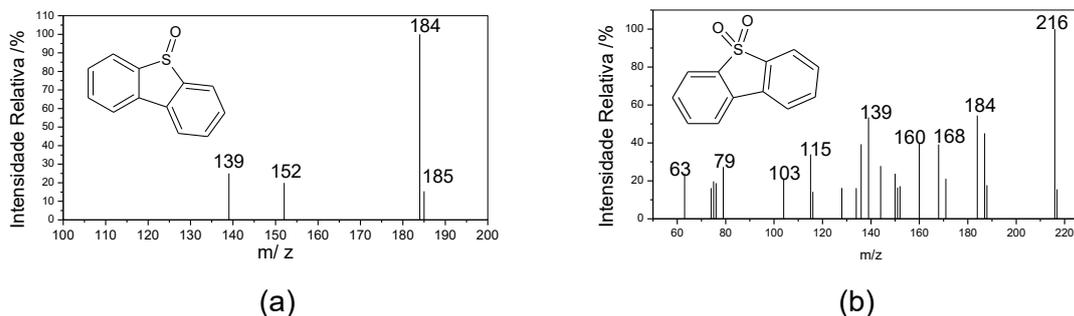
24 As reações de oxidação bifásica foram realizadas como descrito no Cap. 3,  
25 seção 3.3.2.

26 As reações foram acompanhadas pela fase apolar, utilizando um cromatógrafo  
27 a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG-MS). A partir de quinze minutos de  
28 reação é possível notar (Figura 4.21) através dos cromatogramas o aparecimento de  
29 um novo pico identificado pelo espectro de massa como pico do produto derivado  
30 sulfóxido, dibenzosulfóxido, (Figura 4.22(a)). Após sessenta minutos de reação  
31 observa-se um novo pico identificado como dibenzosulfona (Figura 4.22(b)).



**Figura 4.21. Cromatogramas obtidos por CG-MS para a evolução da reação de oxidação de DBT catalisada pelo material NiMo/C800.**

1            Observa-se que após 180 minutos de reação o pico de dibenzosulfóxido tem  
 2            aproximadamente a mesma intensidade relativa em relação ao de  
 3            dibenzotiofenosulfona. Os cromatogramas apresentados na Figura 4.21 são referentes  
 4            a reação de oxidação catalisada pelo material NiMo/C800, os demais materiais das  
 5            séries Ni/C e NiMo/C apresentaram o mesmo perfil, com a formação dos dois  
 6            principais produtos de oxidação.



**Figura 4.22. Espectros de massa para os produtos de oxidação do dibenzotiofene, (a) dibenzosulfóxido e (b) dibenzosulfona.**

7            Observa-se o consumo de DBT de 10%, 10% e 30% para os materiais Ni/C700,  
 8            Ni/C800 e Ni/C900, respectivamente. Nota-se um comportamento semelhante para os

- 1 materiais a 700 e 800 °C, ao passo que para o material a 900 °C a atividade catalítica  
 2 é superior aos demais da série. Provavelmente, a maior atividade catalítica do Ni/C900

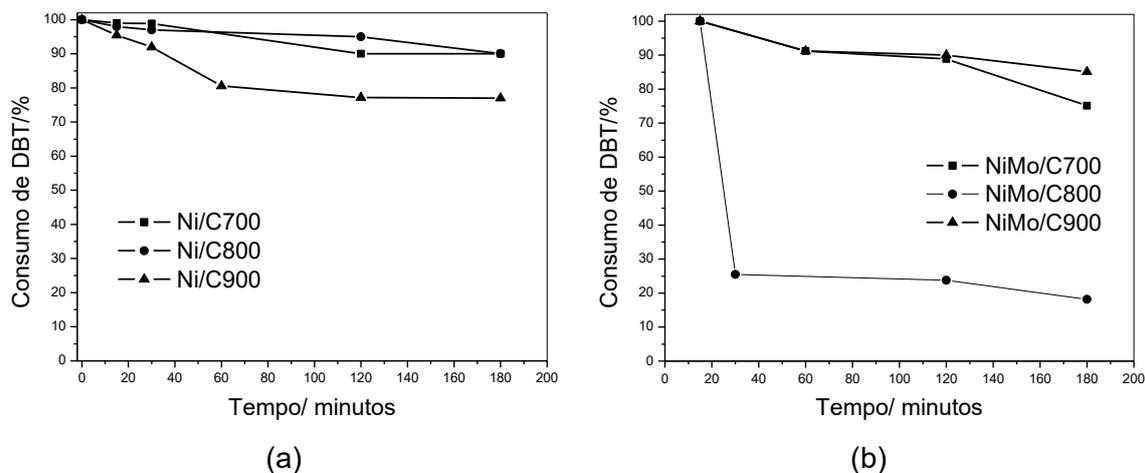


Figura 4.23. Consumo de DBT ao longo do tempo de reação na presença dos materiais (a) Ni/C e (b) NiMo/C.

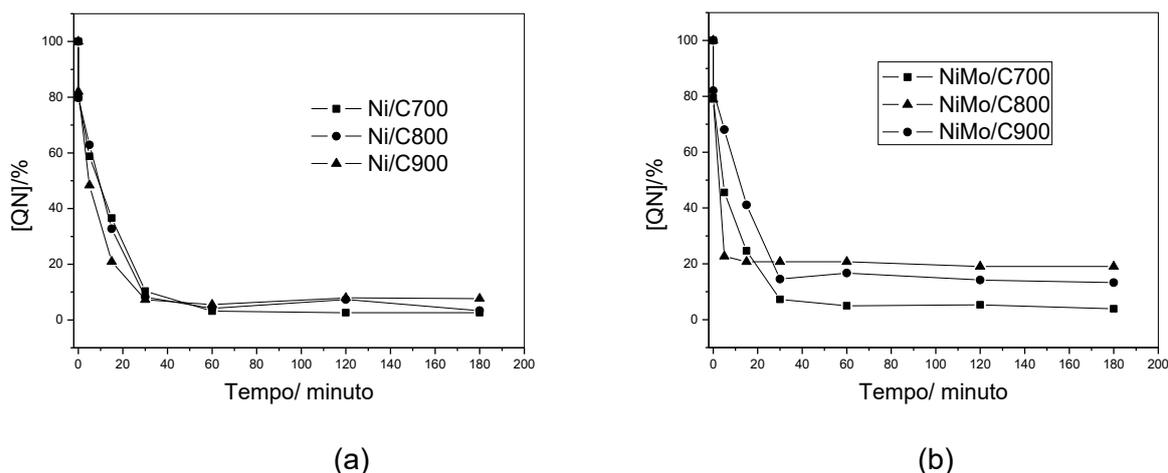
- 3 Para a série NiMo/C observa-se (Figura 4.23(b)) um consumo de 25%, 82% e  
 4 14,5% para os materiais NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900, respectivamente. Nota-  
 5 se um comportamento semelhante para os materiais a 700 e 900 °C, ao passo que  
 6 para o material a 800 °C a atividade catalítica é consideravelmente mais elevada.

- 7 Possivelmente a alta atividade catalítica do material FeMo/C800 está relacionada  
 8 ao efeito sinérgico do carbeto de molibdênio e a disposição de níquel metálico, fases  
 9 ativas para a reação e tal como o recobrimento com carbono. O recobrimento com  
 10 carbono aumenta a interação do catalisador com a fase orgânica, na qual o substrato  
 11 está contido.

## Reações de oxidação bifásica de compostos nitrogenados

- 12 Para realizar as reações de oxidação de compostos nitrogenados, utilizou-se  
 13 como molécula modelo a quinolina (QN). As reações foram realizadas utilizando-se  
 14 15,0 mg de material em um sistema bifásico contendo 4,00 mL de uma solução de QN  
 15 (30,0 mg L<sup>-1</sup>) em 4,00 µL de uma solução 1:1 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,27 mol L<sup>-1</sup>) e ácido fórmico  
 16 em 4,00 mL de água.

- 17 Através de um espectrômetro UV/visível as reações foram acompanhadas pela  
 18 diminuição da absorvância característica da quinolina. Através de uma curva de  
 19 calibração (Anexo A.2) a concentração da solução foi encontrada. O gráfico da  
 20 diminuição da concentração *versus* tempo está indicado na Figura 4.24.



**Figura 4.24.** Diminuição da concentração de quinolina (%) por tempo de reação catalisada pelos materiais Ni/C (a) e NiMo/C (b).

1 Observa-se que ambas a série de materiais Ni/C e NiMo/C são altamente  
 2 ativas. A diminuição de concentração de quinolina para a série Ni/C observada foi de  
 3 97, 96 e 92% para Ni/C700, Ni/C800 e Ni/C900, respectivamente. Nota-se um  
 4 comportamento semelhante para os materiais, porém observa-se a maior atividade  
 5 catalítica para o material a 700 °C, possivelmente relacionado ao maior ângulo de  
 6 contato desse material (53°) que confere ao material um maior caráter hidrofóbico, o  
 7 que favorece o contato do catalisador com a molécula de quinolina a ser oxidada, que  
 8 encontra-se na fase oleosa.

9 Já para a série de materiais NiMo/C, observa-se 96; 93 e 86% de remoção da  
 10 QN para os materiais NiMo/C700, NiMo/C800 e NiMo/C900, respectivamente.  
 11 Observa-se um ligeiro decréscimo da atividade catalítica com o aumento de temperatura  
 12 reacional, o que também é acompanhado de um decréscimo na quantidade de carbeto  
 13 de molibdênio em relação a níquel metálico, como mostrado na caracterização dos  
 14 materiais, o que possivelmente ocasiona uma diminuição na atividade catalítica dos  
 15 materiais uma vez que carbeto de molibdênio é bastante ativo cataliticamente. [78-80]

16 A oxidação catalítica da quinolina (íon tipo  $M+H^+$ , com  $m/z = 130, 129 + H^+$ ) foi  
 17 monitoriada por espectrometria de massa com ionização por electropulverização (ESI-  
 18 MS). As análises foram feitas de alíquotas após 3 h de reação de oxidação (Figura  
 19 4.25). Observa-se para todos os materiais (Ni/C) o aparecimento de dois íons com  $m/z$   
 20 de 167 e 198, onde o íon com massa de  $m/z$  198 está presente em maior quantidade e  
 21 que possivelmente corresponde à entrada de quatro grupos hidroxilas na estrutura da  
 22 quinolina (Figura 4.25(b)). Já o íon de massa 167 pode ser atribuído a hidroxilações do  
 23 anel seguida de ruptura do anel contendo o nitrogênio com possível eliminação na  
 24 forma de  $NO_x$  (Figura 4.25(b)).

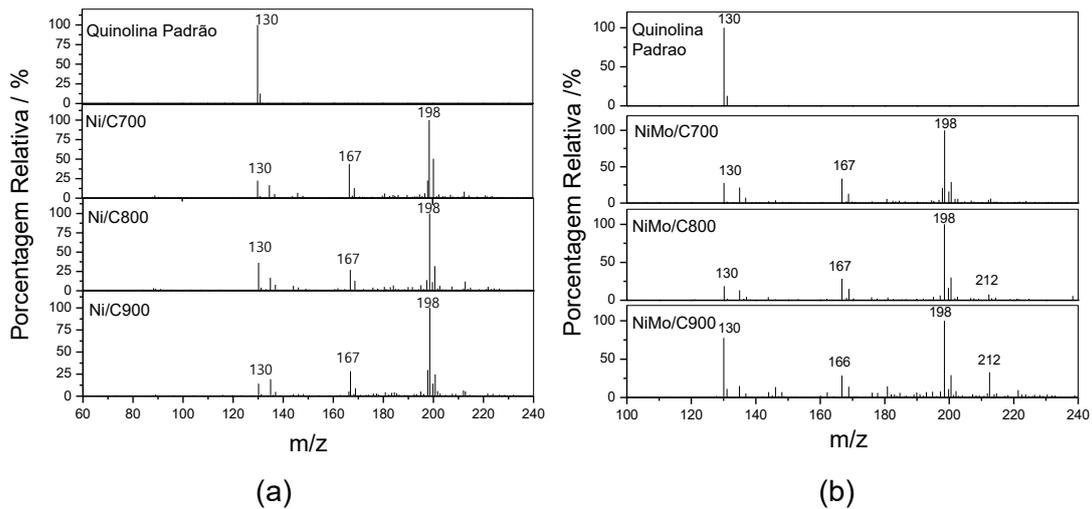


Figura 4.25. Espectros de massa de reações de oxidação de quinolina na presença de  $H_2O_2$ , após 3 h, na presença dos materiais Ni/C (a) e NiMo/C (b).

- 1 Analisando o espectro de massa para os materiais NiMo/C, pode-se verificar além
- 2 dos picos observados na reação de oxidação dos materiais Ni/C, há a formação de um
- 3 novo pico ( $m/z = 212$ ), devido a subseqüentes hidroxilações (Figura 4.25(b)). A Figura
- 4 4.26 mostra a tentativa de elaboração do mecanismo de oxidação baseado nos
- 5 espectros de ESI.

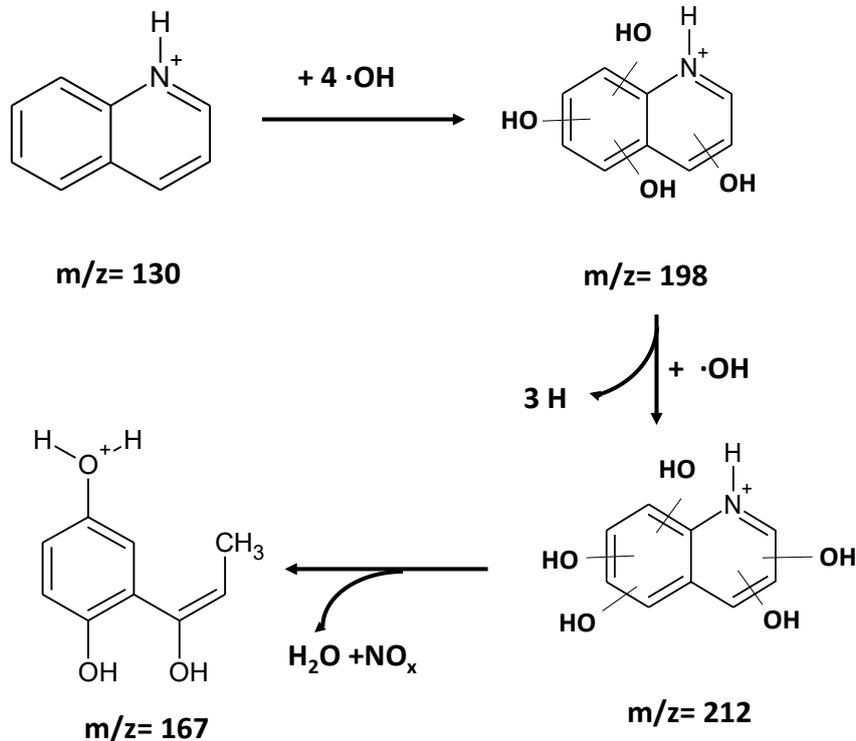


Figura 4.26. Tentativa de elaboração de mecanismo de oxidação de quinolina na presença dos materiais Ni/C e NiMo/C.

1 Além disso, uma comparação entre as intensidades do sinal da quinolina  
2 ( $m/z=130$ ), mostra que após três horas de reação, o processo foi eficiente para a  
3 remoção da quinolina, uma vez que os produtos de oxidação estão em maior  
4 quantidade relativa.

5 As reações de oxidação bifásica de compostos nitrogenados, na presença dos  
6 materiais Ni/C e NiMo/C mostraram-se bastante promissoras com altos valores de  
7 remoção de quinolina e formação de produtos mais oxidados.

## 4.4. Conclusões

1 Os resultados obtidos para a deposição de carbono sobre a superfície metálica  
2 dos materiais pelo método CVD se mostraram satisfatórios, uma vez que todos os  
3 materiais submetidos ao processo apresentaram quantidades significativas de  
4 carbono. Os materiais foram caracterizados por DRX, TG, MEV e Espectroscopia  
5 Raman, que confirmaram a presença de diferentes tipos de carbono nos materiais,  
6 especialmente através das análises Raman. A adição de Mo favoreceu a organização  
7 e deposição de carbono, sobretudo na forma de carbeto de molibdênio, o que ficou  
8 evidenciado tanto pelas técnicas, DRX, TG, MEV e Espectroscopia Raman, como  
9 pelos cálculos de porcentagem de carbono depositado realizados.

10 As reações de oxidação de AM apresentaram bons resultados especialmente  
11 para aqueles com adição de Mo. As reações de oxidação bifásica apresentaram  
12 resultados promissores tanto para remoção de DBT quanto para QN. As reações  
13 contendo molibdênio foram favorecidas pela presença de carbeto de molibdênio, além  
14 do maior caráter hidrofílico dos materiais, capazes de estabilizar duas fases distintas,  
15 Além da atividade catalítica nessas reações, os materiais Ni/C e NiMo/C são  
16 magnéticos, o que facilita a remoção do meio reacional, possibilitando assim serem  
17 reutilizados.

## 4.5. Referências Bibliográficas

1. **Deraz, N. M.**, Formation and Magnetic Properties of Metallic Nickel NanoParticles. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, 7, 4608 - 4616.
2. **Zhou, L. P., et al.**, Catalytic functions of Mo/Ni/MgO in the synthesis of thin carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (10), 4439-4447.
3. **Zheng, G. B., et al.**, Effect of Mo in Co-Mo/Mgo catalysts on the synthesis yield and structure of carbon nanotubes. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2009**, 117 (1365), 654-658.
4. **Inoue, S., et al.**, Synthesis of single-wall carbon nanotubes from alcohol using Fe/Co, Mo/Co, Rh/Pd catalysts. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 406 (1-3), 184-187.
5. **Hafner, J. H., et al.**, Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296 (1-2), 195-202.
6. **Yao, Z., et al.**, Structural stability and mutual transformations of molybdenum carbide, nitride and phosphide. *Materials Research Bulletin* **2011**, 46 (11), 1938-1941.
7. **Yan, Z., et al.**, Pt supported on Mo<sub>2</sub>C particles with synergistic effect and strong interaction force for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta* **2013**, 95 (0), 218-224.
8. **Ji, N., et al.**, Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (44), 8510-8513.
9. **Hu, F. P.; Shen, P. K.**, Ethanol oxidation on hexagonal tungsten carbide single nanocrystal-supported Pd electrocatalyst. *Journal of Power Sources* **2007**, 173 (2), 877-881.

## **Capítulo 5**

**Síntese, caracterização e aplicações de  
Compósitos Magnéticos baseados em argila  
bentonita e ferro recobertos com carbono**

## Resumo

1 Neste capítulo, materiais à base de bentonita e ferro (*BAF*) foram sintetizados e  
2 caracterizados por DRX, Espectroscopia Mössbauer, MEV e RTP, e testados para  
3 testes de adsorção de matéria orgânica e compostos sulfurados e nitrogenados.

4 O etanol foi utilizado como fonte de carbono no crescimento de material  
5 carbonáceo na superfície dos materiais *BAF* através do método CVD para a síntese de  
6 compósitos à base de bentonita e ferro recobertos com carbono (*BAF/C*). Os materiais  
7 foram caracterizados por DRX, Espectroscopia Mössbauer, análise térmica (TG), MEV  
8 e Espectroscopia Raman. Através das análises de DRX e Mössbauer mostraram que  
9 após o processo CVD fases reduzidas de ferro foram formadas com deposição  
10 máxima de carbono de 42% no material *BAF22/C*, determinada por CHN. Imagens de  
11 MEV e espectroscopia Raman identificaram os tipos de carbono depositados, bem  
12 como a relação  $I_G/I_D$ .

13 Estudou-se propriedades superficiais dos novos materiais recobertos com  
14 carbono, quanto à sua hidrofobicidade, a partir de medidas de ângulos de contato.  
15 Resultados mostraram que a argila inicial apresenta caráter hidrofílico, porém após o  
16 recobrimento com carbono os materiais apresentaram caráter hidrofóbico.

17 Os materiais foram testados como adsorventes para corantes têxteis e para  
18 compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo. Os testes de adsorção  
19 apresentaram resultados promissores para ambos os sistemas.

## 5.1 – Materiais à base de Bentonita/Ferro

1 Neste capítulo, a argila bentonita, foi impregnada com diferentes porcentagens  
2 de ferro e recoberta parcialmente com carbono. Os materiais foram testados como  
3 adsorventes magnéticos para compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo além  
4 de corantes catiônicos e aniônicos.

5 Parte dos resultados apresentados nesse capítulo foram publicados (*in press*)  
6 em 2013 na revista *Applied Clay Science*, intitulado “*Adsorption of sulfur and nitrogen*  
7 *compounds on hydrophobic bentonite*”.

### 5.1.1 – Síntese dos materiais BAF

8 Nesse trabalho utilizou-se a bentonita sódica ativada, onde todos os cátions  
9 interlamelares são trocados por sódio.

10 Com o objetivo de encontrar o melhor teor de ferro impregnado na bentonita  
11 para a formação de carbono em sua superfície, a bentonita sódica ativada (BA)  
12 inicialmente foi impregnada com diferentes teores de ferro, 15%, 30% e 50% em  
13 relação à bentonita. A uma solução aquosa contendo 500 mg de BA foi adicionado  
14 nitrato de ferro (III) nonaidratado  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  e a solução resultante foi aquecida,  
15 sob agitação constante, à aproximadamente  $60\text{ }^\circ\text{C}$  até completa evaporação da água.

16 Finalmente a bentonita sódica ativada (BA) impregnada com diferentes teores  
17 de ferro foi calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 3h, os materiais resultantes foram denominados  
18 segundo o teor de ferro experimental encontrado por absorção atômica, de BAF10,  
19 BAF15 e BAF22. A Figura 5.1 apresenta um esquema ilustrativo da síntese.

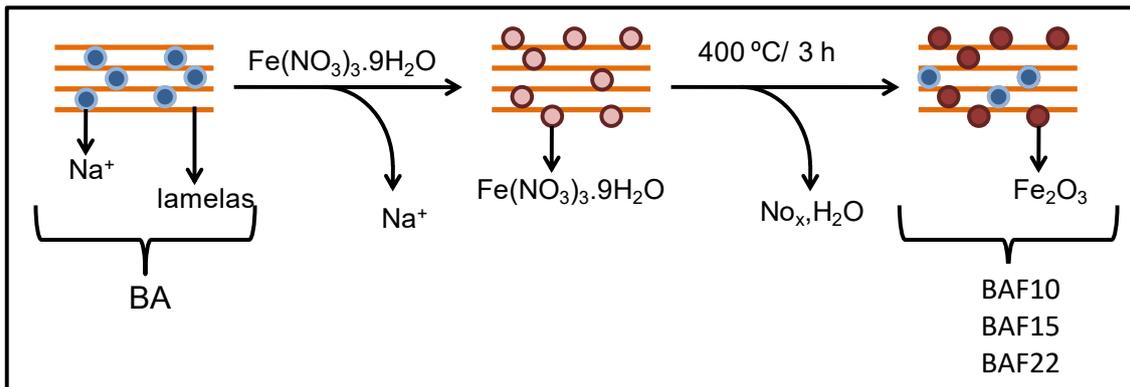


Figura 5.1. Esquema ilustrativo para a síntese de BAF10, BAF15 e BAF22.

20 Como descrito anteriormente a bentonita possui alta capacidade de troca  
21 iônica, logo acredita-se que alguns dos cátions  $\text{Na}^+$  interlamelares foram trocados por  
22 cátions  $\text{Fe}^{3+}$ .

## 5.1.2 – Caracterização dos materiais BAF

1 Os materiais a base de bentonita impregnados com ferro BAF10, BAF15 e  
2 BAF22 foram caracterizados por absorção atômica (AA), difração de Raios X (DRX),  
3 espectroscopia Mössbauer, Redução à Temperatura Programada (RTP), Análise  
4 Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### Absorção Atômica

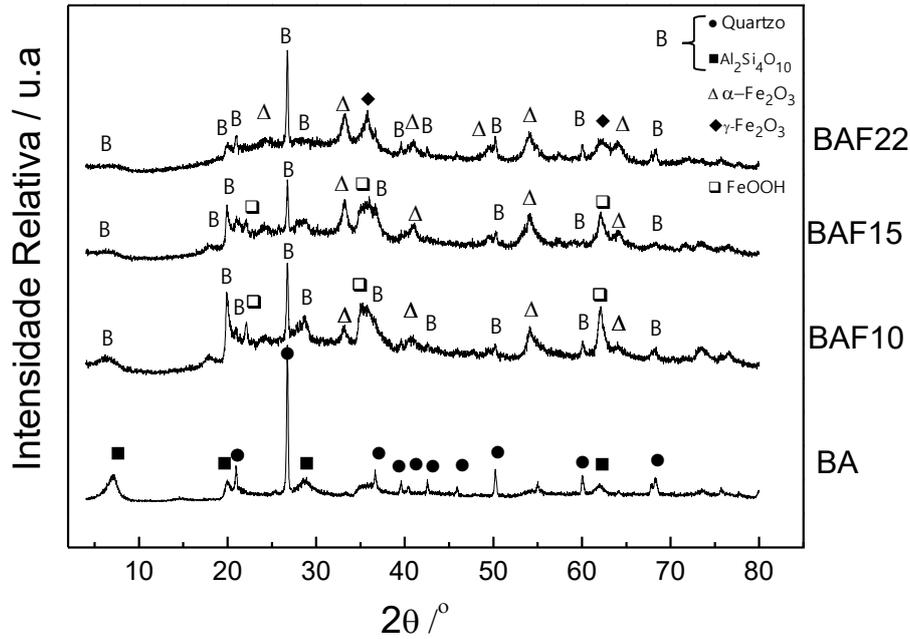
5 A absorção atômica (AA) da bentonita e dos materiais impregnados com ferro  
6 foi realizada com o intuito de quantificar a quantidade de ferro inicial contido nas  
7 amostras. Inicialmente uma amostra de bentonita ativada foi dosada e encontrou-se  
8 3,8 % de ferro em sua estrutura. Portanto, após os valores obtidos de AA para os  
9 materiais descontou-se os valores iniciais de quantidade de ferro já contida na  
10 bentonita de origem. A Tabela 5.1 indica os valores teóricos, valores experimentais,  
11 valores considerados de impregnação e o nome designado às amostras.

**Tabela 5.1.** Quantidade de ferro nos materiais, valor experimental (%) e valor total de impregnação (%).

Amostra	Valor Experimental total (%)	Valor Experimental de impregnação
BA	3,8	0
BAF10	13,9	10,0
BAF15	19,0	15,2
BAF22	26,2	22,4

### Difração de Raios X

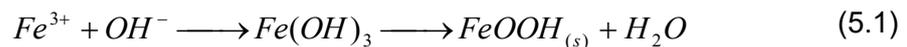
12 A Figura 5.2 mostra os padrões de raios X obtidos para a bentonita ativada e  
13 para os materiais formados após impregnação de Fe e calcinação a 400 °C por 3  
14 horas, BAF10, BAF15 e BAF22.



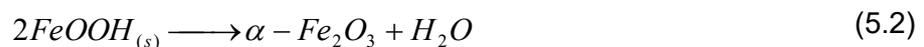
**Figura 5.2.** Padrão de difração de Raios X obtidos para a bentonita ativada e para os materiais BAF10, BAF15 e BAF22.

1           Através da técnica de DRX foi possível identificar na bentonita ativada (BA)  
 2 utilizada, a presença de picos característicos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ , PDF 3-427) e de  
 3 montmorolinita, silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado, de fórmula  
 4  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , identificado no difratograma como  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$   
 5 (PDF 25-21). Observou-se (Figura 5.2) que após a impregnação e calcinação com  
 6 ferro os picos característicos de quartzo e montmorilonita se mantêm, e na Figura 5.2  
 7 são identificados por B. Para os materiais BAF10 e BAF15, observa-se a presença de  
 8 goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), (PDF 1-401), e de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), (PDF 3-800). Já para o  
 9 material com 22 % de ferro a presença da fase hematita e a presença de maghemita  
 10 ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - PDF 24-81).

11           A goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) é uma fase de ferro do grupo dos oxi-hidróxido, que por  
 12 ser um dos óxidos de ferro mais estáveis termodinamicamente, ele é o resultado final  
 13 de muitas transformações entre os óxidos de ferro (Equação 5.1).[45]

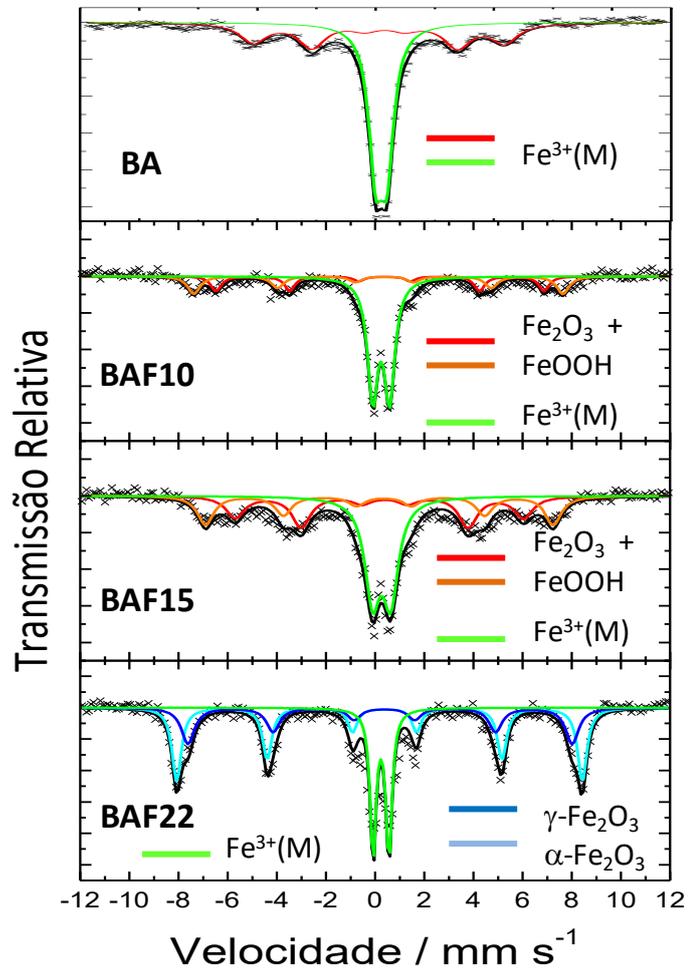


14           Com o aumento do teor de ferro nas amostras, a diminuição de goethita deve-se a  
 15 maior tendência de conversão da mesma à hematita (Equação 5.2)



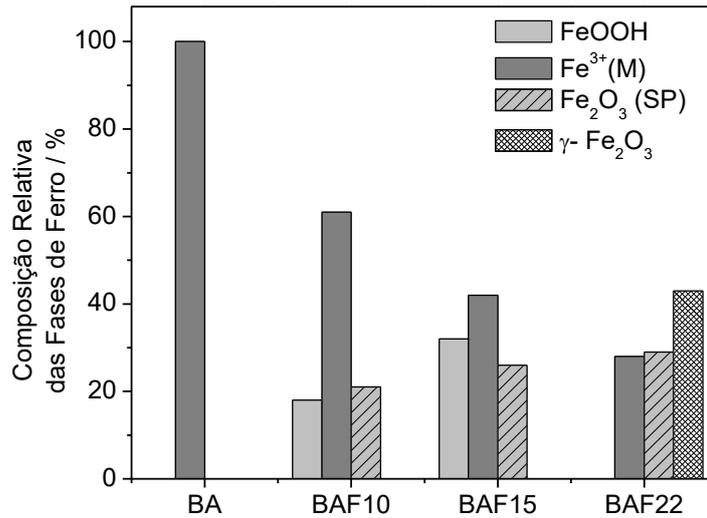
## Espectroscopia Mössbauer

- 1 Os espectros Mössbauer obtidos para os materiais BAF10, BAF15 e BAF22 são
- 2 apresentados na Figura 5.3 e os respectivos parâmetros hiperfinos estão mostrados
- 3 na Tabela 5.2.



**Figura 5.3.** Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para os materiais BA, BAF10, BAF15 e BAF22.

- 4 A Figura 5.4 mostra a distribuição das fases de ferro obtida por espectroscopia
- 5 Mössbauer para os materiais BAF10, BAF15 e BAF22.



**Figura 5.4.** Teores das fases de ferro para a bentonita e para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.

1 Observa-se a partir da Figura 5.4 que a bentonita, material de partida,  
 2 apresenta 100 % de área relativa, referente a uma fase de Fe<sup>3+</sup>, sendo consistente  
 3 com Fe<sup>3+</sup> em posições octaédricas, característico de montmorilonita [81], denominados  
 4 como Fe<sup>3+</sup>(M). Com o tratamento térmico após a adição de ferro, nos materiais BAF10  
 5 e BAF15, como já indicado na difração de raios X, nota-se no Mössbauer a presença  
 6 de goethita (FeOOH) e hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). E para o material com 22 % de ferro,  
 7 BAF22, observa-se a presença de hematita e maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

8 No espectro Mössbauer observa-se a presença de um sexteto, o que é  
 9 característico de maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), uma vez que em sua estrutura, o Fe<sup>3+</sup>  
 10 presente, ocupa dois diferentes sítios, tetraédrico e octaédrico, com os dois  
 11 parâmetros hiperfinos bastante similares. [45]

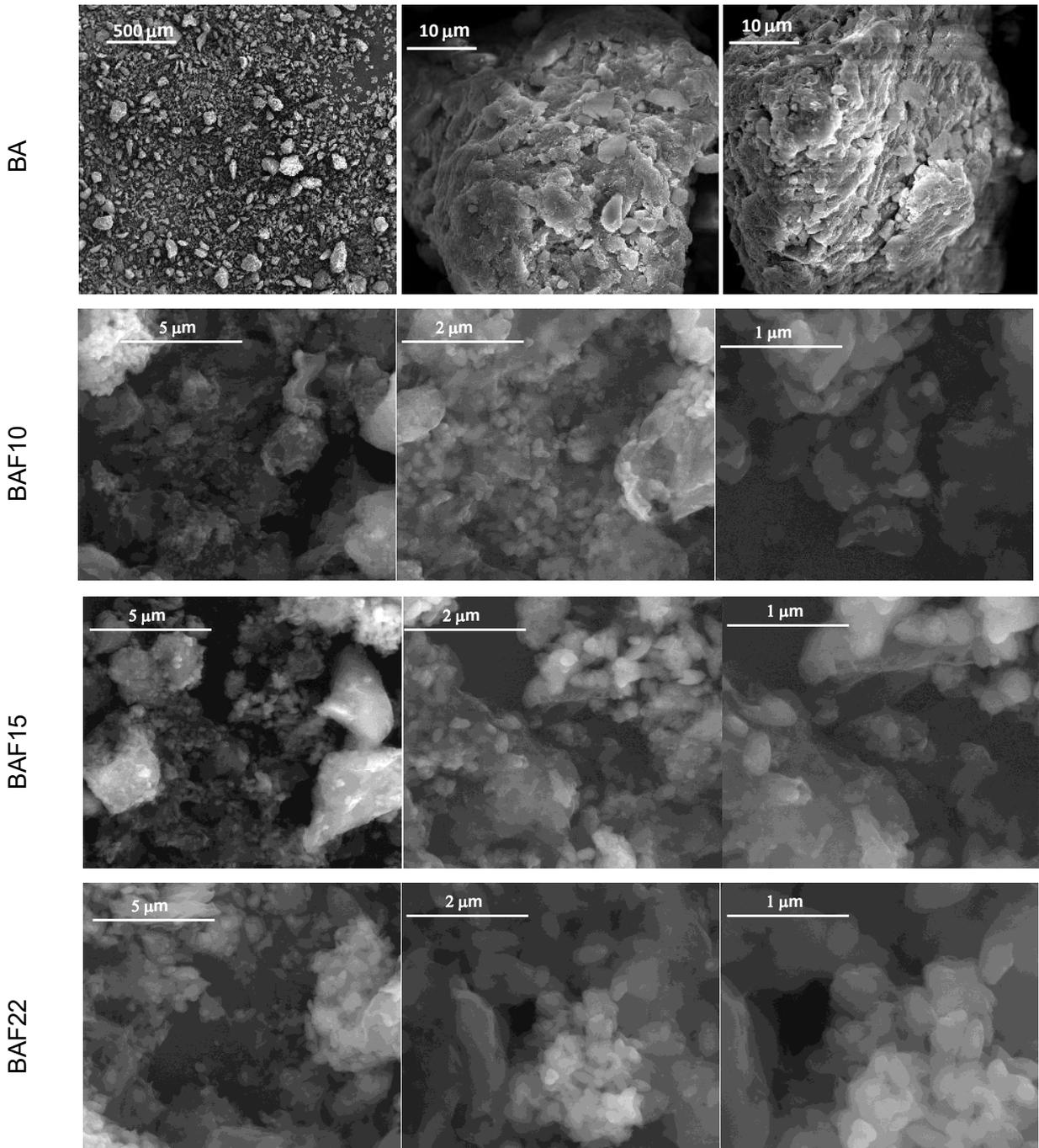
**Tabela 5.2.** Parâmetros hiperfinos determinados para a bentonita ativada e para os materiais BAF10, BAF15 e BAF22.

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} / \text{T}$	AR / %
BA	Fe <sup>3+</sup> (M)	0,36	0,26	32,7	43
	Fe <sup>3+</sup> (M)	0,33	0,48	-	57
BAF10	FeOOH (SP)	0,39	-0,18	41,3	18
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SP)	0,35	-0,24	46,3	21
	Fe <sup>3+</sup> (M)	0,34	0,72	-	61
BAF15	FeOOH (SP)	0,39	-0,21	36,3	32
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SP)	0,35	-0,18	43,8	26
	Fe <sup>3+</sup> (M)	0,34	0,68	-	42
BAF22	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39	-0,20	51,2	43
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SP)	0,35	-0,18	48,3	29
	Fe <sup>3+</sup> (M)	0,34	0,65	-	28

$\delta$  – deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe;  $\varepsilon$  – deslocamento quadrupolar;  $\Delta$  – desdobramento quadrupolar;  $B_{hf}$  – campo magnético hiperfino; AR – área subspectral relativa; (M) deslocamento característico de montmorilonita, (SP) superparamagnético.

## Microscopia Eletrônica de Varredura

- 1 A Figura 5.5 exibe as imagens obtidas para a bentonita ativada e para os
- 2 materiais BAF10, BAF15 e BAF22.



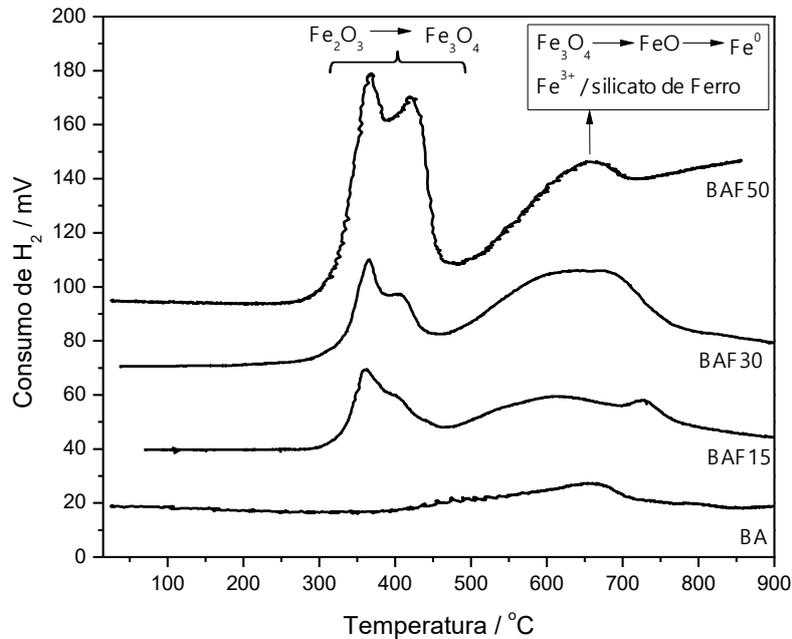
**Figura 5.5.** Imagens obtidas por MEV para a bentonita ativada (BA) e para os materiais BAF10, BAF15 e BAF22.

1 As imagens MEV mostram que a bentonita ativada exibe pequenos grãos, na  
2 ordem de 40  $\mu\text{m}$ , com superfícies porosas e irregulares. Já os materiais BAF10,  
3 BAF15 e BAF22 apresentam em suas imagens pontos mais claros, possivelmente  
4 atribuídos a fases de ferro.

### Redução à Temperatura Programada (RTP)

5 Nos experimentos de RTP, a amostra foi aquecida em fluxo de gás  $\text{H}_2$  (5 %)/ $\text{N}_2$ .  
6 Durante o aquecimento, fases mais oxidadas de ferro presentes nos materiais reagem  
7 com o gás  $\text{H}_2$  presente em um processo de redução. Os experimentos são  
8 acompanhados pelo consumo do gás redutor ( $\text{H}_2$ ) em função da temperatura.

9 Na realização deste procedimento experimental foram utilizados os materiais  
10 de partida bentonita (BA) e os materiais BAF10, BAF15 e BAF22. Os resultados  
11 obtidos para a análise RTP destes materiais estão mostrados na Figura 5.6.



**Figura 5.6** Curvas RTP obtidas para os materiais de partida bentonita e hematita e para os materiais BAF10, BAF15 e BAF22.

12 A curva RTP obtida para a bentonita pura apresenta um único pico com  
13 máximo em 650  $^{\circ}\text{C}$ , provavelmente associado à redução de espécies  $\text{Fe}^{+3}$   
14 interlamelares presentes na estrutura da bentonita.

15 Para os materiais *BAF* as curvas apresentam três picos. Os dois primeiros  
16 picos, ocorrendo entre 300  $^{\circ}\text{C}$  e 450  $^{\circ}\text{C}$  estão provavelmente associados à redução de  
17 espécies  $\text{Fe}^{+3}$ . Como mostrado no Mössbauer, os materiais BAF10 e BAF15  
18 apresentam goethita em sua estrutura que com o aumento da temperatura se

1 desidrata para formar hematita ou maghemita (Equação 5.3), estas podem reduzir  
2 dando origem magnetita, mais reativas (Equação 5.4). A presença desses dois picos  
3 separados pode estar associada a diferentes tipos de magnetita. O primeiro pico entre  
4 300 e 400 °C associado à hematita presente na superfície do material sendo mais  
5 facilmente reduzido. O segundo pico pode estar associado à redução de hematita  
6 presente entre lamelas da montmorilonita, portanto mais protegida, dificultando a sua  
7 redução.

8 O terceiro pico de redução, observado em altas temperaturas sinaliza a  
9 presença a presença de fases menos oxidadas de ferro, como magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e  
10 wustita ( $FeO$ ) que podem reduzir dando origem primeiramente à ferro metálico  
11 (Equações 5.5 e 5.6).



12 Pode-se observar que a área relativa dos eventos no RTP aumentam a medida  
13 que se aumenta a proporção de ferro impregnado nos materiais, como era de se  
14 esperar.

### 5.1.3 – Testes de adsorção para os materiais *BAF*

16 As propriedades de adsorção dos materiais *BAF* foram estudadas para os  
17 seguintes contaminantes:

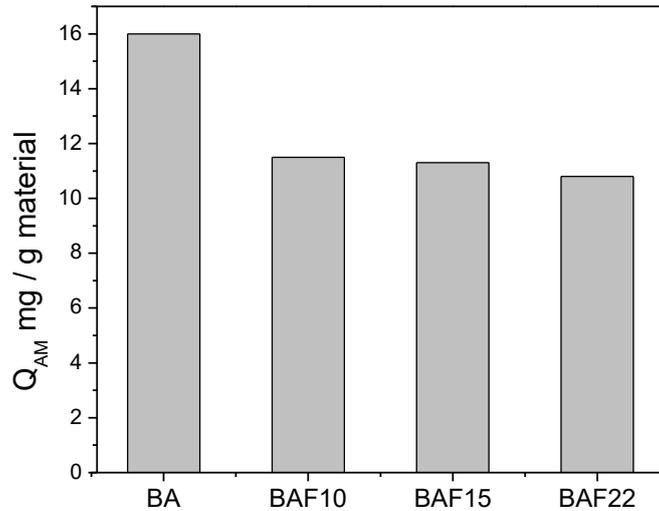
- 18 (i) Corantes têxteis, utilizando como moléculas-modelo os corantes, azul  
19 de metileno (catiônico) e índigo carmim (aniônico);
- 20 (ii) Moléculas sulfuradas e nitrogenadas, utilizando como moléculas modelo  
21 de contaminantes de combustíveis líquidos derivados do petróleo,  
22 dibenzotiofeno e quinolina, respectivamente.

#### Adsorção de Azul Metileno e Índigo Carmim

23 Os materiais sintetizados e caracterizados *BAF* foram testados na adsorção de  
24 espécies catiônicas e aniônicas.

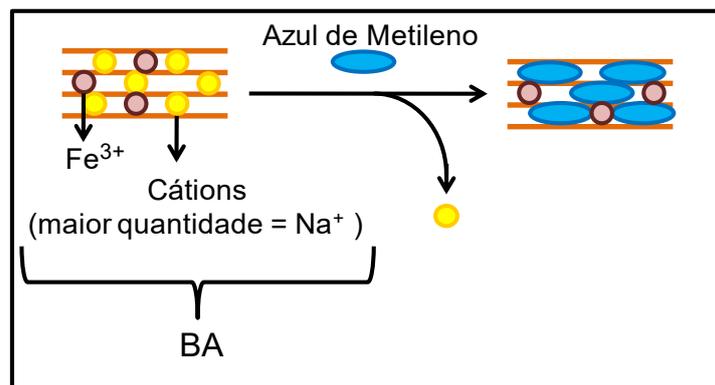
25 Os corantes azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) foram usados como  
26 moléculas modelos catiônica e aniônica, respectivamente. A Figura 5.8 mostra a

1 quantidade em mg de AM adsorvida por grama de material (bentonita ativada e para a  
2 série de materiais *BAF*).



**Figura 5.7.** Adsorção de azul de metileno observada para a bentonita ativada pura e para a série de materiais *BAF*.

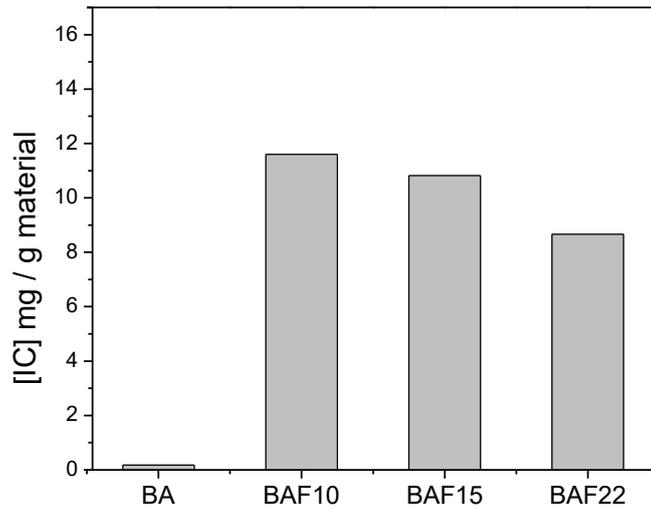
3 A bentonita ativada por possuir cátions trocáveis entre suas lamelas  
4 possibilitam a adsorção da espécie catiônica azul de metileno, através da troca de  
5 íons. Pode-se ser sugerido que o  $Fe^{3+}$  tenha maior interação com os grupos presentes  
6 na bentonita o que dificulta sua saída, em uma possível troca catiônica do  $Fe^{3+}$  pelo  
7 AM o que explica uma diminuição da adsorção quando é adicionado ferro nos  
8 materiais. A Figura 5.8 mostra um esquema de troca iônica entre a bentonita e o azul de  
9 metileno, onde a BA rica em  $Na^+$  possibilita que estes sejam trocados por moléculas de AM  
10 carregadas positivamente. O  $Fe^{3+}$  com maior interação com a estrutura da argila é trocado  
11 em menor quantidade.



**Figura 5.8.** Esquema ilustrativo da troca iônica entre os cátions interlamelares da bentonita e a espécie catiônica azul de metileno.

12 O corante índigo carmim (corante na forma aniônica), também foi utilizado nos  
13 processos de adsorção (Figura 5.9).

1           Pode-se observar que o corante IC é fracamente adsorvido pela bentonita  
2 ativada uma vez que o corante é aniônico e não é capaz de realizar troca entre  
3 cátions.



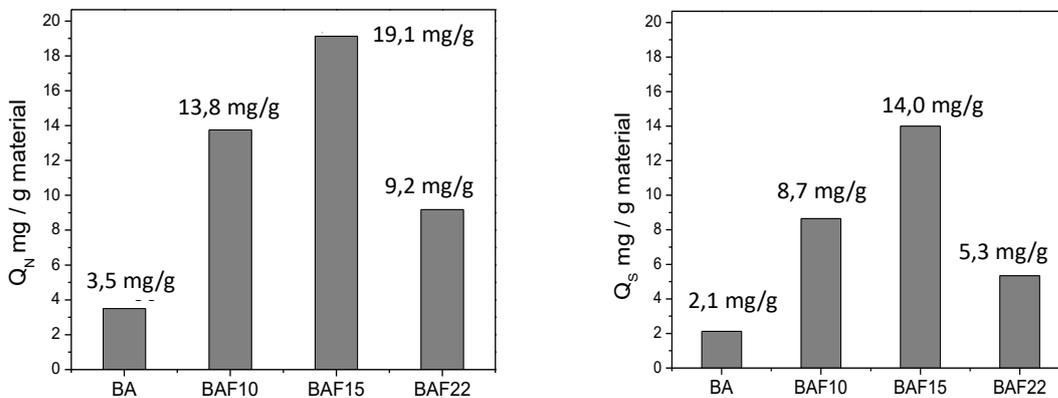
**Figura 5.9.** Adsorção de índigo carmim observada para a bentonita ativada e para a série de materiais *BAF*.

4           Através da Figura 5.9 pode-se observar que a adição de ferro à bentonita  
5 favoreceu a adsorção do corante aniônico. Porém nota-se que ao aumentar o teor de  
6 ferro nas amostras há um pequeno decréscimo na capacidade de adsorção,  
7 mostrando o mesmo comportamento para o corante catiônico AM.

### Adsorção de compostos Nitrogenados e Sulfurados

8           Os materiais *BAF* também foram testados como adsorventes para moléculas  
9 nitrogenadas e sulfuradas, utilizando como modelo as moléculas de quinolina e  
10 dibenzotiofeno, respectivamente.

11           A Figura 5.10 mostra a capacidade máxima de adsorção para a bentonita e  
12 para os materiais impregnados com ferro (*BAF*).



(a)

(b)

**Figura 5.10.** Adsorção de quinolina (a) e dibenzotiofeno (b) observada para os materiais produzidos a partir de bentonita.

Através da Figura 5.10 pode-se observar que a bentonita ativada apresenta baixa capacidade de adsorção para compostos nitrogenados ( $3,5 \text{ mg g}^{-1}$ ) e sulfurados ( $2,12 \text{ mg g}^{-1}$ ), o que possivelmente está relacionado à pequena interação entre a argila e a molécula nitrogenada e sulfurada, uma vez que em suas lamelas há a presença de cátions, que exerce maior interação com a argila.

Estudos de adsorção de compostos nitrogenados em montmorilonitas, utilizando soluções aquosas de quinolina, mostram que a adsorção desses compostos em argilas dessa natureza estão diretamente ligada ao pH da solução, uma vez que a adsorção pode ocorrer por troca iônica dos cátions interlamelares (preferencialmente) e ou interações eletrostáticas entre o composto adsorvido e a argila.[82-84] Pela presença de grupos siloxanos, a interação eletrostática da bentonita ocorre com cargas negativas e grupos eletronicamente deslocalizados,[84] o que justifica a adsorção, mesmo que pequena para os compostos sulfurados e nitrogenados. No entanto, observa-se uma maior adsorção para a quinolina em relação ao dibenzotiofeno, o que deve estar relacionado pelo tamanho da molécula de quinolina que possivelmente causa um menor efeito estérico.

Após a impregnação com ferro, verifica-se que os materiais BAF10, BAF15 e BAF22 apresentam maior capacidade de adsorção para os compostos, onde a maior adsorção ocorre para o material a 15%, com capacidade máxima de adsorção de  $19,1 \text{ mg g}^{-1}$  para a quinolina e  $14,0 \text{ mg g}^{-1}$  para o dibenzotiofeno, seguido do material a 10 % que apresenta capacidade de  $13,8$  e  $8,7 \text{ mg g}^{-1}$  respectivamente para quinolina e dibenzotiofeno. No entanto o material a 22 % apresenta menor capacidade para a adsorção, de apenas  $9,2 \text{ mg g}^{-1}$  e  $5,3 \text{ mg g}^{-1}$ . Possivelmente a maior capacidade de adsorção para os materiais BAF10 e BAF15 está relacionada com as fases de ferro presente nos materiais. Além do mais, vários trabalhos na literatura mostram que a goethita mostra maior capacidade de adsorção, uma vez que em sua estrutura podem ser distinguidos três tipos de grupo OH de superfície, conforme sua coordenação com um, dois ou três átomos de ferro. [85] Devido a essa diferenciação de hidroxilas a forma e as fases da goethita são importantes na criação de cargas em superfícies. [86].

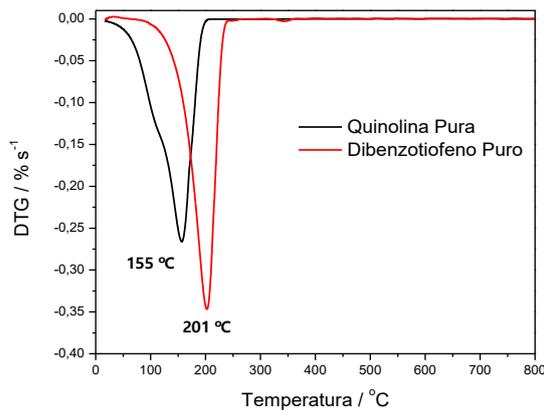
Para um melhor entendimento do mecanismo de adsorção nos materiais, estudou-se a dessorção de quinolina e dibenzotiofeno nos materiais a partir da análise termogravimétrica (DTG) em atmosfera inerte (gás  $\text{N}_2$ )

1 Após 24 horas em contato com a solução inicial nitrogenada e sulfurada, os  
2 materiais foram filtrados e secados em temperatura ambiente e submetidos a análise  
3 TG. Quando a análise termogravimétrica é feita com os compostos sulfurados e  
4 nitrogenados, observa-se que o máximo da perda de quinolina ocorre em 155 °C e  
5 201 °C para o dibenzotiofeno (Figura 5.9(a)).

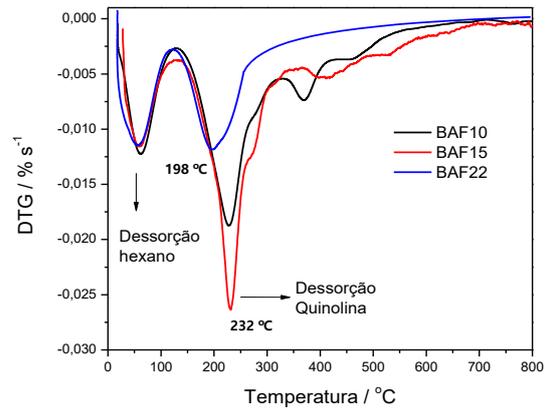
6 Verificou-se através das análises qualitativas das curvas DTG, medida em  
7 porcentagem por segundo, que os materiais seguem a mesma capacidade relativa de  
8 adsorção observada pelo CG tanto para quinolina quanto para o dibenzotiofeno e que  
9 inicialmente, por volta de 60 °C, há a perda de solvente residual nos materiais.

10 Para a dessorção da quinolina verifica-se através da Figura 5.9(b) que no  
11 material BAF22 a dessorção de quinolina ocorre em 198 °C, e em aproximadamente  
12 232 °C para os materiais BAF10 e BAF15.

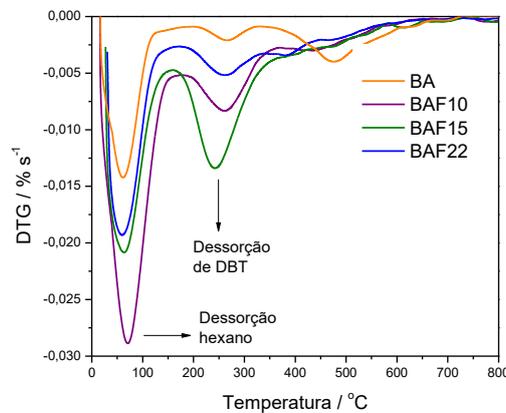
13 Já para o dibenzotiofeno, através da Figura 5.11, a bentonita pura dessorve o  
14 DBT em menor quantidade e em temperatura de 264 °C, a mesma observada para os  
15 materiais BAF10 e BAF22, que apresentam menor capacidade de adsorção em  
16 relação ao material BAF15, que dessorve DBT a aproximadamente 232 °C.



(a)



(b)



(c)

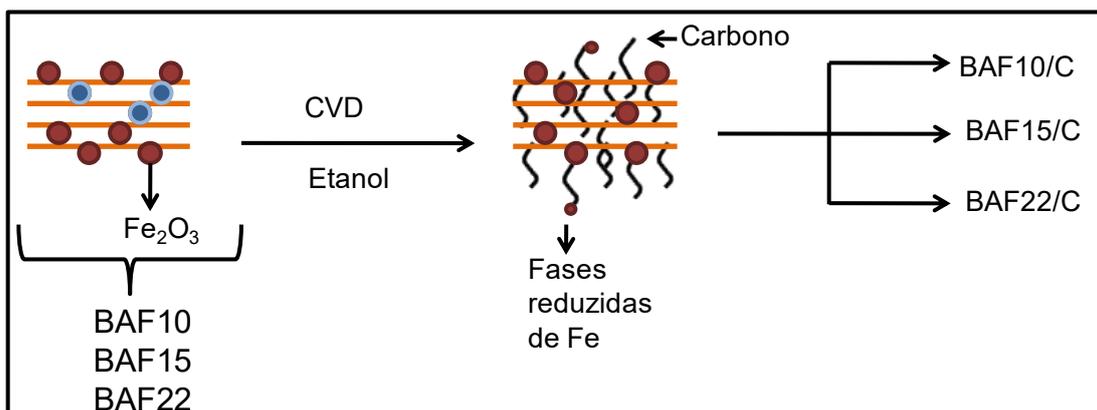
**Figura 5.11.** Curvas DTG (em N<sub>2</sub>) obtidas para (a) quinolina e dibenzotiofeno e para os materiais BAF após adsorção de (b) QN e (c) DBT.

1 Para os materiais BAF10 e BAF15 a ideia de que a presença de goethita  
2 nesses materiais aumenta a interação entre o material e os compostos sulfurados e  
3 nitrogenados são ressaltados pela maior temperatura de dessorção nesses materiais  
4 em relação aos compostos puros. Já para o material BAF22, apesar de apresentar  
5 menor capacidade de adsorção, porém maior que a bentonita ativada pura, nota-se  
6 uma maior temperatura de dessorção, o que possivelmente também deve estar  
7 relacionado com as fases de ferro presente (goethita, como indicado por Mössbauer)  
8 que podem aumentar a interação entre o material e a quinolina.

## 5.2 – Materiais à base de Bentonita/Ferro e Carbono

9 Os materiais impregnados com ferro foram usados na preparação de  
10 compósitos com carbono pelo processo CVD, utilizando o etanol como fonte de  
11 carbono.

12 Para a preparação dos materiais 200 mg dos materiais formados BAF10,  
13 BAF15 e BAF22 foram reagidos com etanol em um processo CVD a 600°C. As  
14 amostras foram aquecidas até a temperatura desejada com uma taxa de aquecimento  
15 de 10 °C min<sup>-1</sup> e permanecendo a esta temperatura por uma hora, como indicado na  
16 Figura 5.12. Após o processo CVD os materiais foram denominados BAF/C, devido ao  
17 depósito de carbono sob os materiais de partida BAF.



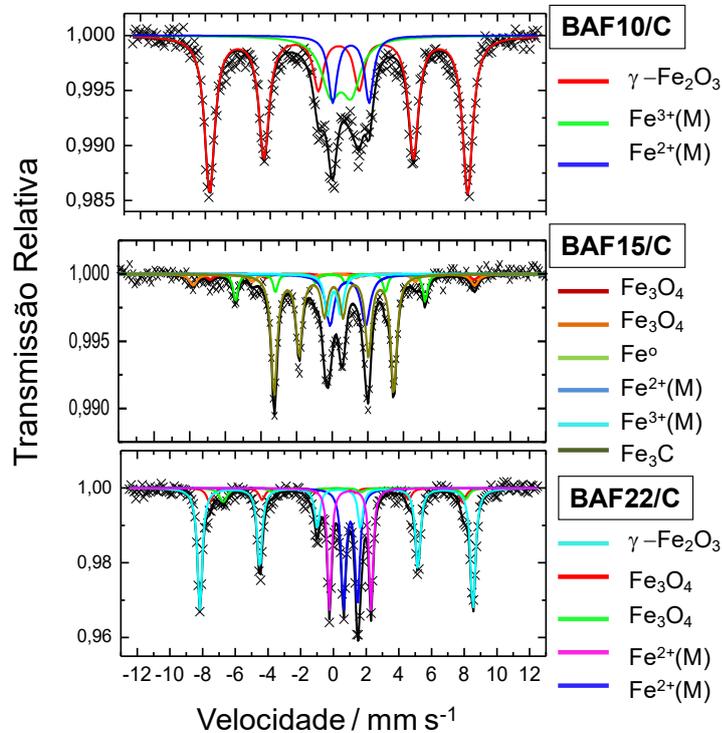
**Figura 5.12.** Esquema ilustrativo da deposição de carbono nos materiais pelo método CVD.

### 5.2.1 – Caracterização dos materiais BAF/C

18 Os materiais após CVD, BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C foram caracterizados  
19 por espectroscopia Mössbauer, difração de Raios X (DRX), Análise Térmica e  
20 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

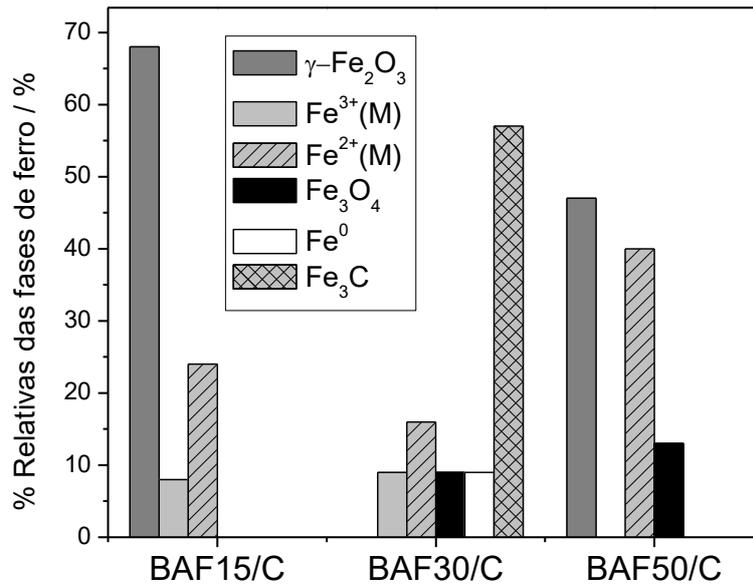
## Espectroscopia Mössbauer

- 1 Os espectros Mössbauer obtidos para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C
- 2 são apresentados na Figura 5.13 e os respectivos parâmetros hiperfinos estão
- 3 mostrados na Tabela 5.3.



**Figura 5.13.** Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.

- 4 A Figura 5.14 mostra as distribuições das fases de ferro obtidas por
- 5 espectroscopia Mössbauer para os materiais BAF/C obtidos em diferentes
- 6 temperaturas após CVD com etanol.



**Figura 5.14.** Teores das fases de ferro para as amostras BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C50.

1 Após a reação com etanol a 600 °C as fases de ferro presente no material de  
2 partida (BAF10, BAF15 e BAF22) são reduzidas, formando diferentes fases de ferro.  
3 No material BAF10/C, há a presença de um sexteto (área subspectral de 68%), o que  
4 é característico de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), uma vez que em sua estrutura, o  $\text{Fe}^{3+}$   
5 presente, ocupa dois diferentes sítios, tetraédrico e octaédrico, com os parâmetros  
6 hiperfinos bastante similares. [45] Há a presença também de fases de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com  
7 área relativa de 24 e 8%, respectivamente, e com parâmetros hiperfinos  
8 característicos de ferro em aluminossilicatos. [81]

9 No material BAF15/C observa-se 30% de fases  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , característicos de  
10 montmorilonitas, como no material a 10%, com área relativa de 16 e 09%,  
11 respectivamente. Na amostra BAF15/C há a presença da fase magnetita que é  
12 confirmada pela presença de sextetos atribuídos aos sítios octaédrico e tetraédrico da  
13 magnetita com 3 e 6% de área relativa, respectivamente. Nota-se também a presença  
14 de uma pequena quantidade de ferro metálico, ( $\text{Fe}^0$ ), com área relativa de 9%.  
15 Observa-se também um sexteto referente à carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), com área relativa  
16 de 57%.

17 Para o material a BAF22/C observa-se a presença de um sexteto de 47% de  
18 área relativa referente a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), e ainda 3% de magnetita, além de 40%  
19 de  $\text{Fe}^{2+}$  característico de montmorilonita, como nos demais materiais.

20 Estes resultados confirmam a reação das fases de ferro na superfície da  
21 bentonita com o etanol, levando a formação de fases mais reduzidas de ferro. A  
22 Tabela 5.4 mostra os parâmetros hiperfinos das fases e ferro presente em todos os  
23 materiais.

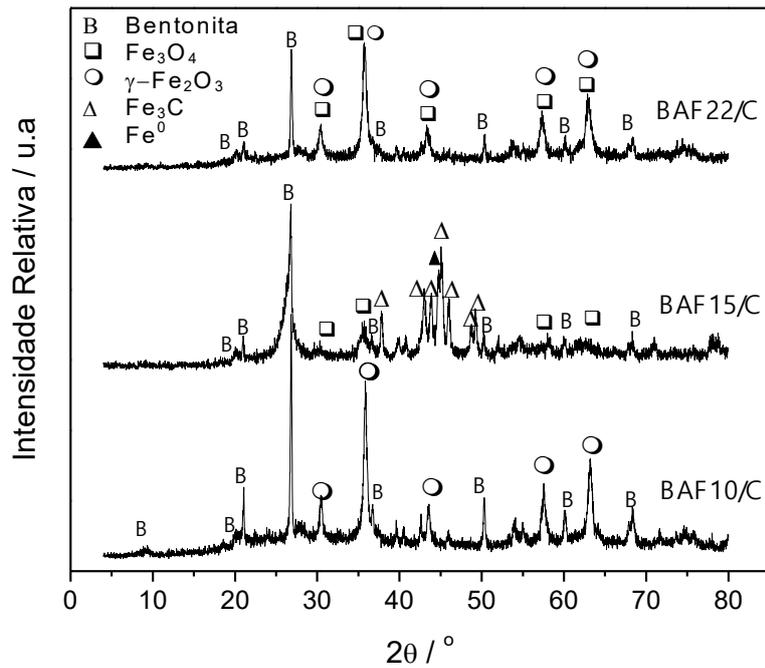
**Tabela 5. 3.** Parâmetros hiperfinos determinados para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} / \text{T}$	AR / %
BAF10/C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,32	-0,07	49,3	68
	$\text{Fe}^{3+} (\text{M})$	0,36	0,83	-	8
	$\text{Fe}^{2+} (\text{M})$	0,94	2,14	-	24
BAF15/C	$[\text{Fe}_3\text{O}_4]$	0,20	0,01	49,3	3
	$\{\text{Fe}_3\text{O}_4\}$	0,66	0,01	46,1	6
	$\text{Fe}^0$	0,00	0,00	33,0	9
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,08	0,01	20,70	55
	$\text{Fe}^{3+} (\text{M})$	0,30	0,75	-	9
	$\text{Fe}^{2+} (\text{M})$	0,97	2,03	-	16
BAF22/C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,35	-0,12	51,7	47
	$[\text{Fe}_3\text{O}_4]$	0,32	-0,04	48,0	7
	$\{\text{Fe}_3\text{O}_4\}$	0,65	0,00	45,5	6
	$\text{Fe}^{2+} (\text{M})$	1,12	0,86	-	21
	$\text{Fe}^{2+} (\text{M})$	1,13	2,54	-	19

$\delta$  – deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\varepsilon$  – deslocamento quadrupolar;  $\Delta$  – desdobramento quadrupolar;  $B_{hf}$  – campo magnético hiperfino; AR – área subspectral relativa; [ ] – sítio tetraédrico; { } – sítio octaédrico; (M) deslocamento característico de montmorilonita.

## Difração de Raios X

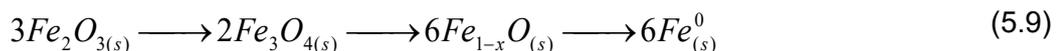
- 1 A Figura 5.15 mostra os padrões de raios X obtidos para os materiais formados
- 2 após reação CVD dos materiais BAF10, BAF15 e BAF22 com etanol à temperatura de
- 3 600 °C por 1h. Os materiais foram denominados BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C,
- 4 respectivamente.



**Figura 5.15.** Padrão de difração de Raios X obtidos para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.

1 Observa-se na Figura 5.15, que em todos os materiais apresentam picos  
 2 característicos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e montmorilonita relativos aos principais  
 3 componentes da bentonita, denominados na Figura 5.15 como, B. Para o material  
 4 BAF10/C, nota-se que após a reação do material BAF10 com etanol, o ferro contido  
 5 inicialmente na forma de hematita e goethita, é convertido em maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),  
 6 fase de ferro isoestrutural com a magnetita como indicado pela Equação 5.7 e 5.8.

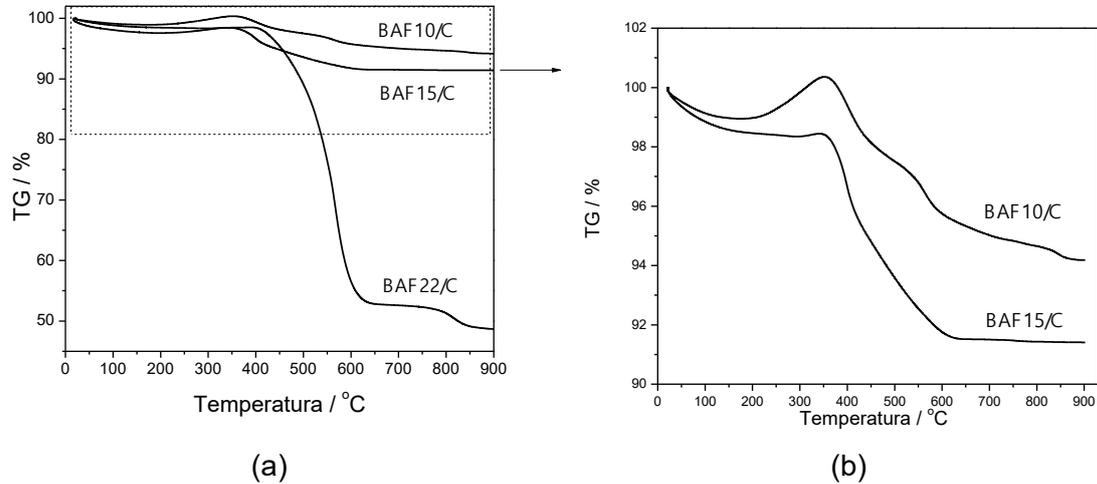
7 Ao aumentar o teor de ferro impregnado na bentonita para 15% há maior  
 8 facilidade de redução das fases de ferro, tendo presente a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e ainda a  
 9 formação de ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), e carbeto de ferro, ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). A formação de carbeto de  
 10 ferro é dada de acordo com as Equações 5.9 e 5.10 mostradas abaixo. Já para o  
 11 material, BAF22/C é possível observar apenas a presença das fases magnetita  
 12 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) além das fases características da bentonita.



13 Todos esses resultados de DRX corroboram os resultados de Mössbauer  
 14 discutidos anteriormente.

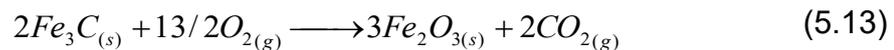
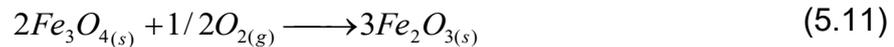
## Análise Térmica

- 1 As curvas TG obtidas para a bentonita e para os materiais BAF10/C, BAF15/C  
2 e BAF22/C são mostradas na Figura 5.16.



**Figura 5.16.** (a) Curvas TG (em ar) obtidas para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C e aproximação das curvas TG para os materiais BAF10/C e BAF15/C.

- 3 As curvas TG para os materiais *BAF/C* apresentam um ganho de massa entre  
4 200-350 °C que possivelmente pode estar relacionado com a oxidação de fases  
5 reduzidas de ferro como  $Fe_3O_4$ ,  $Fe^0$  e  $Fe_3C$  (Equações 5.11 a 5.15). Após 350 °C há  
6 perda de massa para todos os materiais, próximo a 400 °C, provavelmente  
7 relacionado à oxidação de carbono (Equações 5.8 e 5.9).



## Análise Elementar

- 8 A Análise elementar (CHN) foi feita afim de quantificar a quantidade de carbono  
9 depositada nos materiais. A Tabela 5.4 resume as informações obtidas através da  
10 Análise Elementar.

Tabela 5. 4. Análise elementar para os materiais BAF10/C, BAF15/C E BAF22/C.

Amostra	C (%)
BAF10/C	3,0
BAF15/C	40,0
BAF22/C	42,3

- 1 Observa-se que o aumento do teor de ferro nos materiais acarreta, como era
- 2 de se esperar, um aumento na quantidade de carbono depositado na superfície dos
- 3 materiais.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

- 4 A Figura 5.17 exibe as imagens obtidas para a bentonita ativada e para os
- 5 materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C, obtidos após CVD com etanol a 600 °C.

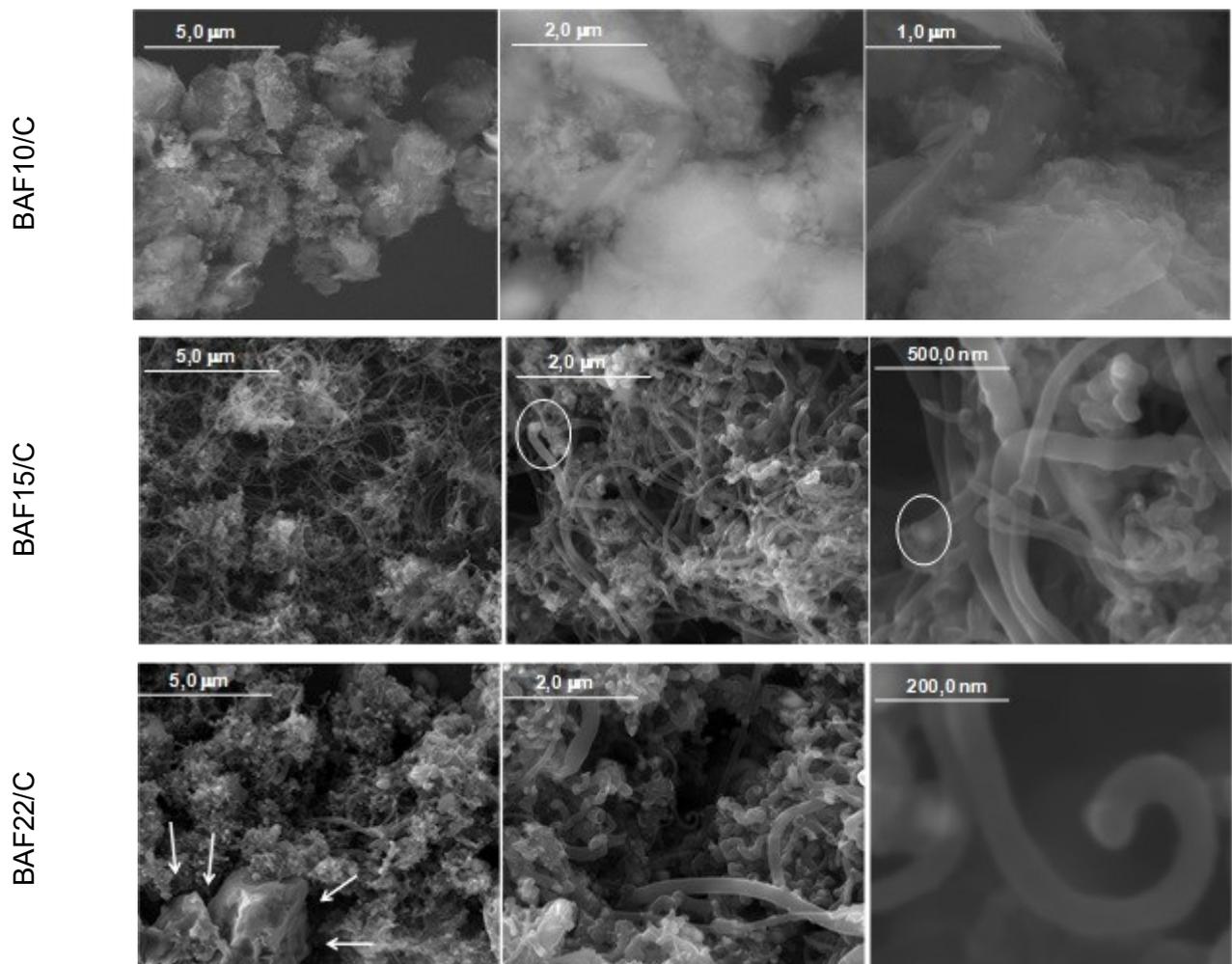


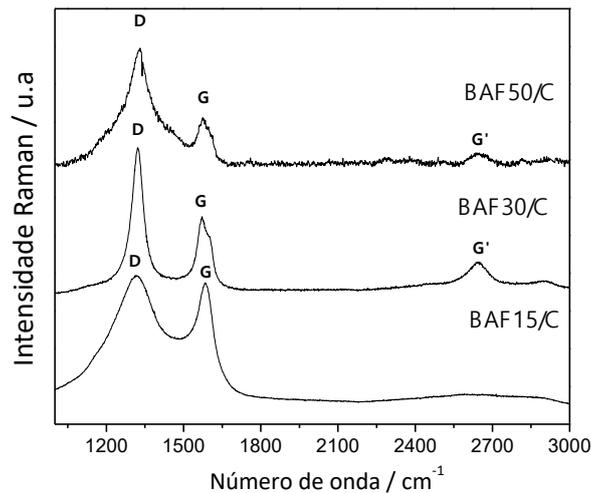
Figura 5.17. Imagens obtidas por MEV para os materiais BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.

1 As imagens MEV para o material BAF10/C apresenta uma fina camada  
2 provavelmente de material carbonáceo recobrindo quase todo o material. No caso do  
3 material BAF15/C nota-se a presença de uma grande quantidade de filamentos,  
4 sugerindo a formação de nanofibras de carbono e observa-se a formação de metal  
5 encapsulado na ponta dos filamentos, como indicado pelos círculos brancos na figura.

6 Já para o material BAF22/C (Figura 5.17) nota-se a formação de uma camada  
7 fina (indicadas pelas setas brancas na figura) provavelmente também formado de  
8 material carbonáceo, ainda para o mesmo material observa-se a formação de  
9 filamentos de aproximadamente 50 a 100 nm de diâmetro.

### Espectroscopia Raman

10 Para uma possível confirmação da presença de carbono e melhor  
11 caracterização dos tipos de carbono depositado nos materiais, espectros Raman  
12 foram obtidos. A Figura 5.18 indica espectros Raman para os materiais. Os espectros  
13 Raman foram obtidos no laser 514,5 nm



**Figura 5.18.** Espectros Raman obtidos para as amostras BAF10/C, BAF15/C e BAF22/C.

14 Os espectros Raman dos materiais *BAF/C* apresentam sinais característicos de  
15 banda D e banda G em  $1330\text{ cm}^{-1}$  e em  $1570\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estes modos  
16 vibracionais referem-se com o estiramento C-C tangencial de material grafitizado e  
17 com a vibração de material de C desordenado (amorfo), respectivamente. [55] A  
18 presença de um ombro na banda G (Figura 5.18) para os materiais BAF15/C e  
19 BAF22/C pode estar associada à nanotubos de poucas paredes, ou seja, paredes  
20 simples ou duplas.[56] Também para os mesmos materiais é possível notar a  
21 presença da banda localizada em  $2640\text{ cm}^{-1}$  relativa a banda G', banda de segunda

1 ordem naturalmente presente em carbonos monocristalinos e considerada segunda  
2 ordem da banda D.[87]

3 Com o intuito de relacionar as quantidades de carbonos amorfos e carbonos  
4 grafiticos nas amostras, as razões  $I_G/I_D$  foram calculadas para os materiais BAF10/C,  
5 BAF15/C e BAF22/C, o valor encontrado foi de 0,95; 0,52 e 0,40 respectivamente.  
6 Quanto maior for o valor da razão  $I_G/I_D$ , menor a quantidade de carbono amorfo ou  
7 defeituoso formado. Logo se pode inferir que a quantidade de carbonos grafiticos nas  
8 amostras são inferiores à quantidade de carbonos amorfos e que mesmo o material  
9 BAF10/C apresentando menor deposição de carbono, apresenta carbonos mais  
10 organizados em sua estrutura em relação aos demais.

### Medidas de área específica

11 A Figura 5.19 apresenta os valores de área específica dos materiais BAF/C e para  
12 a bentonita ativada, determinados segundo o método BET.

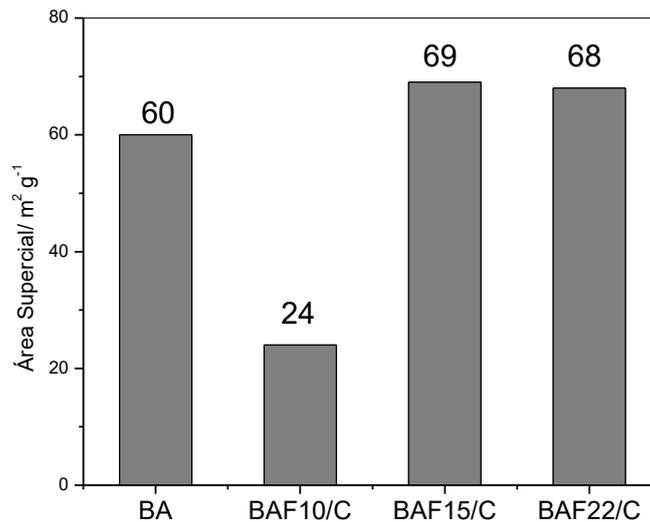


Figura 5.19. Área específica, BET, para a bentonita ativada e para os materiais BAF/C.

13 A bentonita ativada apresenta área específica de  $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , esperava-se que  
14 ao ser impregnada com diferentes teores de ferro e submetida ao processo CVD, para  
15 formação de carbono em sua superfície, os novos materiais apresentassem maior  
16 área em relação a bentonita de partida. [88, 89] Percebe-se no entanto uma  
17 diminuição considerável na área do material BAF10/C, possivelmente devido a uma  
18 aglomeração do carbono formado o que acarreta uma diminuição na área específica.  
19 Já para os materiais BAF15/C e BAF22/C nota-se um aumento de 15% e 13% na área  
20 específica, respectivamente, o que pode estar relacionado com o tipo de carbono  
21 formado, especialmente na forma de filamentos. Observa-se que a área específica

1 para os materiais BAF15/C e BAF22/C é muito próxima uma vez que a quantidade de  
2 carbono depositada nos materiais também são aproximadas.

3 Possivelmente esse aumento de área específica favorecerá a aplicação  
4 desses materiais como adsorventes e ainda facilitará a interação entre um substrato e  
5 o oxidante em reações de oxidação. [89]

## Medidas de Magnetização

6 Uma vez que os materiais BAF/C apresentam distintas fases de ferro e  
7 algumas com propriedades magnéticas, medidas de magnetização de saturação à  
8 temperatura ambiente foram feitas. A Figura 5. 20 mostra a curva de da magnetização  
9 de saturação para os materiais BAF/C.

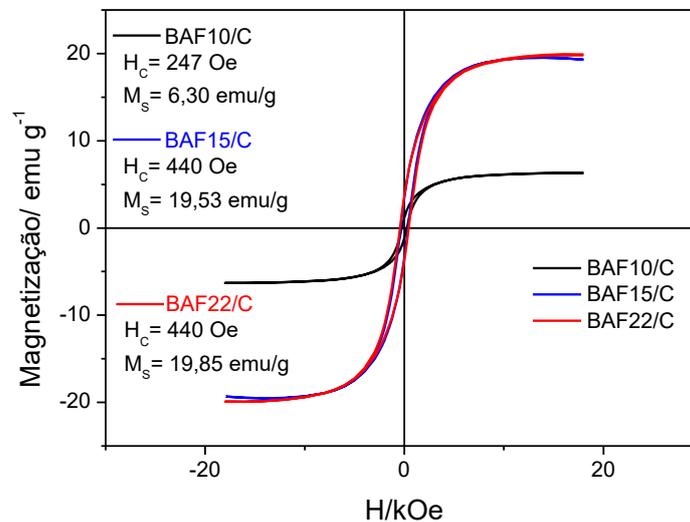


Figura 5. 20 Curva de histerese magnética para os materiais BAF/C.

10 O campo magnético em função da curva de magnetização, à temperatura  
11 ambiente, foi feito com o campo de -18 kOe a 18 kOe. A partir destas medidas, as  
12 magnetizações de saturação ( $M_s$ ) encontrada para os materiais estão indicadas na  
13 Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Medidas de magnetização de saturação ( $M_s$ , emu g<sup>-1</sup>) e Oe) para os materiais BAF/C.

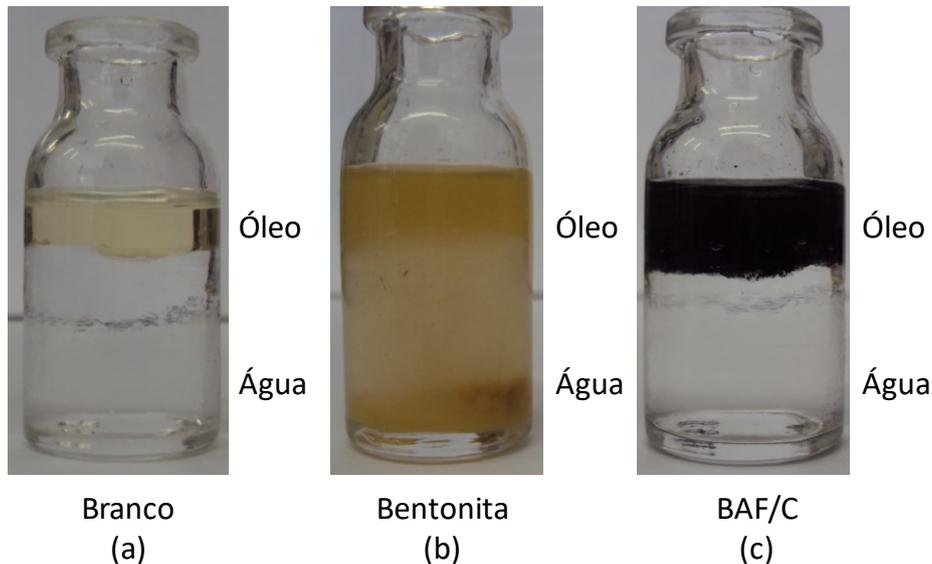
Material	$M_s$ (emu g <sup>-1</sup> )
BAF10/C	6,3
BAF15/C	19,53
BAF22/C	19,85

1 O material BAF10/C apresentou  $M_s$  de  $6,3 \text{ emu g}^{-1}$ , possivelmente devido a  
2 maghemita presente, que apresenta baixa magnetização, como identificado por  
3 espectroscopia Mössbauer. Os materiais BAF15/C e BAF22/C apresentaram valores  
4 de  $M_s$  significativamente maiores que o material BAF10/C possivelmente pela  
5 presença de outras fases de ferro em suas estrutura, como magnetita, ferro metálico e  
6 carbeto de ferro. [90]

### Estudos das características superficiais dos materiais BAF/C

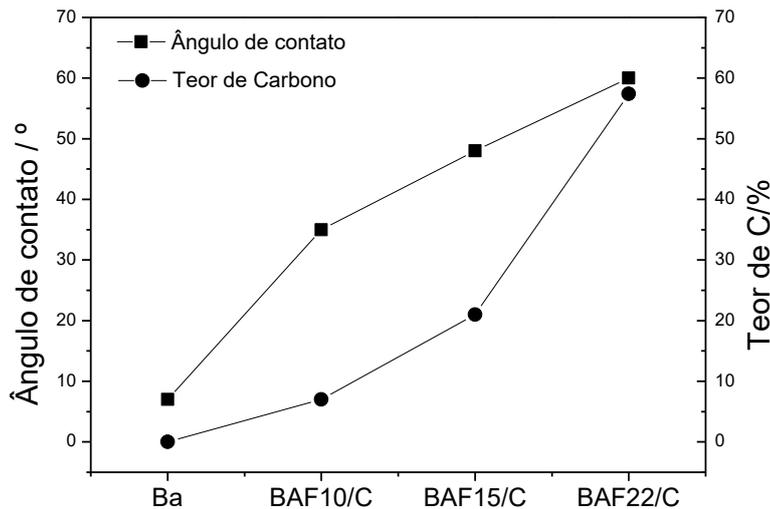
7 Por conter muitos cátions de sódio, a bentonita possui propriedades coloidais  
8 especiais, como uma estrutura cristalina que permite absorver grandes quantidades de  
9 água e aumentar enormemente seu volume e uma elevada capacidade de troca  
10 iônica, como já mencionada anteriormente.

11 Através da Figura 5.21 pode-se notar que ao adicionar a bentonita ativada em  
12 uma mistura de óleo e água, a bentonita de alto caráter hidrofílico apresenta maior  
13 interação com a fase aquosa (Figura 5.21(b)). Porém ao adicionar os materiais BAF/C  
14 na mesma mistura, observa-se que os novos materiais BAF/C apresentam  
15 propriedades hidrofóbicas se dispersando melhor na fase oleosa (Figura 5.21(c)).



**Figura 5.21.** (a) Branco, mistura água e óleo; (b) Bentonita adicionada ao Branco; (c) Materiais BAF/C.

16 O comportamento hidrofóbico dos materiais BAF/C foi confirmada por meio de  
17 medidas de ângulos de contato [70]. As superfícies com caráter mais hidrofóbico tem  
18 ângulos de contato acima de  $45^\circ$ , as superfícies mais hidrofílicas têm ângulo de  
19 contato abaixo de  $45^\circ$ . [71] A Figura 5. 22 apresenta a relação do ângulo de contato  
20 medido para os materiais juntamente com o teor de carbono.



**Figura 5. 22.** Medida de ângulo de contato em relação (°) ao teor de carbono (%) para a bentonita pura e para a série de materiais BAF/C.

1 Observa-se através das medidas de ângulo de contato, que o aumento de teor  
2 de carbono depositado nos materiais acarreta em um aumento do caráter hidrofóbico  
3 na superfície dos materiais. O material BAF15/C, em comparação com os demais, é o  
4 material que apresenta o maior caráter anfílico, com a medida de ângulo de contato  
5 de 48° contra 35° e 60° para os materiais BAF10/C e BAF22/C, respectivamente.  
6 Observa-se então que o material com a menor quantidade de carbono (BAF10/C)  
7 apresenta um maior caráter hidrofílico, enquanto o material BAF22/C apresenta alto  
8 caráter hidrofóbico.

9 Para explorar as propriedades hidrofóbicas dos compósitos BAF/C, estes foram  
10 testados para a adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio. A remoção destes  
11 contaminantes, presente em uma fase não-polar, é de extrema importância  
12 principalmente para a indústria petroquímica, considerando a necessidade de remover  
13 mais eficazmente compostos S e N a partir de combustíveis fósseis

### 5.3. Aplicações dos materiais BAF/C

14 Os materiais pós CVD, BAF/C, por possuírem alto teor de carbono, podem ser  
15 utilizados como adsorventes, [91, 92] e foram testados em adsorção de corantes e de  
16 moléculas sulfuradas e nitrogenadas. Por fim, o aumento do caráter hidrofóbico  
17 esperado pelo recobrimento de carbono nos materiais possivelmente facilitará a  
18 interação com os corantes, moléculas orgânicas. Ainda com a vantagem de serem  
19 magnéticos, o que facilita a remoção do meio reacional, facilitando assim a  
20 reutilização.

1 As propriedades de adsorção dos materiais BAF/C foram estudadas para os  
2 seguintes tipos de contaminantes:

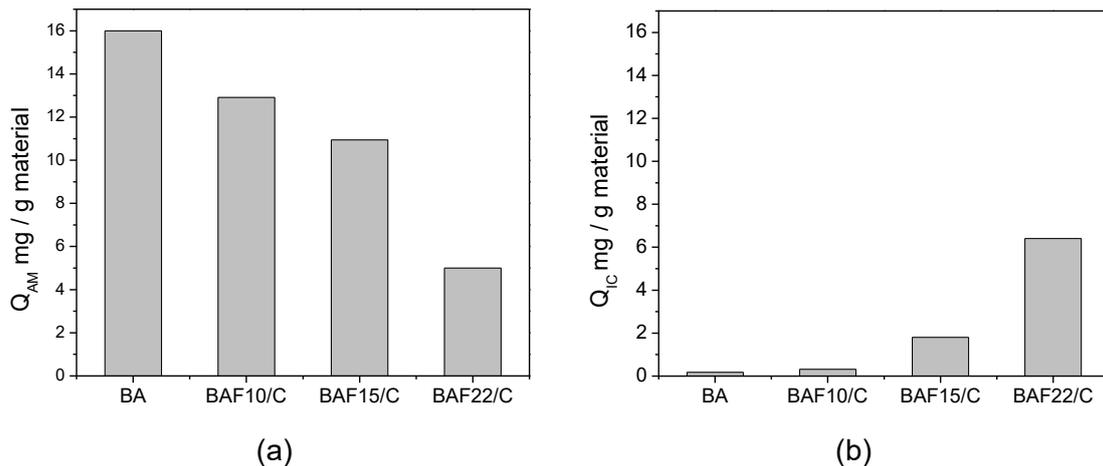
3 (i) Corantes de moléculas orgânicas, utilizando como moléculas-modelo os  
4 corantes, azul de metileno (catiônico) e índigo carmim (aniônico);

5 (ii) Moléculas sulfuradas e nitrogenadas, utilizando como moléculas  
6 modelo, dibenzotiofeno e quinolina, respectivamente.

### Adsorção de Azul Metileno e Índigo Carmim

7 Os materiais sintetizados e caracterizados BAF/C foram testados na adsorção  
8 de espécies catiônicas e aniônicas.

9 Os corantes azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) foram usados como  
10 modelos de moléculas catiônica e aniônica, respectivamente. A Figura 5. 23 apresenta  
11 a quantidade de AM e de IC em mg adsorvida por grama de material (bentonita  
12 ativada e materiais BAF/C).



**Figura 5. 23.** Adsorção de azul de metileno (a) e índigo carmim (b) observada para os materiais BAF/C.

13 Uma vez que os materiais BAF foram recobertos totalmente ou parcialmente  
14 por carbono, os materiais BAF/C apresentam maior caráter hidrofóbico, quando  
15 comparado com a bentonita ativada. Com isso pode-se observar uma perda na  
16 capacidade de adsorção e uma considerável perda da capacidade de troca-iônica da  
17 bentonita, logo como pode ser observado para o corante azul de metileno, à medida  
18 que a quantidade de carbono depositada sobre os materiais aumenta, a capacidade  
19 de adsorção é conseqüentemente diminuída.

20 Para o corante índigo carmim, a troca catiônica não é possível em bentonitas,  
21 como citado anteriormente, uma vez que o corante é aniônico, porém ao ser  
22 recobertos com carbono, os materiais BAF/C aumentam a capacidade de adsorção de

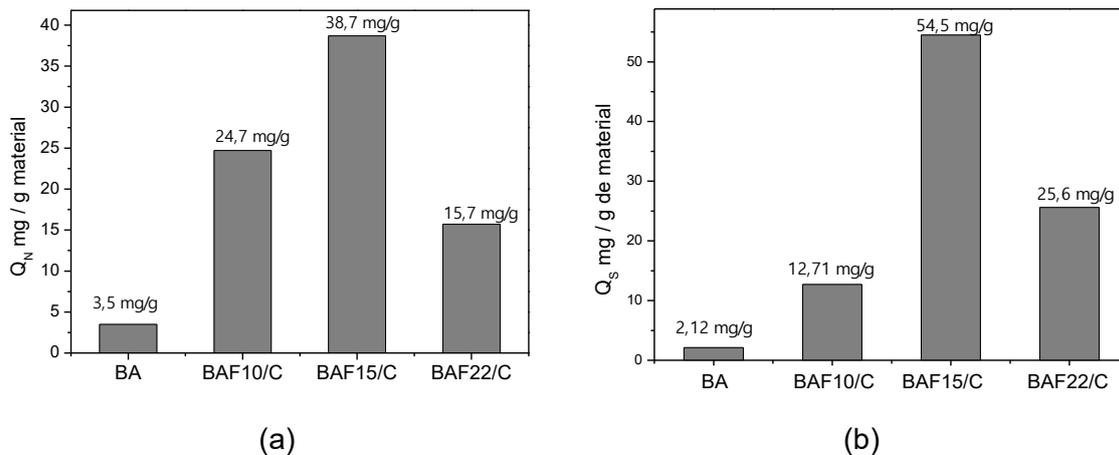
1 IC a medida que a quantidade de carbono na superfície aumenta, devido  
2 provavelmente a uma interação entre o carbono e a parte apolar da molécula.

3 Observa-se que o material com maior quantidade de carbono, BAF22/C,  
4 apresenta capacidade de adsorção para os dois corantes bem próxima de 5,0 e  
5 6,4 mg g<sup>-1</sup>, para AM e IC, respectivamente. Possivelmente esse comportamento é  
6 explicado pelo tipo de interação existente durante a adsorção, onde as forças de  
7 naturezas eletrostáticas, não são tão relevantes e sim as interações intermoleculares,  
8 do tipo Van der Waal, presentes entre as moléculas dos corantes e os carbonos da  
9 superfície dos materiais.

### Adsorção de compostos Nitrogenados e Sulfurados

10 Os materiais *BAF/C* também foram testados como adsorventes para moléculas  
11 nitrogenadas e sulfuradas, utilizando como modelo as moléculas de quinolina e  
12 dibenzotiofeno, respectivamente.

13 A Figura 5.24 mostra a capacidade máxima de adsorção para a bentonita ativada e  
14 para os novos materiais *BAF/C*.



**Figura 5.24.** Adsorção de quinolina (a) e dibenzotiofeno (b) observada para os materiais *BAF/C*, obtidos após CVD de etanol a 600 °C.

15 Observa-se na Figura 5.24 que os materiais *BAF/C* apresentam alta  
16 capacidade de adsorção para compostos nitrogenados e sulfurados quando  
17 comparados com os demais materiais apresentados nesse trabalho e com materiais  
18 apresentados na literatura com carbono em sua estrutura, [93-95] É possível notar que  
19 mesmo o material *BAF10/C*, com a capacidade de adsorção inferior em relação aos  
20 demais, apresenta alta adsorvidade.

21 Nota-se também que todos os materiais seguem a mesma tendência de  
22 adsorção, tanto para materiais nitrogenados, quanto sulfurados. O material BAF15/C

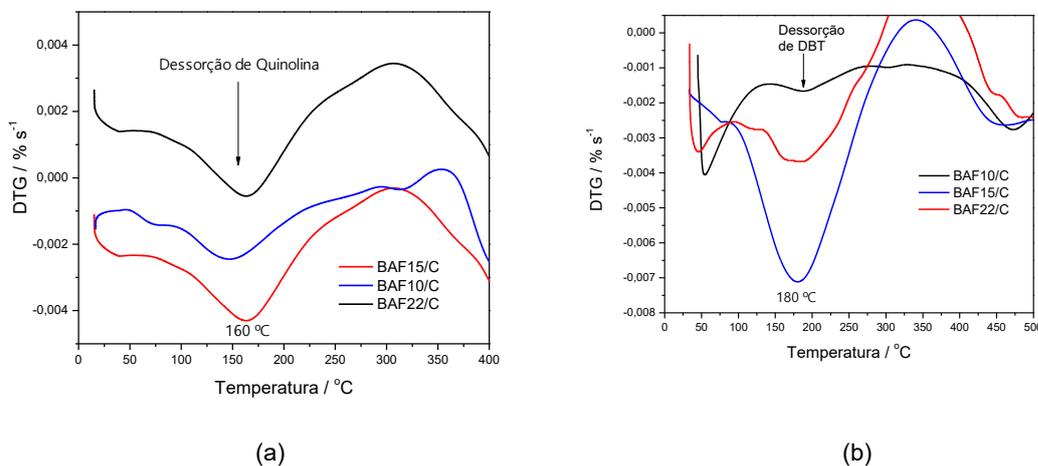
1 apresenta maior capacidade de adsorção dos compostos nitrogenados e sulfurados,  
2 com capacidade máxima de adsorção de  $38,7 \text{ mg g}^{-1}$  e  $54,5 \text{ mg g}^{-1}$  respectivamente.

3 Possivelmente a maior adsorção dos materiais *BAF/C* deve-se ao fato dos  
4 materiais possuírem maior caráter hidrofóbico além de serem capazes de agregar a  
5 capacidade do carbono de adsorver parte desses compostos e a capacidade da  
6 bentonita, que apresenta grupos ativos para a adsorção, como discutidos  
7 anteriormente.

8 Para um melhor entendimento do mecanismo de adsorção nos materiais,  
9 através de análise termogravimétrica em atmosfera inerte (gás  $\text{N}_2$ ) estudou-se a  
10 dessorção de quinolina e dibenzotiofeno nos materiais a partir da DTG.

11 Após 24 horas em contato com a solução inicial, os materiais foram filtrados e  
12 secados em temperatura ambiente e logo após a análise TG foi feita para cada  
13 material. Quando a análise termogravimétrica foi feita com os materiais de partida,  
14 observa-se que o máximo da perda de quinolina ocorre em  $155^\circ\text{C}$  e  $201^\circ\text{C}$  para o  
15 dibenzotiofeno (Figura 5.9(a)).

16 Verifica-se através de uma análise qualitativa das curvas DTG (Figura 5.25),  
17 medida em porcentagem por segundo, que os materiais seguem a mesma ordem de  
18 capacidade de adsorção observada pelo CG (Figura 5.24) tanto para quinolina quanto  
19 para o dibenzotiofeno e que inicialmente por volta de  $60^\circ\text{C}$  há a perda de solvente  
20 residual para os materiais *BAF10/C* e *BAF22/C*.



**Figura 5.25.** Curvas DTG (em  $\text{N}_2$ ) obtidas para os materiais *BAF/C* após adsorção de (a) QN e (b) DBT.

21 Através da Figura 5.25(a) observa-se que a dessorção de quinolina para os  
22 materiais ocorre em aproximadamente  $160^\circ\text{C}$ . Já para o dibenzotiofeno, através da  
23 Figura 5.25(b), os materiais dessorvem o DBT em temperatura de  $185^\circ\text{C}$ .

24 Para os materiais *BAF/C* a ideia de que os carbonos na superfície interagem  
25 por ligações intermoleculares do tipo Van der Waals, de natureza fraca, como

- 1 discutido na adsorção de AM e IC, é reforçada a partir da análise da temperatura de
- 2 dessorção para os compostos nitrogenados e sulfurados que ocorre a uma
- 3 temperatura inferior quando comparada com os materiais *BAF*.

## 5.4 - Conclusões Parciais

1 Neste capítulo foram sintetizados e caracterizados materiais à base de  
2 bentonita impregnada com ferro e materiais à base de bentonita e ferro recobertos por  
3 carbono.

4 Os materiais *BAF* foram caracterizados por DRX, Mössbauer, MEV e TPR.  
5 Observou-se que após a calcinação houve a formação de distintas fases de ferro,  
6 identificada por DRX e Mössbauer. As imagens MEV mostraram que a impregnação  
7 da bentonita com ferro não modifica estruturalmente a bentonita. Os materiais foram  
8 testados como adsorvente de matéria orgânica e de compostos sulfurados e  
9 nitrogenados; e mostraram-se ativos para todos os testes. Para os testes de adsorção  
10 de corantes, observou-se que os materiais fazem troca catiônica com AM e à medida  
11 que a quantidade de ferro é aumentada essa troca iônica diminui. Já para o corante IC  
12 os materiais apresentam menor capacidade de adsorção, uma vez não há troca iônica  
13 e sim interação entre o IC e os sítios positivos da superfície dos materiais. Já para os  
14 testes de adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados os materiais com 15% de  
15 ferro mostraram-se mais ativos que os demais, provavelmente pelas fases de ferro  
16 presente nos materiais e por parte da bentonita estar disponível para a adsorção.

17 Após a caracterização e testes, os materiais foram submetidos a um processo  
18 CVD para recobrimento dos mesmos por carbono a uma temperatura de 600 °C e  
19 mantidos por uma hora.

20 A análise de DRX e Mössbauer mostrou a formação de fases mais reduzidas  
21 de ferro. As análises de TG, MEV e Raman mostraram que os materiais *BAF* podem  
22 ser reduzidos por etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) para formar partículas recobertas por carbono.  
23 A quantidade de carbono depositada nos materiais foi estimada por TG e obteve  
24 máxima deposição de 42,3% para o material BAF22/C. As imagens MEV mostraram a  
25 formação de um material recoberto por nanofibras de carbono, e algumas imagens  
26 puderam mostrar algumas partículas de ferro encapsuladas por carbono.

27 Os materiais *BAF/C* foram testados como adsorvente de corantes têxteis e de  
28 compostos sulfurados e nitrogenados; e mostraram-se ativos para todos os testes.  
29 Para os testes de adsorção de matéria orgânica, observou-se que o mecanismo para a  
30 adsorção de AM e IC é por interação intermolecular entre os corantes e a superfície  
31 carbonácea dos materiais. Já para os testes de adsorção de compostos sulfurados e  
32 nitrogenados o material BAF15/C mostraram-se mais ativos que os demais.

## 5.5 – Referências Bibliográficas

1. **Iwamoto, R.**, Regeneration of Residue Hydrodesulfurization Catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2013**, *56* (3), 109-121.
2. **Tóth, A.; Voitko, K. V.; Bakalinska, O.; Prykhod'Ko, G. P.; Bertóti, I.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D.; Gun'Ko, V. M.; László, K.**, Morphology and adsorption properties of chemically modified MWCNT probed by nitrogen, n-propane and water vapor. *Carbon* **2012**, *50* (2), 577-585.
3. **Song, C.**, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* **2003**, *86* (1-4), 211-263.
4. **Topsoe, H.**, Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts. *Journal of Catalysis* **2003**, *216* (1-2), 155-164.
5. **Murata, S.; Murata, K.; Kiden, K.; Nomura, M.**, A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy Fuels* **2004**, *18* (1), 116-121.
6. **Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, R. T.**, New sorbents for desulfurization of diesel fuels via pi-complexation. *Aiche Journal* **2004**, *50* (4), 791-801.
7. **Wang, A.; Wang, Y.; Kabe, T.; Chen, Y.; Ishihara, A.; Qian, W.**, Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: I. Sulfided Co-Mo Catalysts. *Journal of Catalysis* **2001**, *199* (1), 19-29.
8. **Yang, R. T.**, *Adsorbents: fundamentals and applications*. Wiley: New York, 2003.
9. **Chapados, D.; Bonde, S. E.; Gore, W. L.; Dolbear, G.; Skov, E.**, "Desulfurization by Selective Oxidation and Extract of Sulfur-Containing Compounds to Economically Achieve Ultra-low Proposed Diesel Fuel Sulfur Requirements". *AM-00-25, NPRA 2000 Annual Meeting*.
10. **Lee, I. S.; Bae, H.-S.; Ryu, H. W.; Cho, K.-S.; Chang, Y. K.**, Biocatalytic Desulfurization of Diesel Oil in an Air-Lift Reactor with Immobilized *Gordonia nitida* CYKS1 Cells. *Biotechnology Progress* **2005**, *21* (3), 781-785.
11. **Babich, I. V.; Moulijn, J. A.**, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel* **2003**, *82* (6), 607-631.
12. **LAREDO, S. G. C.; REYES, D. L.; CANO, H. J. A.; L., D. J.; CASTILLO, M. J. J.**, Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Appl. Catal. A* **2001**, *207*, 103-112.
13. **Aida, T.** Jpn Kokai Tokkyo Koho. JP 052-86869, 1993.
14. **Aida, T.** European Patent 565. 324, 1993.
15. **Aida, T.; Yamamoto, D.; Iwata, M.; Sakata, K.**, Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel. *Reviews on Heteroatom Chemistry* **2000**, *22*, 241-256.
16. **Rappas, A. S.** Unipure Corp., US Patent 6.402.940. 2002.
17. **Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S.**, Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent-extraction. *Fuel Processing Technology* **1995**, *42* (1), 35-45.
18. **Collins, F. M.; Lucy, A. R.; Sharp, C.**, Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1997**, *117* (1-3), 397-403.
19. **Hangun-Balkir, Y.; Alexandrova, L.; Khetan, S.; Horwitz, C. P.; Cugini, A.; Howard, B.; Link, D. D.; Collins, T. J.**, Oxidative desulfurization of automotive fuels through TAML (R) activators of hydrogen peroxide. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002**, *223*, C4-C4.
20. **Hangun-Balkir, Y.; Alexandrova, L.; Khetan, S.; Horwitz, C. P.; Cugini, A.; Howard, B.; Link, D. D.; Collins, T. J.**, Oxidative desulfurization of automotive fuels through TAML (R) activators of hydrogen peroxide. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002**, *223*, C4-C4.

21. **Cerutti, M.** Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “Y” trocadas com cobre. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2007.
22. **Xu, Y.; Ding, J.; Chen, H. Y.; Zhao, Q.; Hou, J.; Yan, J.; Wang, H.; Ding, L.; Ren, N. Q.**, Fast determination of sulfonamides from egg samples using magnetic multiwalled carbon nanotubes as adsorbents followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry* **2013**, *140* (1-2), 83-90.
23. **Morales-Cid, G.; Fekete, A.; Simonet, B. M.; Lehmann, R.; Cardenas, S.; Zhang, X. M.; Valcarcel, M.; Schmitt-Kopplin, P.**, In Situ Synthesis of Magnetic Multiwalled Carbon Nanotube Composites for the Clean-up of (Fluoro)Quinolones from Human Plasma Prior to Ultrahigh Pressure Liquid Chromatography Analysis. *Analytical Chemistry* **2010**, *82* (7), 2743-2752.
24. **Terrones, M.**, Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International Materials Reviews* **2004**, *49* (6), 325-377.
25. **Hernadi, K.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Siska, A.; Kiricsi, I.**, Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. *Applied Catalysis a-General* **2000**, *199* (2), 245-255.
26. **Teixeira, A. P. C.; Purceno, A. D.; Barros, A. S.; Lemos, B. R. S.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Nassor, E. C. O.; Amorim, C. C.; Moura, F. v. C. C.; Hernandez-Terrones, M. G.; Portela, F. M.; Lago, R. M.**, Amphiphilic magnetic composites based on layered vermiculite and fibrous chrysotile with carbon nanostructures: Application in catalysis. *Catalysis Today* **2012**, *190* (1), 133-143.
27. **Teixeira, A. P. C.; Tristao, J. C.; Araujo, M. H.; Oliveira, L. C. A.; Moura, F. C. C.; Ardisson, J. D.; Amorim, C. C.; Lago, R. M.**, Iron: a Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications. *J Brazil Chem Soc* **2012**, *23* (9), 1579-1593.
28. **Lin, Y.-F.; Chen, H.-W.; Chien, P.-S.; Chiou, C.-S.; Liu, C.-C.**, Application of bifunctional magnetic adsorbent to adsorb metal cations and anionic dyes in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *185* (2-3), 1124-1130.
29. **Chen, H.-W.; Kuo, Y.-L.; Chiou, C.-S.; You, S.-W.; Ma, C.-M.; Chang, C.-T.**, Mineralization of reactive Black 5 in aqueous solution by ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of a magnetic catalyst. *Journal Of Hazardous Materials* **2010**, *174* (1-3), 795-800.
30. **Zhao, X.; Shi, Y.; Wang, T.; Cai, Y.; Jiang, G.**, Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. *Journal of Chromatography A* **2008**, *1188* (2), 140-147.
31. **Antony, J.; Qiang, Y.; Baer, D. R.; Wang, C.**, Synthesis and Characterization of Stable Iron-Iron Oxide Core-Shell Nanoclusters for Environmental Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, *6* (2), 568-572.
32. **Li, L.; Fan, M.; Brown, R. C.; Van Leeuwen, J.; Wang, J.; Wang, W.; Song, Y.; Zhang, P.**, Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2006**, *36* (5), 405-431.
33. **Shen, B.; Li, Y.; Wang, Z.; He, N.**, Catalytic activity of palladium supported on magnetic nanoparticles for Heck reaction. *Chinese Journal of Catalysis* **2007**, *28* (6), 509-513.
34. **Gill, C. S.; Price, B. A.; Jones, C. W.**, Sulfonic acid-functionalized silica-coated magnetic nanoparticle catalysts. *Journal of Catalysis* **2007**, *251* (1), 145-152.
35. **Jacinto, M. J.; Kiyohara, P. K.; Masunaga, S. H.; Jardim, R. F.; Rossi, L. M.**, Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. *Applied Catalysis a-General* **2008**, *338* (1-2), 52-57.
36. **Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A.**, Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the

removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* **2009**, *155* (3), 627-636.

37. **Lima, E. C.; Royer, B.; Vaghetti, J. C. P.; Simon, N. M.; da Cunha, B. M.; Pavan, F. A.; Benvenuti, E. V.; Cataluna-Veses, R.; Airoidi, C.**, Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *155* (3), 536-550.

38. **Kohl, B. A.; Domski, A.; Pavan, K.; Fortino, M.**, Use of telemedicine for the identification and treatment of sulfamethoxazole-induced methaemoglobinemia. *J Telemed Telecare* **2012**, *18* (6), 362-364.

39. **Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Vaghetti, J. C. P.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A.**, Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management* **2010**, *91* (8), 1695-1706.

40. **Murakami, T.; Hasebe, Y.; Kisoda, K.; Nishio, K.; Isshiki, T.; Harima, H.**, Effective catalyst on SiO<sub>2</sub> in ethanol CVD for growth of single-walled carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials* **2008**, *17* (7-10), 1467-1470.

41. **Lascelles, K.; Morgan, L. G.; Nicholls, D.; Beyersmann, D.**, *Nickel Compounds*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: 2005.

42. **Jiao, Z. J.; Shikazono, N.; Kasagi, N.**, Study on degradation of solid oxide fuel cell anode by using pure nickel electrode. *Journal of Power Sources* **196** (20), 8366-8376.

43. **Gonzalez, I.; De Jesus, J.; Canizales, E.**, Bamboo-shaped carbon nanotubes generated by methane thermal decomposition using Ni nanoparticles synthesized in water-oil emulsions. *Micron* **42** (8), 819-825.

44. **Oliveira, L. C. A.** Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Magnetitas Dopadas com Manganês ou Magnésio. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, 2000.

45. **Cornell, R. M.; Schwertmann, U.**, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2<sup>a</sup> ed.; Wiley-VCH: 2003.

46. **Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S.**, Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova* **2002**, *25* (6B), 1145-1154.

47. **Amorim, C. F. G.** Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios-X. UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

48. **Coelho, A. C. V.; Santos, P. D.**, Special clays: What they are, characterization and properties. *Química Nova* **2007**, *30* (1), 146-152.

49. **Filho, A. P. C.; Gomes, A. S.; Lucas, E. F.**, Preparação e caracterização de organobentonita modificada com ionenos alifáticos. *Polímeros* **2005**, *15* (3).

50. **Schoonheydt, R. A.; Johnston, C. T.**, *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2006; Vol. 1.

51. **Kriaa, A.; Hamdi, N.; Srasra, E.**, Acid-base chemistry of montmorillonitic and beidellitic-montmorillonitic smectite. *Russian Journal of Electrochemistry* **2007**, *43* (2), 167-177.

52. **Cravero, F.; Keith, K. S.; Murray, H. H.; Toth, T.**, A white bentonite from San Juan Province, Argentina - geology and potential industrial applications. *Applied Clay Science* **2000**, *16* (1-2), 31-43.

53. **Menezes, R. R.; Melo, L. R. L.; Fonseca, F. A. S.; Ferreira, H. S.; Martins, A. B.; Neves, G. A.**, Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2008**, *3.2*, 36-43.

54. **Shebanova, O. N.; Lazor, P.**, Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, *174* (2), 424-430.

55. **Shimada, T.; Sugai, T.; Fantini, C.; Souza, M.; Cançado, L. G.; Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Saito, R.; Grüneis, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Ohno, Y.; Mizutani, T.; Shinohara, H.**, Origin of the 2450 cm<sup>-1</sup> Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes. *Carbon* **2005**, 43 (5), 1049-1054.
56. **Jorio, A.; Pimenta, M. A.; A G Souza Filho; R Saito; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.**, Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics* **2003**, 5 (1), 139.
57. **Perez-Mendoza, M.; Valles, C.; Maser, W. K.; Martinez, M. T.; Benito, A. M.**, Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2005**, 16 (5), S224-S229.
58. **Lan, A. D.; Zhang, Y.; Zhang, X. Y.; Iqbal, Z.; Grebel, H.**, Is molybdenum necessary for the growth of single-wall carbon nanotubes from CO? *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379 (5-6), 395-400.
59. **Alvarez, W. E.; Kitiyanan, B.; Borgna, A.; Resasco, D. E.**, Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon* **2001**, 39 (4), 547-558.
60. **Zhang, H.; Shen, J.; Ge, X.**, The Reduction Behavior of Fe-Mo-O Catalysts Studied by Temperature-Programmed Reduction Combined with in situ Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, 117, 127-135.
61. **Zhu, J. J.; Jiang, J.; Jacobsen, C. J. H.; Lin, X. P.**, Preparation of Fe-Mo-C ternary carbide by mechanical alloying. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11 (3), 864-868.
62. **Spevack, P. A.; McIntyre, N. S.**, Thermal Reduction of MoO<sub>3</sub>. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96 (22), 9029-9035.
63. **Bartlett, B. F.; Molero, H.; Tysoe, W. T.**, The metathesis of propylene catalyzed by metal oxides studied using a high-pressure reactor incorporated into an ultrahigh vacuum chamber. *Journal of Catalysis* **1997**, 167 (2), 470-481.
64. **Xiao, T. C.; Wang, H. T.; Da, J. W.; Coleman, K. S.; Green, M. L. H.**, Study of the preparation and catalytic performance of molybdenum carbide catalysts prepared with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> carburizing mixture. *Journal of Catalysis* **2002**, 211 (1), 183-191.
65. **Pavan, F. A.; Lima, E. C.; Dias, S. L. P.; Mazzocato, A. C.**, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 150 (3), 703-712.
66. **Pavan, F. A.; Mazzocato, A. C.; Gushikem, Y.**, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology* **2008**, 99 (8), 3162-3165.
67. **Fresnais, J.; Yan, M.; Courtois, J.; Bostelmann, T.; Bée, A.; Berret, J. F.**, Poly(acrylic acid)-coated iron oxide nanoparticles: Quantitative evaluation of the coating properties and applications for the removal of a pollutant dye. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 395 (0), 24-30.
68. **Costa, R. C. C.; Moura, F. C. C.; Ardisson, J. D.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.**, Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 83 (1-2), 131-139.
69. **Magalhães, F.** Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento de Efluentes Aquosos. UFMG, Belo Horizonte, 2008.
70. **Andala, D. M.; Shin, S. H. R.; Lee, H. Y.; Bishop, K. J. M.**, Templated Synthesis of Amphiphilic Nanoparticles at the Liquid-Liquid Interface. *Acs Nano* **2012**, 6 (2), 1044-1050.
71. **Teixeira, A. P. C.; Purceno, A. D.; de Paula, C. C. A.; da Silva, J. C. C.; Ardisson, J. D.; Lago, R. M.**, Efficient and versatile fibrous adsorbent based on magnetic amphiphilic composites of chrysotile/carbon nanostructures for the removal of ethinylestradiol. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, 248-249 (0), 295-302.

72. **Deraz, N. M.**, Formation and Magnetic Properties of Metallic Nickel NanoParticles. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, 7, 4608 - 4616.
73. **Zhou, L. P.; Ohta, K.; Kuroda, K.; Lei, N.; Matsuishi, K.; Gao, L. Z.; Matsumoto, T.; Nakamura, J.**, Catalytic functions of Mo/Ni/MgO in the synthesis of thin carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (10), 4439-4447.
74. **Zheng, G. B.; Baba, M.; Sano, H.; Uchiyama, Y.**, Effect of Mo in Co-Mo/MgO catalysts on the synthesis yield and structure of carbon nanotubes. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2009**, 117 (1365), 654-658.
75. **Inoue, S.; Nakajima, T.; Kikuchi, Y.**, Synthesis of single-wall carbon nanotubes from alcohol using Fe/Co, Mo/Co, Rh/Pd catalysts. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 406 (1-3), 184-187.
76. **Hafner, J. H.; Bronikowski, M. J.; Azamian, B. R.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E.**, Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296 (1-2), 195-202.
77. **Yao, Z.; Lai, Z.; Zhang, X.; Peng, F.; Yu, H.; Wang, H.**, Structural stability and mutual transformations of molybdenum carbide, nitride and phosphide. *Materials Research Bulletin* **2011**, 46 (11), 1938-1941.
78. **Yan, Z.; Wang, H.; Zhang, M.; Jiang, Z.; Jiang, T.; Xie, J.**, Pt supported on Mo<sub>2</sub>C particles with synergistic effect and strong interaction force for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta* **2013**, 95 (0), 218-224.
79. **Ji, N.; Zhang, T.; Zheng, M.; Wang, A.; Wang, H.; Wang, X.; Chen, J. G.**, Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (44), 8510-8513.
80. **Hu, F. P.; Shen, P. K.**, Ethanol oxidation on hexagonal tungsten carbide single nanocrystal-supported Pd electrocatalyst. *Journal of Power Sources* **2007**, 173 (2), 877-881.
81. **Borgnino, L.; Avena, M. J.; De Pauli, C. P.**, Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, 341 (1-3), 46-52.
82. **Helmy, A. K.; Debussetti, S. G.; Ferreira, E. A.**, Adsorption of quinoline from aqueous-solutions by some clays and oxides. *Clays and Clay Minerals* **1983**, 31 (1), 29-36.
83. **Burgos, W. D.; Pisutpaisal, N.; Mazzaresse, M. C.; Chorover, J.**, Adsorption of quinoline to kaolinite and montmorillonite. *Environmental Engineering Science* **2002**, 19 (2), 59-68.
84. **Qu, X. L.; Zhang, Y. J.; Li, H.; Zheng, S. R.; Zhu, D. Q.**, Probing the Specific Sorption Sites on Montmorillonite Using Nitroaromatic Compounds and Hexafluorobenzene. *Environmental Science & Technology* **45** (6), 2209-2216.
85. **Parfitt, R. L.; Atkinson, R. J.; Smart, R. S. C.**, Mechanism of Phosphate Fixation by Iron Oxides. *Soil Science Society of America Journal* **1975**, 39 (5), 837-841.
86. **Parfitt, R. L.; Russell, J. D.**, Adsorption on Hydrous Oxides .4. Mechanisms of Adsorption of Various Ions on Goethite. *Journal of Soil Science* **1977**, 28 (2), 297-305.
87. **Goncalves, E. S.; Rezende, M. C.; Baldan, M. R.; Ferreira, N. G.**, Thermal treatment effect on the microstructure, turbostraticity, and surface of reticulated vitreous carbon analyzed by xps, Raman scattering, and cyclic voltammetry. *Quimica Nova* **2009**, 32 (1), 158-164.
88. **Duan, L. Q.; Ma, Q. S.; Chen, Z. H.**, The production of high surface area porous carbonaceous materials from polysiloxane. *New Carbon Materials* **2013**, 28 (3), 235-240.
89. **Gutierrez-Muñiz, O. E.; García-Rosales, G.; Ordoñez-Regil, E.; Olguin, M. T.; Cabral-Prieto, A.**, Synthesis, characterization and adsorptive properties of carbon with iron nanoparticles and iron carbide for the removal of As(V) from water. *Journal of Environmental Management* **2013**, 114 (0), 1-7.

- 
90. **Silva, V. A. J.; Andrade, P. L.; Silva, M. P. C.; Bustamante D, A.; De Los Santos Valladares, L.; Albino Aguiar, J.**, Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coated with fucan polysaccharides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2013**, 343 (0), 138-143.
  91. **Ghaedi, M.; Larki, H. A.; Kokhdan, S. N.; Marahel, F.; Sahraei, R.; Daneshfar, A.; Purkait, M. K.**, Synthesis and characterization of zinc sulfide nanoparticles loaded on activated carbon for the removal of methylene blue. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2013**, 32 (3), 535-542.
  92. **Xu, Y.; Ding, J.; Chen, H.; Zhao, Q.; Hou, J.; Yan, J.; Wang, H.; Ding, L.; Ren, N.**, Fast determination of sulfonamides from egg samples using magnetic multiwalled carbon nanotubes as adsorbents followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Chemistry* **2013**, 140 (1–2), 83-90.
  93. **Viarrasa-Garcia, E.; Infantes-Molina, A.; Moreno-Tost, R.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A.; Cavalcante, C. L.; Azevedo, D. C. S.**, Thiophene Adsorption on Microporous Activated Carbons Impregnated with PdCl<sub>2</sub>. *Energy Fuels* **24**, 3436-3442.
  94. **Wang, Y. H.; Yang, R. T.**, Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration. *Langmuir* **2007**, 23 (7), 3825-3831.
  95. **Wen, J.; Han, X.; Lin, H. F.; Zheng, Y.; Chu, W.**, A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chem. Eng. J.* **164** (1), 29-36.

**Capítulo 6**  
**Conclusões Gerais**

## 6.1. Conclusões Gerais

1           Materiais anfifílicos à base de matrizes inorgânicas com nanoestruturas de  
2 carbono, utilizando catalisadores de Fe, Ni e Mo foram sintetizados e caracterizados.  
3 Os materiais anfifílicos são compostos de três partes: uma parte hidrofóbica à base de  
4 estruturas de carbono, uma parte hidrofílica à base de óxidos de metais (Ni, Fe e Mo)  
5 ou argila (bentonita) e uma parte magnética que consiste em núcleos metálicos  
6 recobertos por carbono.

7           Dezoito novos materiais foram produzidos através de processo CVD utilizando  
8 como fonte de carbono o etanol. Os resultados obtidos mostraram que o etanol é  
9 capaz de reduzir hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a fases como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), wüstita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ),  
10 carbeto de ferro e ferro metálico, o óxido de níquel a níquel metálico, e na presença de  
11 molibdênio, fases mistas reduzidas, como por exemplo, carbeto de molibdênio e  
12 kamiokita ( $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ). A redução ainda ocorre com a deposição de carbono que pode  
13 atingir até 30% em massa para os materiais a base de ferro, 48% para os materiais de  
14 de níquel e 42% quando se utilizou a bentonita impregnada com ferro.

15           Estes materiais foram preparados por um processo simples e de baixo custo  
16 (processo CVD) utilizando como fonte de carbono o etanol, uma fonte altamente  
17 disponível e renovável. Todos os materiais foram preparados a partir de matrizes  
18 inorgânicas que possibilitaram a formação de fases magnéticas, o que facilita a  
19 reutilização do material em aplicações tecnológicas, uma vez que é de fácil utilização e  
20 remoção. Medidas de ângulo de contato e testes de formação de emulsão puderam  
21 confirmar a formação de materiais anfifílicos que favoreceram a sua utilização em  
22 sistemas bifásicos.

23           Resultados promissores foram obtidos em testes de adsorção e de oxidação de  
24 compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo. Além de bastante ativos para  
25 reações de oxidação de corantes têxteis. Nos testes de reações de oxidação em  
26 solução aquosa, excelentes resultados com aproximadamente 100% de descoloração  
27 da solução de azul de metileno foram obtidos. Para reações bifásicas de oxidação de  
28 compostos sulfurados e nitrogenados resultados de remoção de até 81% para os  
29 compostos sulfurados e aproximadamente 100% para os compostos nitrogenados  
30 foram encontrados, em todos os casos estruturas mais oxidadas foram identificadas  
31 por diversas técnicas.

32           Essa tese de doutorado resultou em dois artigos publicados, um aceito para  
33 publicação e mais três em processo de submissão (Anexo 2). Foram apresentados  
34 ainda seis trabalhos em congressos nacionais, quatro regionais e por fim cinco  
35 trabalhos em congressos internacionais.

## **Anexos**

## Anexo 1. Curvas de Calibração

### A1.1. Curva de calibração do dibenzotiofeno (DBT)

- 1 A relação entre a área do pico encontrado pela cromatografia gasosa e a  
2 concentração da solução de dibenzotiofeno é dada pela curva de calibração mostrada  
3 na Figura A. 1.

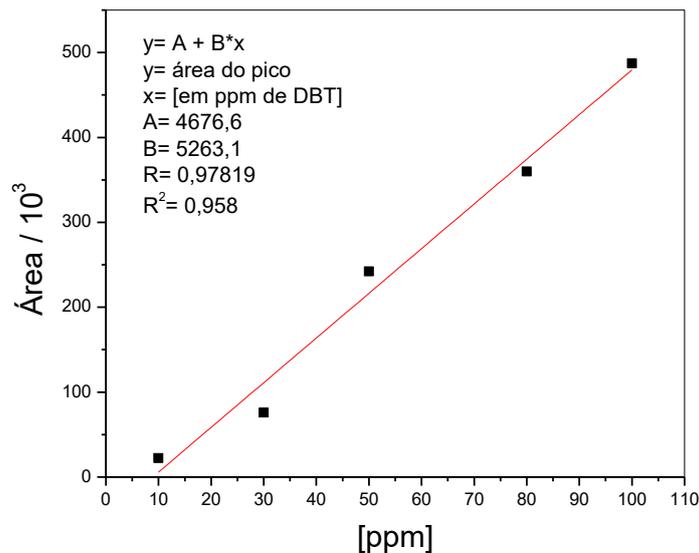
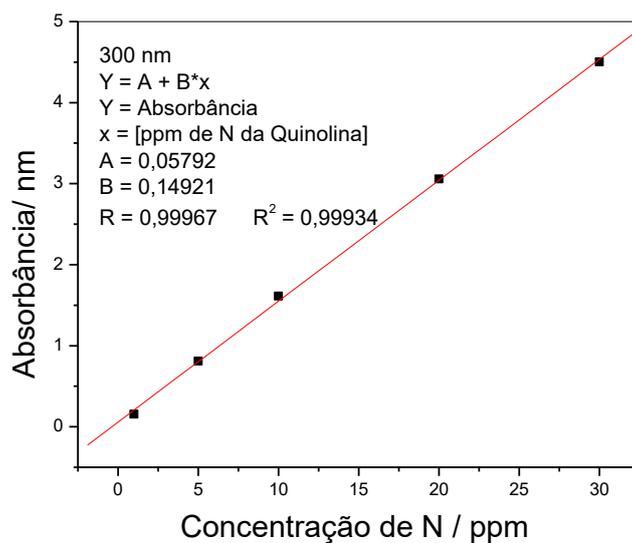


Figura A. 1. Curva de Calibração para a solução de dibenzotiofeno.

- 4 Na construção desta curva, utilizou-se diversas soluções de concentração 10,  
5 30, 50, 80 e 100 ppm de dibenzotiofeno em cicloexano. As soluções foram  
6 homogeneizadas e 5  $\mu$ L foram analisados por CG-MS.

### A.1.2. Curva de calibração de quinolina (QN)

- 7 A relação entre a absorbância da solução de quinolina em cicloexano, medida  
8 por espectroscopia do UV-vis, e a concentração da solução de quinolina é dada pela  
9 curva de calibração mostrada na Figura A. 1  
10



1

**Figura A. 2. Curva de Calibração para a solução de quinolina.**

- 2 Na construção desta curva, utilizou-se diversas soluções de concentração 2, 5,  
3 10, 20 e 30 ppm de quinolina em ciclohexano. As soluções foram homogeneizadas e  
4 300 µL foram analisados por Uv-visível.

---

## Anexo 2. Produções Científicas

### Artigos Publicados

- 1       • **Mambrini, R. V.; Saldanha, A. L.; Ardisson, J. D.; Araujo, M. H.; Moura, F.**  
2       **C. C.**, Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite.  
3       *Applied Clay Sciences* **2013** (*in press*).
- 4       • **Mambrini, R. V.; Fonseca, T. L.; Dias, A.; Oliveira, L. C. A.; Araujo, M. H.;**  
5       **Moura, F. C. C.**, Magnetic composites based on metallic nickel and  
6       molybdenum carbide: A potential material for pollutants removal. *Journal of*  
7       *Hazardous Materials* **2012**, *241*, 73-81.
- 8       • **Costa, D. A. S.; Mambrini, R. V.; Fernandez-Outon, L. E.; Macedo, W. A. A.;**  
9       **Moura, F. C. C.**, Magnetic adsorbent based on cobalt core nanoparticles  
10       coated with carbon filaments and nanotubes produced by chemical vapor  
11       deposition with ethanol. *Chem. Eng. J.* **2013**, *229* (0), 35-41.
- 12       • **Chagas, P.; Oliveira, H. S.; Mambrini, R.; Le Hyaric, M.; de Almeida, M. V.;**  
13       **Oliveira, L. C. A.**, A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst:  
14       Selective cyclohexene oxidation to epoxide. *Applied Catalysis a-General* **2013**,  
15       *454*, 88-92.
- 16       • **Simoës, T. R. G.; Mambrini, R. V.; Reis, D. O.; Marinho, M. V.; Ribeiro, M.**  
17       **A.; Pinheiro, C. B.; Ferrando-Soria, J.; Deniz, M.; Ruiz-Perez, C.;**  
18       **Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Lloret, F.; Julve, M.**, Copper(II) assembling  
19       with bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and N,N '-2,2-phenylenebis(oxamate).  
20       *Dalton Transactions* **2013**, *42* (16), 5778-5795.
- 21       • **Dias, M. C.; Stumpf, H. O.; Mambrini, R. V.; Matencio, T.; Sansiviero, M. T.**  
22       **C.; Knobel, M.**, A New Molecular Magnetic Semiconductor Based on  
23       Tetrathiafulvalene (tff) and Oxamate Ligand (opba): tff (2) Cu(opba) center dot  
24       H<sub>2</sub>O. *J Brazil Chem Soc* **2010**, *21* (7), 1274-1282