

*DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS BASEADOS  
EM ARGILAS E CARVÕES PARA APLICAÇÕES COMO  
CATALISADORES E ADSORVENTES EM PROCESSOS DE  
REMEDIAÇÃO AMBIENTAL*

Luiz Carlos Alves de Oliveira

UFMG-ICEx/DQ.00513  
T.190

Luiz Carlos Alves de Oliveira

***DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS BASEADOS EM  
ARGILAS E CARVÕES PARA APLICAÇÕES COMO CATALISADORES E  
ADSORVENTES EM PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO AMBIENTAL***

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.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Belo Horizonte

2003



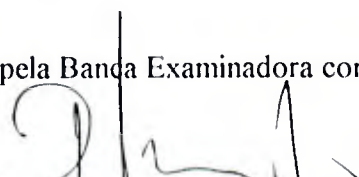
CURSO DE PÓS -GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 499-5732  
FAX: 031 - 499-5700  
E-MAIL: pgquimic@apolo.qui.ufmg.br

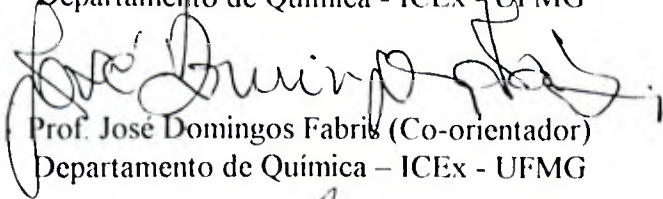
UFMG

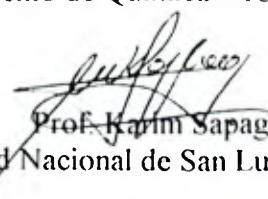
**“Desenvolvimento de Novos Materiais Baseados em Argilas e Carvões para Aplicações como Catalisadores e Adsorventes em Remediação Ambiental”**

**Luiz Carlos Alves de Oliveira**

Tese aprovada pela Banda Examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Rachel Montero Lago (Orientador)  
Departamento de Química - ICEX - UFMG

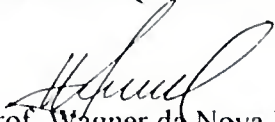
  
Prof. José Domingos Fabris (Co-orientador)  
Departamento de Química - ICEX - UFMG

  
Prof. Karim Sapag

Universidad Nacional de San Luis - Argentina

  
Profa. Maria Irene Yoshida

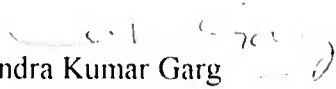
Departamento de Química - ICEX - UFMG

  
Prof. Wagner da Nova Mussel

Departamento de Química - ICEX - UFMG

  
Prof. Dilson Cardoso

Departamento de Engenharia Química - UFSCAR

  
Prof. Vijayendra Kumar Garg  
Instituto de Física - UnB

Belo Horizonte, 16 de julho de 2003

ÍNDICE

## PARTE A - ARGILAS

<i>1 - Introdução geral: Argilas</i> -----	2
1.1 – Argilas: generalidades-----	3
1.2 - Argilas pilarizadas-----	10
1.3 – Propriedades das argilas pilarizadas-----	17
1.4 – Argilas pilarizadas como catalisadores-----	19
1.5 - Os compostos organoclorados como problema ambiental-----	22
1.6 - Catalisadores monolíticos a base de argila-----	23
1.7 – Utilização de argilas como adsorventes-----	26
1.8 – Adsorventes magnéticos-----	27
<i>2 – Parte experimental: Argilas</i> -----	29
2.1 – Pilarização da montmorilonita-----	30
2.2 - Preparação dos catalisadores-----	30
2.3 - Testes catalíticos-----	31
2.4 – Compostos magnéticos argila/óxido de ferro-----	32
2.5 – Catalisadores monolíticos-----	33
<i>3 – Argilas pilarizadas: síntese e caracterização</i> -----	34
3.1 - Caracterização da argila utilizada na pilarização-----	36
3.2 - Caracterização da argila pilarizada-----	38
3.3 - Estabilidade dos pilares-----	44
3.4 – Conclusões - argilas pilarizadas-----	47
<i>4 – Síntese e caracterização de catalisadores: argilas pilarizadas impregnadas com metais de transição</i> -----	48
4.1 - Efeito da calcinação nos pilares-----	50
4.2 – Série M-imp: caracterização das argilas pilarizadas impregnadas com metais-----	51
4.3 – Série M-dop: caracterização das argilas pilarizadas impregnadas com metais-----	57
4.4 – Série M-sgb: caracterização das argilas naturais (sem pilarizar) impregnadas -----	61
4.5 – Conclusões - catalisadores baseados em argilas pilarizadas contendo metais-----	64

5 - Testes catalíticos: decomposição de contaminantes orgânicos com catalisadores a base de argilas pilarizadas-----	68
5.1 - Testes catalíticos-----	70
5.2 – Comparação das atividades catalíticas das amostras contendo cromo ou cobalto-----	73
5.3 – Tempo de vida dos catalisadores Pd imp, Cr-imp e Co-imp-----	73
5.4 – Atividade e desativação dos catalisadores na degradação de xileno-----	74
5.5 – Desativação do catalisador Cr-imp-----	76
5.6 – Proposta de mecanismo simplificado-----	78
5.7 – Conclusões – testes catalíticos-----	80
6 – Adsorventes magnéticos: compósito argila óxido de ferro-----	81
6.1 – Caracterização da argila utilizada na síntese do compósito: argila/óxido de ferro-----	83
6.2 - Caracterização dos compósitos argila/óxido de ferro-----	85
6.3 – Compósitos magnéticos: testes adsorção-----	98
6.4 – Conclusões – compósitos argila/óxido de ferro e carvão ativado/óxido de ferro como adsorventes-----	101
7 - Monolitos a base de argila para degradação de contaminantes-----	102
7.1 – Preparação de monolitos contendo o compósito $Fe^0/Fe_3O_4$ para a oxidação de contaminantes orgânicos em presença de $H_2O_2$ -----	104
7.2 - Resultados e discussão-----	105
7.3 - Conclusão: monolitos-----	114
8 - Referências Bibliográficas – Parte A-----	116

## PARTE B – CARVÃO ATIVADO

1 - Introdução geral: carvão ativado-----	124
1.1 – Carvão ativado: generalidades-----	125
1.2 - Contaminação por poluentes orgânicos-----	127
1.3 – Adsorventes magnéticos-----	128
2 – Parte experimental-----	131
2.1 – Síntese e testes de adsorção-----	132

2.2 – Degradação de contaminantes orgânicos-----	132
3 – Adsorção: compósitos magnéticos-----	134
3.1 – Caracterização dos compósitos carvão ativado/óxido de ferro-----	136
3.2 – Adsorção de compostos orgânicos-----	146
3.3 – Estabilidade do compósito em diferentes pHs-----	148
3.4 – Conclusões – compósitos carvão ativado/óxido de ferro como adsorventes-----	150
4 – Processo de adsorção-destruição de contaminantes orgânicos utilizando os compósitos de carvão com $H_2O_2$ -----	151
4.1 – Resultados e discussão-----	153
4.2– Degradação de $H_2O_2$ e degradação de compostos orgânicos pelo compósito tratado com $H_2$ -----	159
4.3 – Carvão ativado puro: sua influência na atividade do compósito-----	164
4.4 – Conclusões: compósito carvão ativado/ferro e carvão ativado-----	174
5 - Referências Bibliográficas-Parte B-----	178
Anexo 1. Equipamentos e técnicas experimentais-----	180
Anexo 2. Trabalhos publicados no doutorado-----	188

## RESUMO GERAL

Neste trabalho foram estudadas diversas aplicações ambientais de duas classes de materiais microporosos: a argila pilarizada e carvão ativado. A argila foi utilizada em três processos: (i) como catalisadores para a oxidação de contaminantes orgânicos, (ii) na produção de adsorventes magnéticos para a remoção de contaminantes metálicos e (iii) na produção de catalisadores monolíticos para o tratamento de efluentes. O carvão ativado foi utilizado para: (i) preparação de compósitos magnéticos para a adsorção de contaminantes orgânicos e (ii) para oxidação de contaminantes em meio aquoso com  $H_2O_2$ .

A argila montmorilonita pilarizada com o íon *keggin*,  $Al_{13}$ , foi caracterizada por difração de raios-X (DRX), adsorção/dessorção de  $N_2$ , espectroscopia na região do infravermelho (IV), redução a temperatura programada (RTP) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

O processo de pilarização causou um grande aumento de área específica da argila, passando de 22 para  $217 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , sendo essa área devido ao desenvolvimento de microporos. Testes de estabilidade térmica mostraram que os pilares sofrem colapso apenas a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  em ar. Foram preparados catalisadores por impregnação da argila pilarizada com soluções aquosas dos sais dos metais Fe, Co, Mn, Cr, Pd seguido por secagem e calcinação a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os materiais foram caracterizados por DRX, medidas BET de adsorção de  $N_2$  e RTP. Os resultados de caracterização mostraram que as impregnações com Fe e Pd (amostras Fe-imp e Pd-imp) resultaram em um colapso dos pilares acompanhado por uma diminuição drástica da área superficial específica. Por outro lado, para os outros metais Ni, Cr, Mn e Co os pilares são mantidos e a área específica sofre apenas um pequeno decréscimo.

Os catalisadores foram testados para a oxidação de clorobenzeno. Observou-se, em geral, a seguinte ordem de atividade  $\text{Pd} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ni}$ . As amostras contendo Pd apresentaram maior atividade catalítica para a conversão de clorobenzeno, levando, no entanto, à formação de um sólido branco como subproduto, identificado como sendo o  $C_6Cl_6$ . Por outro lado, os catalisadores baseados em Cr e Co levaram à completa oxidação do clorobenzeno. Observou-se que os catalisadores Cr-imp e Co-imp desativam completamente após 12 h de reação, enquanto o Pd-imp foi utilizado por 72 h consecutivas sem perda significativa da atividade catalítica. Testes de desativação com xileno também levaram à



desativação parcial dos catalisadores de Cr, possivelmente neste caso, devido ao vapor de H<sub>2</sub>O e/ou deposição de coque na superfície do catalisador.

Foram preparados também catalisadores monolíticos a base de argila. Esses materiais foram impregnados com óxidos de ferro para se obter catalisadores com 10, 20 e 30 % em massa. Esses monolitos impregnados com óxido de ferro foram tratados com H<sub>2</sub> nas temperaturas 200, 300 e 400 °C por 1 h para formação do composto Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na superfície e nos canais do monolito. Os monolitos foram caracterizados por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia Mössbauer. Os materiais foram testados como catalisadores em duas reações: (i) decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e (ii) degradação do corante têxtil reativo Vermelho Drimarem, apresentando elevada atividade em ambas as reações.

Finalmente, a argila foi utilizada no preparo de compósitos magnéticos argila/óxido de ferro com relação em peso de 1/1, 1/2 e 1/3 e caracterizados por medidas de magnetização, DRX, espectroscopia Mössbauer, adsorção N<sub>2</sub>, RTP e MEV. Estes materiais foram estudados como adsorventes dos íons metálicos Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> em meio aquoso.

Para os materiais a base de carvão ativado foram preparados também compósitos magnéticos do tipo carvão ativado/óxido de ferro com relação em peso de 1/1, 1/2 e 1/3 e caracterizados por medidas de magnetização, DRX, espectroscopia Mössbauer, adsorção N<sub>2</sub>, RTP e MEV. Estes materiais apresentaram elevada capacidade de adsorção para os compostos orgânicos: corante têxtil Vermelho Drimarem, fenol, clorofórmio e clorobenzeno.

Os compósitos de carvão ativado foram tratados térmicamente sob atmosfera de H<sub>2</sub> nas temperaturas de 300, 500, 700 e 800 °C e testados na destruição de contaminantes orgânicos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os valores de magnetização, dados de DRX e espectroscopia Mössbauer mostraram que nas amostras tratadas a 300 e 500 °C com H<sub>2</sub> ocorre a formação de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) em maior quantidade. O mesmo estudo descrito acima foi realizado utilizando o carvão ativado puro (sem a presença de ferro). Os testes de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e degradação de corante mostraram que o carvão ativado puro apresenta maior atividade que o compósito contendo ferro, sendo sua atividade atribuída a sítios redutores criados pelo tratamento com H<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

Two classes of microporous materials based on pillared clay and activated carbon composite were studied in view to check their applicability in environmental remediation. The pillared clay was utilized in three processes: (i) as a catalyst on the oxidation of organic contaminants; (ii) in the production of magnetic adsorbents to eliminate metallic cations contaminants of water and (iii) in the production of monolith catalysts to be used in the treatment of liquid effluent. The activated carbon was used: (i) on the preparation of magnetic composites to adsorb organic contaminants and (ii) as contaminants oxidizer in aqueous medium with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The pillared montmorillonite with *keggin*,  $\text{Al}_{13}$ , was characterized with powder X-ray diffraction (XRD),  $\text{N}_2$  adsorption/desorption, infrared spectroscopy (IR), temperature-programmed reduction (TPR) and X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS). The pillarization process highly increases the specific area of the clay, from 22 to  $217 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mainly due to the microporous formation. Tests of thermal stability show that the pillar structure collapses only at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  in air. Catalysts were also prepared by impregnating the pillared clay with aqueous solution of Fe, Co, Mn, Cr and Pd. These catalysts were characterized with XRD,  $\text{N}_2$  adsorption/desorption and TPR. The impregnation with Fe or Pd collapsed the pillar structure and caused a strong decrease of the specific area. This structure collapsing was less evident for pillars impregnated with Ni, Cr, Mn or Co and the specific areas in these cases were only slightly smaller. The catalysts were tested on the chlorobenzene oxidation. It was observed the following order of catalytic activity, according to the impregnating metal:  $\text{Pd} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ni}$ . The catalyst with Pd showed the highest activity on the chlorobenzene oxidation, but some formation of byproducts was observed in this case. The catalysts with Cr or Co completely promoted the oxidation of the chlorobenzene. It was also observed that the catalysts with Cr and Co were completely deactivated after 12 h, but the Pd-catalyst kept its activity for 72 h. Tests with xylene led to a partial deactivation of the catalyst with Cr, certainly due to the presence of  $\text{H}_2\text{O}$  vapor and coke deposition. Monolith catalysts of clay were impregnated with iron oxide (10, 20 and 30 mass%). These monoliths were thermally treated under a  $\text{H}_2$  atmosphere at 200, 300 or  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h. This treatment led to the formation of a  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$  composite on the monolith surface. These catalysts were characterized with XRD and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy. The materials were then tested in

two reactions: (i)  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition and (ii) Drimaren red dye oxidation. The clay was also used to prepare the magnetic composite clay/iron oxide at ratios 1/1, 1/2 and 1/3, being the composites characterized with saturation magnetization measurements, XRD,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy,  $\text{N}_2$  adsorption, TPR and SEM and tested as adsorbents of the metallic ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in aqueous medium. They were also prepared magnetic composites based on activated carbon/iron oxide at ratios 1/1, 1/2 and 1/3, which were characterized with saturation magnetization measurements, XRD,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy,  $\text{N}_2$  adsorption, TPR and SEM. These materials showed high capacity to adsorb Drimaren red dye, phenol, chloroform and chlorobenzene. The activated carbon/iron oxide composites were treated with  $\text{H}_2$  at 300, 500, 700 and 800 °C and their activities on the decomposition of organic compounds with  $\text{H}_2\text{O}_2$  were verified. Data of magnetization, XRD and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy showed that, for the samples treated at 300 or 500 °C, maghemite and magnetite were formed on the surface of the activated carbon particles. A similar study was carried out with pure activated carbon. In this case, the  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition and the dye oxidation tests showed that the pure activated carbon present higher catalytic activity than the composite with iron, presumably due to the creation of reduction sites, after thermal treatment under  $\text{H}_2$ .

## LISTA DE ABREVIATURAS

P.A.	Padrão analítico
RTP	Redução a temperatura programada
DRX	Difratometria de raios-X
TG	Termogravimetria
BET	Brunauer, Emmet e Teller
MIMS	Espectrometria de massas por introdução via membrana
FID	Detector de ionização em chama
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
PILC	“Pillared Interlayer Clay”
FCC	“Fluid Cracking Catalysts”
SGB	Argila sem pilarizar
CA	Carvão ativado
$A_{\text{BET}}$	Área específica BET
$A_{\text{micro}}$	Área de microporos
$\text{Vol}_{\text{microp.}}$	Volume de microporos
BJH	Método de análise de distribuição de poros proposto por Barrer, Joiyner e Halenda.
$\text{Fe}_{\text{sup}}$	Ferro superficial
$\text{Fe}_{\text{comp}}$	Ferro no compósito
$B_{\text{hf}}$	Campo hiperfino
$\delta$	Deslocamento isomérico
$\Delta$	Desdobramento quadrupolar
ABS.	Absorbância

AR

Área relativa

$\sigma$

Magnetização

**“Qualquer caminho é um entre um milhão de caminhos. Portanto, um guerreiro deve sempre ter em mente que um caminho é apenas um caminho; No entanto, há uma pergunta obrigatória que o guerreiro tem de fazer: esse caminho tem coração? Se a resposta for não, não deve permanecer nele em nenhuma circunstância.”**

**(Carlos Castañeda)**

*Este trabalho, por muitas e muitas razões, é dedicado a Etelvina X. de Oliveira, Fontinelle X. de Oliveira, Jorgina X. de Oliveira e Jorge X. de Oliveira.*

*Agradeço especialmente ao Prof. Rochel por ter ensinado tanto quanto eu pude aprender, pela confiança e paciência. Por ser uma fonte de conhecimento e por dominar a arte de ensinar.*



### Agradecimentos especiais

Este trabalho não poderia ser realizado sem a valorosa ajuda dos meus amigos do laboratório de catálise, Luis Clauzio, Maurício, AnaC, AnaP, Cristina, Grazielle, Flávia, Mari, Zumba e Grazielle. Meus amigos do laboratório Mössbauer, Fátima, Cláudia, Paty, Pablo, Wagner Mussel e Fabiana.

Agradecimento especial à Rachel, companheira de aprendizado, pela amizade.

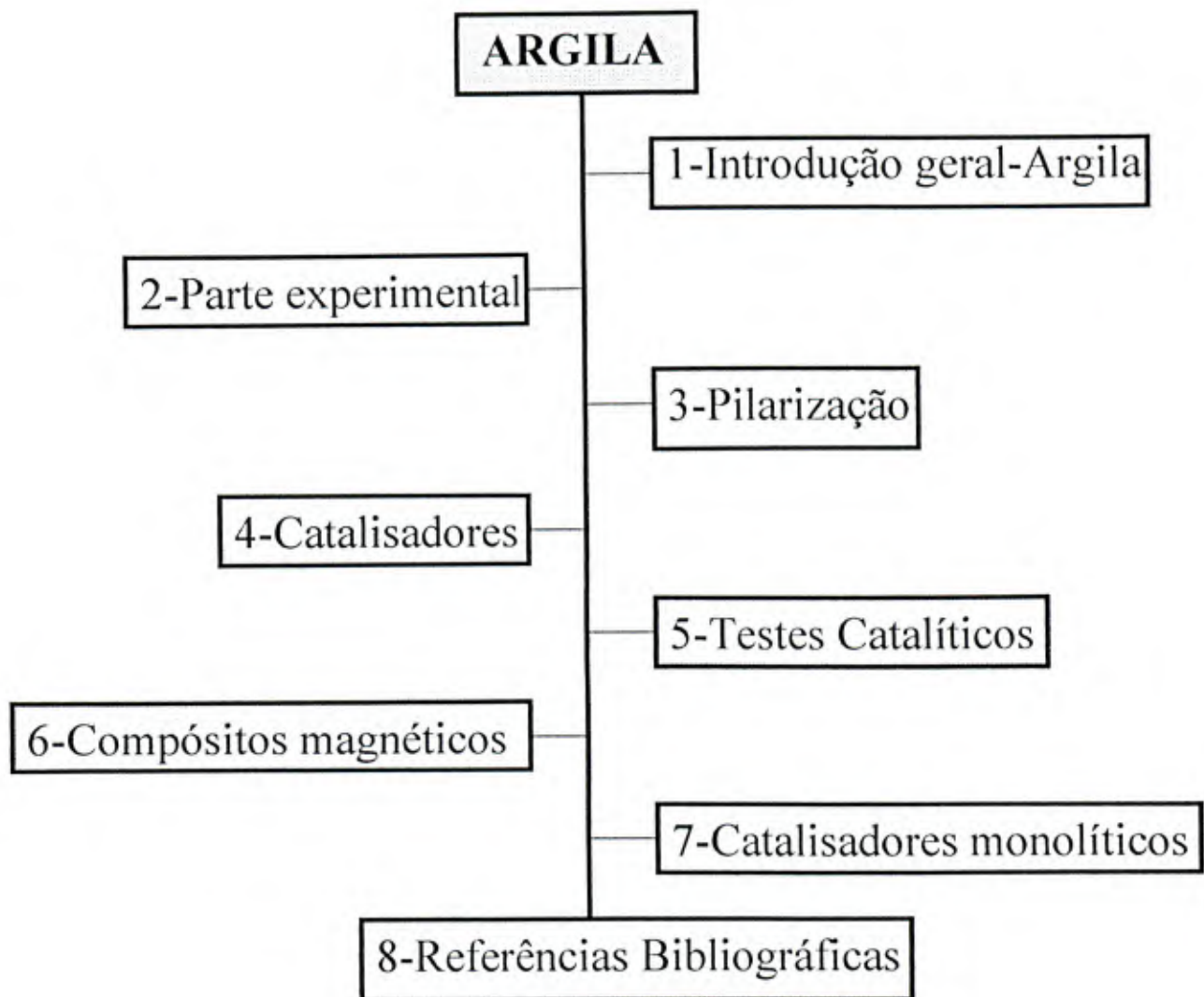
À toda minha família, em especial a Antônio “martelo”. Aos amigos de sempre, Alan “martelinho”, Silvano, Anderson “pe de meia”, Emerson “remoso”, Sormane “nem”, Jonas “remoso II” e Luiz “bitoca”.

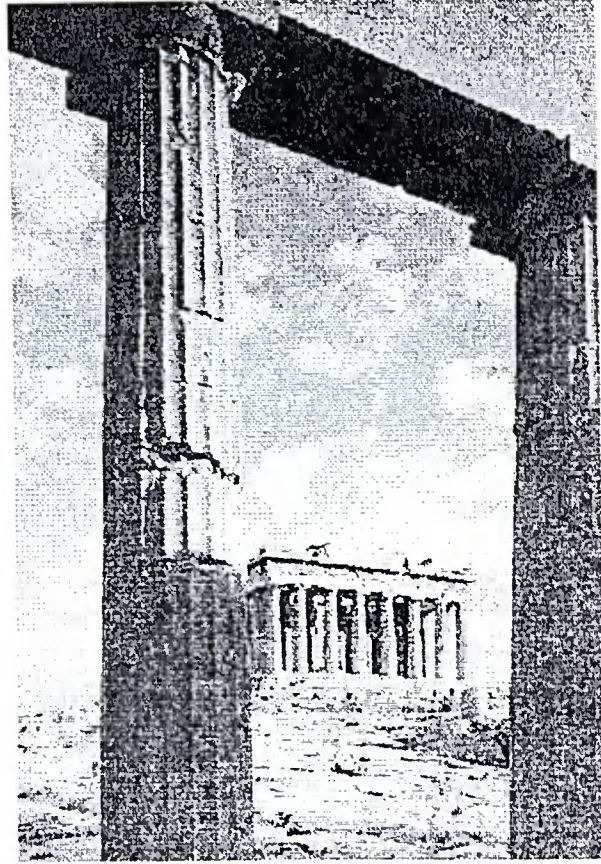
Um agradecimento especial aos amigos (quem diria...) da Argentina. Ao “maestro” Karim Sapag e sua família, Mônica, Keila e Gamal pelos ensinamentos com as argilas e principalmente pela amizade, pelos assados, massas e passeios. E a todos do grupo de Física de Superfície, Cecilia, Roly, Lalo, Felix, Loquillo, Fernando, Rodolfo, Emmanuel e Jose. Mas, para compensar, lhes ensinei como jogar futebol (nas horas vagas, claro).

Gostaria de agradecer especialmente ao professor Fabris que juntamente com o professor Milton Francisco (*in memoriam*) comecei a trabalhar desde os tempos da iniciação científica.

**Agradeço a todos do Departamento de Química da UFMG, em especial,  
aos amigos Anderson, Welerson, Adailton.**

# Parte A





Pathernon

**1 - INTRODUÇÃO GERAL – ARGILAS**

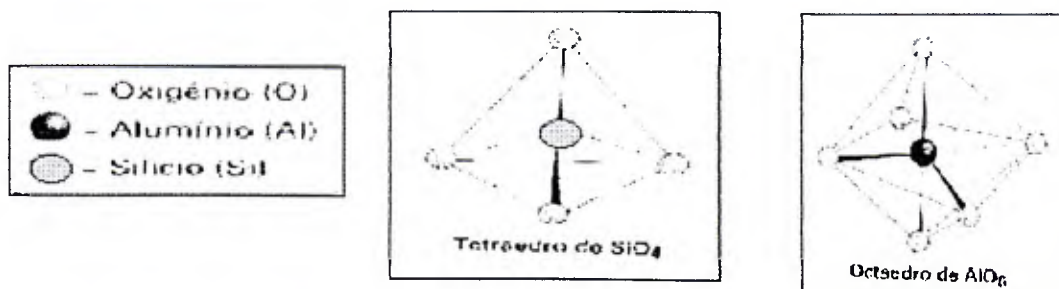
## 1.1 – ARGILAS: GENERALIDADES

O termo argila é usado com vários sentidos. Para o **ceramista**, argila é um material natural que quando misturado com água em quantidade adequada, se converte numa pasta plástica; para o **sedimentologista**, argila é um termo granulométrico abrangendo todo o sedimento em que dominam partículas com diâmetro esférico equivalente  $\leq 2 \mu\text{m}$ ; para o **petrologista**, argila é uma rocha, isto é, um agregado quase sempre friável de partículas minerais muito finas não identificáveis a olho nu ou com a lupa de mão; para o **mineralogista**, argila designa um mineral ou mistura de minerais em que predominam os chamados minerais argilosos que são silicatos hidratados em que podem participar cátions tais como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e outros, que apresentam estrutura essencialmente filitosa e granulometria muito fina; para o **pedologista**, argila é fração que compreende partículas de dimensão coloidal ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ), responsável pela fixação reversível de cátions e ânions, tais como:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.; finalmente, para um **leigo**, argila ou barro é um material natural onde, quando úmido, a bota se enterra e agarra ou onde a bota escorrega [1].

Quimicamente [2], os minerais argilosos são silicatos de alumínio/magnésio hidratados (podendo conter outros elementos como ferro, cálcio, sódio, potássio e outros) de estrutura cristalina lamelar ou fibrosa.

### A estrutura das argilas

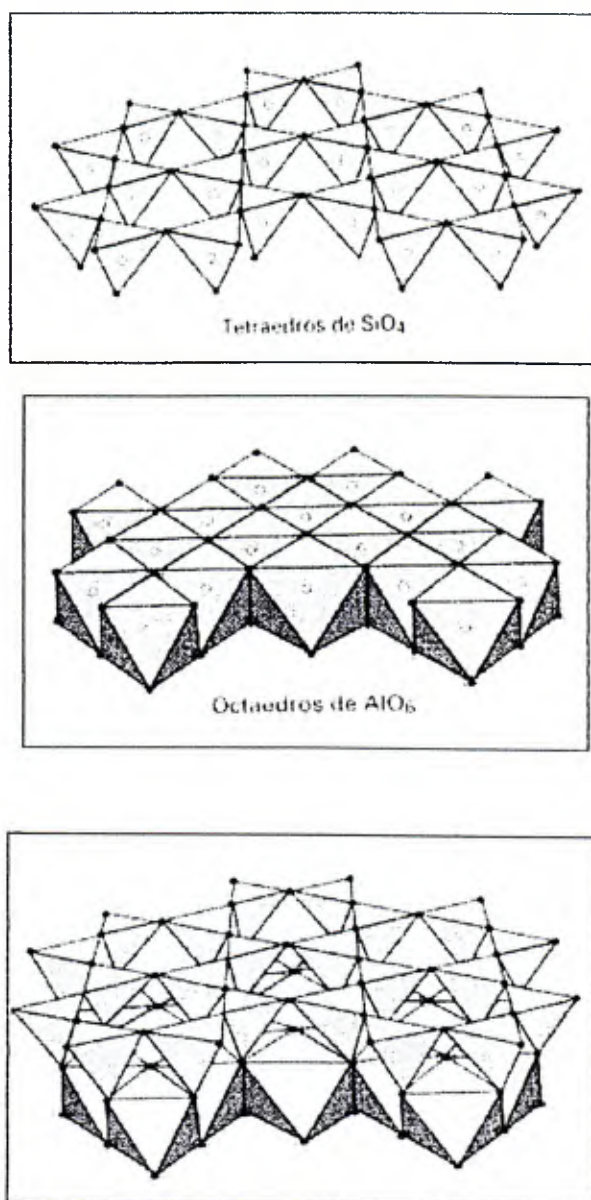
A estrutura cristalina das argilas é formada principalmente por dois grupos: (i) grupos tetraédricos: principalmente  $\text{Si}^{4+}$  e ocasionalmente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ .



(ii) grupos octaédricos: principalmente  $\text{Al}^{3+}$  e ocasionalmente  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  com um certo grau de substituição isomórfica.

Os grupos do mesmo tipo estão unidos entre si hexagonalmente formando planos de tetraedros e octaedros.

Quando um mineral argiloso apresenta um empacotamento de um plano octaédrico e um tetraédrico, é denominado 1:1 (Figura 1.1), de dois tetraédricos e um octaédrico é do tipo 2:1 e dois de cada um, do tipo 2:2.



**Figura 1.1:** Esquema da união entre as lâminas tetraédricas e octaédricas formando um mineral 1:1.

O Comitê Internacional para Estudos de Argilas (CIPEA) [3] recomenda as seguintes divisões e subdivisões para os minerais argilosos.

- (i) Silicatos lamelares: com empacotamento 1:1 ou dimórficos  
com empacotamento 2:1 ou trimórficos

com empacotamento 2:2 ou tetramórficos

- (ii) Silicatos fibrosos:                   sepiolita  
   atapulgita

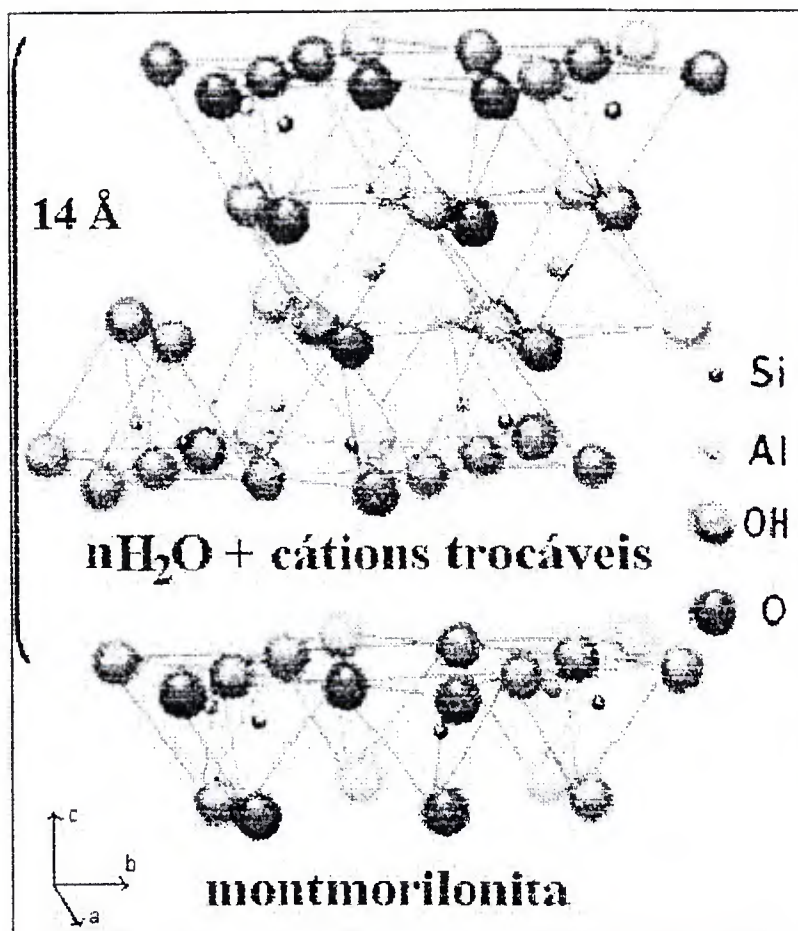
Os silicatos lamelares (filossilicatos) podem ser classificados de muitas maneiras, sendo uma das mais usadas a proposta por Bailey *et al.* [4]. Nesse sistema, os silicatos lamelares e fibrosos são classificados em oito grandes grupos, segundo o tipo de empacotamento (1:1 ou 2:1), a carga da cela unitária e o tipo de cátions interlamelares [5]. Cada um desses grupos é subdividido em *subgrupos* segundo o tipo de “folha” octaédrica e, finalmente, em *espécies*, segundo a composição química e geometria da superposição das capas individuais. Os membros do grupo das esmectitas distinguem-se por seu empacotamento do tipo 2:1 e por apresentarem carga por cela unitária de acordo com as cargas dos cátions das camadas tetraédrica e octaédrica [5].

Os sítios octaédricos geralmente alojam  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$ . Se for  $Mg^{2+}$ , todos os sítios podem estar ocupados, dando lugar a uma configuração trioctaédrica, enquanto que no caso de  $Al^{3+}$ , devido à sua maior carga só poderia ocupar 2/3 dos sítios disponíveis, que corresponde a uma configuração dioctaédrica [6].

Pode-se imaginar que a camada octaédrica dos minerais argilosos está constituída de hexágonos formados por unidades de 6 tetraedros unidos entre si, contendo em seus vértices os oxigênios com as valências livres. Essa camada pode unir-se a outra, geralmente de unidades octaédricas de hidróxidos metálicos que tenham as valências livres apontando em sentido contrário, em relação à capa tetraédrica, formando a lâmina 1:1 (caulim), Figura 1.1.

Quando se unem duas capas tetraédricas com uma central octaédrica, obtém-se uma lâmina 2:1. O grupo das esmectitas pertence à família 2:1 e compreende os minerais argilosos: montmorilonita, nontronita, beidelita, saponita, hectorita e sauconita. Dentro do grupo dos minerais argilosos, as esmectitas são as mais utilizadas na preparação de materiais pilarizados.

A Figura 1.2 ilustra a estrutura idealizada de uma esmectita. Observa-se as duas capas tetraédricas e a capa central octaédrica unidas entre si por oxigênios comuns às camadas, formando uma lâmina 2:1. As lâminas crescem na direção dos eixos **a** e **b**, e estão empilhadas com alguma ordem ao longo do eixo **c**. Entre as lâminas encontram-se cátions interlamelares hidratados compensadores de carga [7].



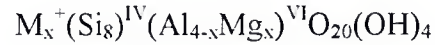
**Figura 1.2:** Estrutura 2:1 idealizada de uma esmectita (montmorilonita).

Nas esmectitas, pode haver substituição isomórfica em porcentagem moderada de silício por alumínio nas posições tetraédricas (beidelitas), e a população das posições octaédricas pode ser de alumínio (montmorilonita), ferro (nontronita), magnésio (hectorita) e outros, isoladamente ou em combinação.

A população das posições catiônicas é tal que as lâminas estão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de carga positiva, que é compensada por cátions hidratados localizados entre as lâminas estruturais. Segundo Mott [5], a carga negativa do mineral argiloso se define como **capacidade de troca catiônica (CTC)**. Esta carga negativa pode estar na camada octaédrica e/ou tetraédrica do mineral argiloso. Quando um mineral do tipo esmectítico anidro entra em contato com água ou com ambientes úmidos, os cátions se hidratam e o espaçamento basal aumenta num processo chamado “inchamento interlamelar”. Nessas condições, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions por um processo estequiométrico chamado de intercâmbio catiônico. O espaçamento entre as lâminas varia com a natureza do cátion interlamelar, com a quantidade de água disponível e com a presença de outras moléculas polares [8].



A esmectita mais utilizada na pilarização é a montmorilonita, cuja fórmula teórica é:



onde  $M^+$  é o cátion de troca e  $x$  é carga da lâmina ( $0,6 < x < 1,2$ ) [5]. Sendo que a capacidade de intercâmbio catiônico nas montmorilonitas varia de 80 a 150 meq/100g de argila [8].

As superfícies, superior e inferior, das lâminas elementares são átomos de oxigênios, e a interação entre elas é fraca. Como resultado disso, na estrutura da montmorilonita, moléculas de água e outras moléculas polares podem penetrar entre as lâminas causando a expansão da estrutura ao longo do eixo  $c$ . Essa variação de espaçamento interlamelar pode variar desde um mínimo de 9,6 Å, correspondendo ao estado em que não existem moléculas polares entre as lâminas (argila seca), até aproximadamente 21 Å, quando tais moléculas estão presentes.

Em uma montmorilonita, pode-se considerar uma cela unitária formada por 20 oxigênios e quatro grupos OH, com 8 sítios tetraédricos e 6 octaédricos (Figura 1.3).

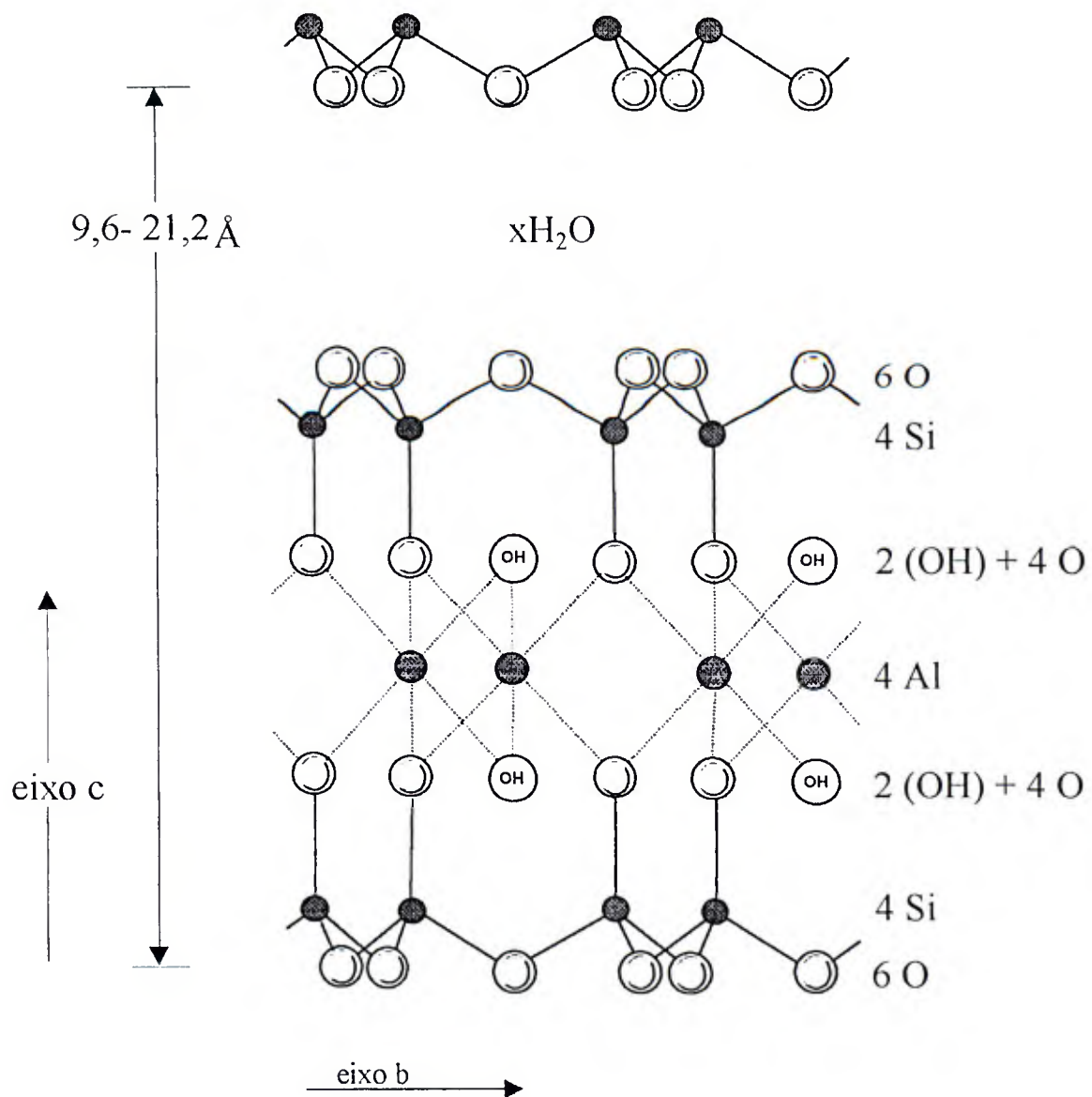


Figura 1.3: Esquema da projeção da cela unitária da montmorilonita.

A distribuição de carga teórica, sem substituição isomórfica seria:

$6 \text{ O}^{2-}$	$12^-$	
	$\text{H}_2\text{O}$ interlamelar	
$6 \text{ O}^{2-}$	$12^-$	camada tetraédrica
$4 \text{ Si}^{4+}$	$16^+$	
$4 \text{ O}^{2-} + 2 \text{ OH}^-$	$10^-$	íons comuns a ambas camadas
$4 \text{ Al}^{3+}$	$12^+$	camada octaédrica
$4 \text{ O}^{2-} + 2 \text{ OH}^-$	$10^-$	íons comuns a ambas camadas
$4 \text{ Si}^{4+}$	$16^+$	camada tetraédrica
$6 \text{ O}^{2-}$	$12^-$	
	$\text{H}_2\text{O}$ interlamelar	
$6 \text{ O}^{2-}$	$12^-$	

#### *Propriedades das argilas – Montmorilonita*

A montmorilonita apresenta interessantes propriedades físico-químicas que lhe confere um grande número de aplicações na indústria, sendo aproveitada fundamentalmente sua grande capacidade adsorvente e suas propriedades ácidas [8]. Sua utilização pode ser incrementada e melhorada modificando-se convenientemente sua textura e os centros ativos, por exemplo com a formação de pilares.

Por apresentar pequeno tamanho de partícula e suas propriedades de intercalação, as montmorilonitas têm uma apreciável área superficial, que é parâmetro fundamental para os processos de adsorção e reações catalíticas. Suas propriedades são amplamente conhecidas na literatura [9]. Há sessenta anos, Eugene Houdry descobriu que esmectitas modificadas acidamente produziam gasolinas com alto rendimento, como catalisadores no craqueamento do petróleo [10]. Esses catalisadores foram extensamente utilizados na forma comercial, até que com o aparecimento de outros materiais mais puros quimicamente, mais estáveis e seletivos (zeólitas, faujasitas), foram passados a um segundo plano.

## 1.2 - ARGILAS PILARIZADAS

Um interesse cada vez maior vem sendo dedicado aos processos catalisados por argilas, especialmente os que utilizam argilas tratadas de modo a conterem, nos seus espaços interlamelares, cátions grandes (cátions complexos ou polioxicátions), que agem como “pilar” entre camadas consecutivas do argilomineral. Essas argilas assim tratadas, denominadas de **argilas pilarizadas**, têm sido muito estudadas para uso em catálise [7-13].

**Argilas intercaladas:** O processo de intercalação refere-se à inserção *reversível* de compostos numa estrutura “hospedeira”, com a manutenção da estrutura desta última. O fenômeno de intercalação, apresentado especialmente pelos sólidos que possuem morfologia fibrilar ou lamelar, tem sido bastante estudado nos últimos anos. Os compostos de intercalação apresentam vantagens evidentes para a catálise heterogênea, pois podem fornecer uma matriz porosa com tamanho e distribuição de poros controlados e com centros ativos adequadamente dispersos, o que pode permitir pensar em processos catalíticos com atividade e seletividade elevadas [13].

**Argilas pilarizadas:** Pode-se definir como pilarizadas as argilas, geralmente 2:1, que contêm, no espaço interlamelar, grandes cátions termicamente estáveis, que impedem o colapso do empilhamento das camadas 2:1 quando aquecidas a mais de 400 °C. O espaçamento basal de uma argila pilarizada, portanto, deveria ser mantido num valor elevado, não baixando até 9-10 Å com o aquecimento, o que caracteriza o colapso da estrutura.

Introduzidas por Vaughan, Lussier e Magee em 1979 [14], baseados na formação de compostos interlamelares por derivados orgânicos, pretendiam suprir as limitações das zeólitas no craqueamento e hidrocraqueamento das frações pesadas do petróleo, processo que se despontava pelos elevados preços do petróleo em 1973. Existe um incentivo particular para o desenvolvimento de “*Fluid Cracking Catalysts*” (FCC), capazes de converter as moléculas grandes existentes nas frações pesadas de óleos em frações mais leves, principalmente a gasolina. As zeólitas, o catalisador FCC tradicional, contêm poros relativamente pequenos de 6 a 9 Å, e por tal motivo requerem um pré-processamento das moléculas grandes antes de poderem ser utilizadas [12].

Devido à necessidade de se utilizar materiais com poros grandes, surgiu o interesse por **argilas pilarizadas** que podem ter poros maiores que os das zeólitas. A bibliografia contendo a preparação e aplicação das argilas pilarizadas é bastante vasta,

onde algumas revisões cobrindo vários aspectos do tema podem ser encontrados na literatura recente [13-18].

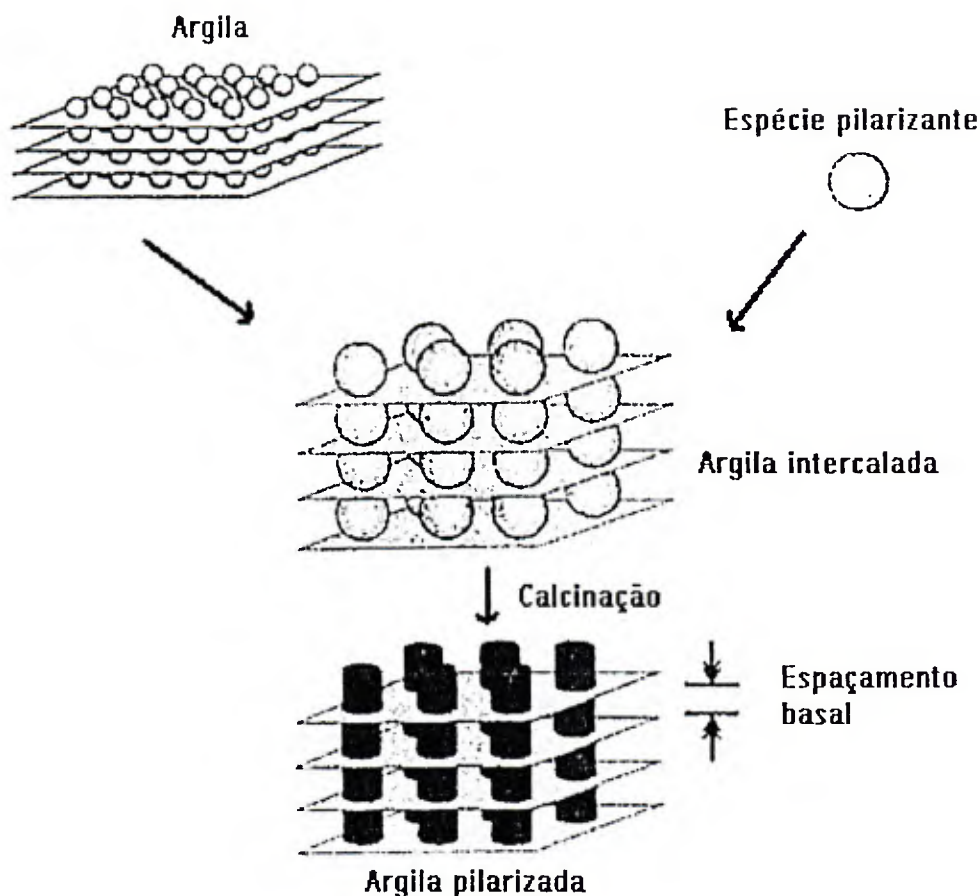
### *Pilarização*

Os filossilicatos, como a montmorilonita, possuem a propriedade de que os cátions interlamelares que compensam a deficiência de carga das lâminas podem ser intercambiados por quase qualquer espécie catiônica. Esses cátions hidratam-se facilmente, produzindo um inchamento da estrutura, com conseqüente abertura das lâminas, possibilitando o intercâmbio com outros cátions volumosos. Assim, quando esses cátions são substituídos por cátions grandes e de forma adequada, as lâminas se separam e a estrutura mantém-se aberta. Os materiais assim produzidos, apresentam área superficial e um volume de poros mais desenvolvidos do que a argila de partida, constituindo o que na literatura denomina-se argila intercalada [19].

A existência de argilas naturais ou sintéticas intercaladas é conhecida há 40 anos [19-20]. A idéia original de se empregar as esmectitas como peneiras moleculares foi introduzida por Barrer [21], com suas investigações sobre a intercalação de tetralquilamônio entre as lâminas do silicato. Os estudos realizados tanto sobre esses materiais como sobre outros silicatos, utilizando como agentes intercalantes, alquilamônio [22], complexos organometálicos [23] e moléculas enzimáticas [24], mostraram que estes se decompunham em temperaturas baixas ( $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), o que limitava sua aplicação em muitos processos catalíticos. Assim, dirigiu-se a investigação à busca de novas espécies catiônicas capazes de desenvolver uma estrutura estável a altas temperaturas, permitindo seu emprego como material de intercalação.

Os avanços realizados na química da intercalação e nos processos de hidrólises de sais metálicos, levaram à utilização de cátions polihidroximetálicos. Trabalhos pioneiros nesses processos foram divulgados por Vaughan [25], Brindley [26], Lahav [27], Occelli [28] e Yamanaka [36] entre outros.

Os cátions comumente utilizados são polihidróxidos provenientes de íons metálicos que apresentam na dissolução características favoráveis para a hidrólise. Uma vez intercalados entre as lamelas, transformam-se por calcinação em óxidos que funcionam como suporte moleculares (pilares), que impedem que as lâminas se desmoronem após desidratação e calcinação (Figura 1.4).



**Figura 1.4:** Esquema das etapas de formação dos pilares e aparecimento dos poros.

A Figura 1.5 mostra esquematicamente uma argila 2:1 pilarizada. Entre as lâminas elementares 2:1 (A) aparecem os pilares (P) que mantêm as lâminas separadas a uma distância  $D$ . O espaçamento basal ( $d_{001}$ ) é a distância entre as bases de duas lâminas separadas pelos pilares. Esses pilares são cátions grandes que foram introduzidos na argila por troca catiônica com os cátions interlamelares naturais da argila. Os cátions interlamelares da argila que não sofrem troca continuam no espaçamento interlamelar (B) e estão representados na figura como cátions residuais ( $\square$ ). Os pilares têm grupos funcionais ( $\bullet$ ) que lhes conferem certas propriedades catalíticas e estão separados por uma distância interpilar (E).

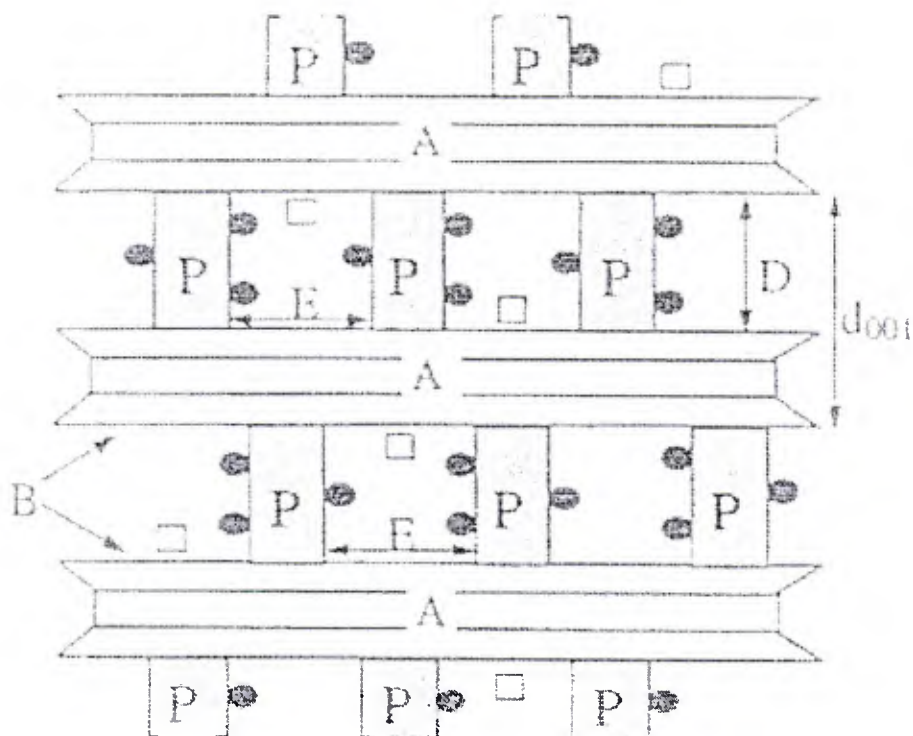


Figura 1.5: Esquema de uma argila 2:1 pilarizada.

- |                               |                                |
|-------------------------------|--------------------------------|
| A – Lâmina elementar 2:1      | B – Espaço interlamelar        |
| P – Unidade pilarizante       | D – Distância entre as lâminas |
| $d_{001}$ – Espaçamento basal | E – Distância entre os pilares |
| •- Grupo funcional            | □ - Cátions de troca residuais |

O processo de pilarização consta da preparação do agente pilarizante (oligomerização) e da inserção propriamente dita, que consiste no intercâmbio catiônico dos cátions da argila pelos oligômeros preparados. Produzem-se argilas pilarizadas pela intercalação tanto de cátions complexos como de polihidroxicações que, por aquecimento posterior, geram compostos estáveis. O tamanho dos poros das argilas pilarizadas depende do tamanho e do número de cátions pilarizantes, podendo ser controlado por variação do método e das condições de preparação. Entre os fatores que influenciam as propriedades físico-químicas (porosidade, estabilidade térmica e acidez residual) dos materiais pilarizados estão: o tipo de hidroxicação utilizado, a concentração do mesmo, o pH do meio de reação, a relação oligocátion/argila e os tratamentos térmicos posteriores [29].

A preparação do agente pilarizante pode ser realizada por síntese interna ou externa. Na síntese interna o agente pilarizante é preparado no espaço interlamelar da

argila, a formação da estrutura lamelar é gradual e pode ser considerada como um processo natural simulado. Na síntese externa, o agente pilarizante é preparado e separado. Os cátion-pilares são, então, intercambiados com os que estão presentes na argila. A reação de intercâmbio é rápida, sendo que a síntese externa é a mais adequada, uma vez que apresenta grande versatilidade e admite a preparação do agente pilarizante em um sistema puro, sob condições controladas [8].

Na literatura, aparecem argilas pilarizadas com hidróxidos e compostos organometálicos de diversos elementos químicos, tais como: Al [27-35], Fe [36], Ni [37], Ti [32, 34, 38, 39], Cr [40, 41], Zr [29, 32, 34, 40], U, Mn, V e Nb. Em geral, as variáveis do processo de pilarização são [3]:

- (i) propriedades da argila, tais como composição e localização da carga na lamela;
- (ii) a solução oligomérica;
- (iii) o processo de intercâmbio catiônico, a pilarização propriamente dita;
- (iv) tratamentos posteriores tais como lavagem, secagem, calcinação e etc;

Os materiais pilarizados listados na literatura apresentam espaçamentos basais que variam de 16,4 a 28,4 Å e áreas BET calculadas através de análises de adsorção de N<sub>2</sub> de 200 a 500 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> [14].

#### *Agentes pilarizantes: Alumínio*

Uma grande variedade de cátions polinucleares tem sido utilizada na preparação de argilas pilarizadas. Os parâmetros mais importantes que afetam a formação e as propriedades desses cátions são [42].

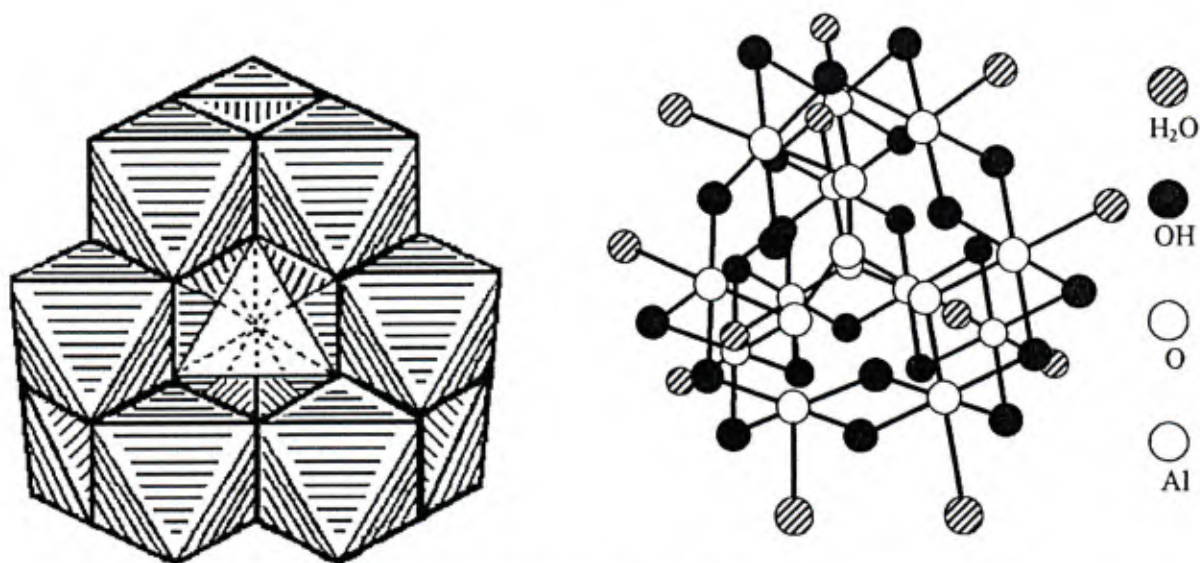
- i) a concentração do íon metálico;
- ii) a basicidade ou grau de hidrólise (relação molar OH/Metal);
- iii) temperatura de preparação;
- iv) tempo e temperatura de envelhecimento;
- v) método de preparação;

Segundo trabalhos da literatura [43], dois tipos de reagentes pilarizantes a base de alumínio podem ser utilizados na pilarização de argilas. O primeiro consiste numa solução conhecida como cloridrato de alumínio (ACH) que é um produto comercial preparado por reação de HCl aquoso com alumínio metálico, enquanto o segundo é uma solução base/AlCl<sub>3</sub> hidrolisada preparada com relações molares OH/Al entre 1,0 e 2,5.

A forma exata dessas espécies não é conhecida. Sabe-se [44] que a espécie em maior quantidade é o íon Keggin [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>+7</sup>, ou abreviadamente cátion Al<sub>13</sub>.



A Figura 1.6 ilustra a estrutura desse íon, onde um Al ocupa uma posição central num octaedro com quatro oxigênios ( $\text{AlO}_4$ ) e os doze restantes ocupam posições definidas por grupos OH e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . O tamanho desse cátion é compatível com a distância de 8



a 10 Å, usualmente observado nos materiais pilarizados.

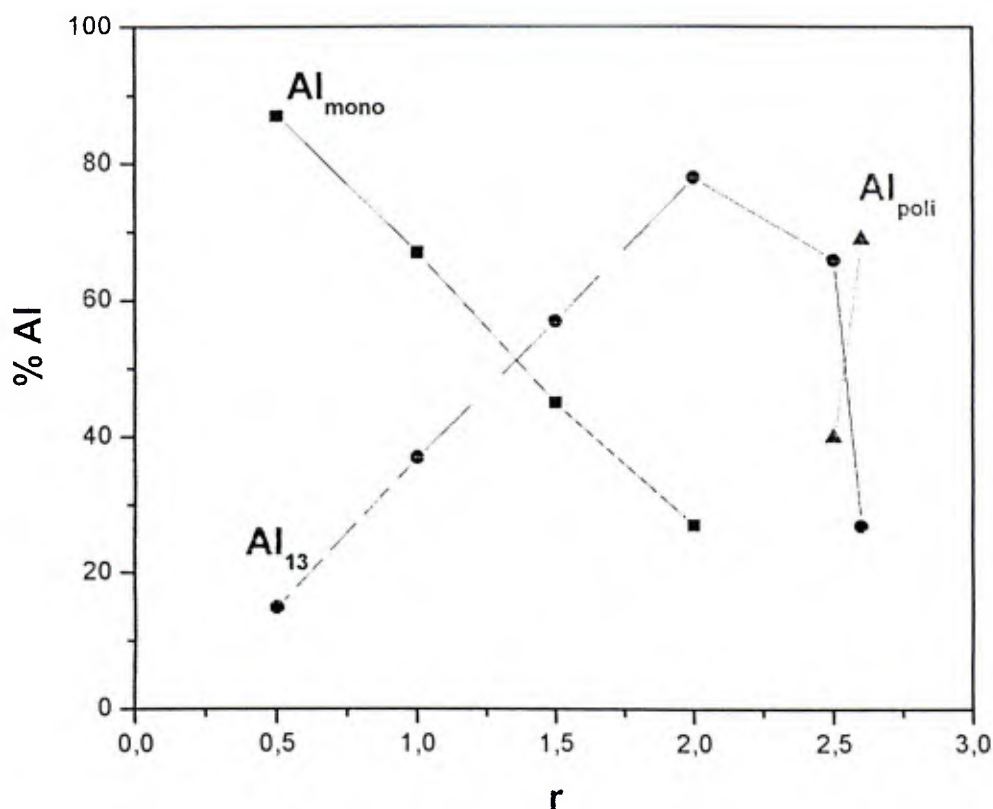
**Figura 1.6:** Esquemas da estrutura do cátion Keggin:  $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{7+}$  [44]

Sterte [42] estudou a formação dos oligômeros de alumínio e observou que o  $\text{Al}^{3+}$  pode ser extensivamente hidrolisado sem precipitações até a relação de OH/Al de 2,5 (definida como basicidade) pela adição de uma base. Em soluções com basicidade igual ou menor do que 1,5 as espécies em maior quantidade são cátions monoméricos. O conteúdo em monômeros decresce gradualmente com o aumento da basicidade.

O conteúdo das espécies diméricas em soluções básicas de Al depende do método de preparação da solução. Um conteúdo relativamente alto de dímeros foi encontrado em soluções com basicidade superior a 1,0, preparadas pela adição de carbonato de sódio a uma solução de  $\text{AlCl}_3$ . Por outro lado, para soluções preparadas por adição de NaOH a  $\text{AlCl}_3$ , o conteúdo de dímeros é baixo. O cátion  $\text{Al}_{13}$  aparece em todas as soluções básicas de Al, independentemente do método de preparação, para basicidade acima de 0,3.

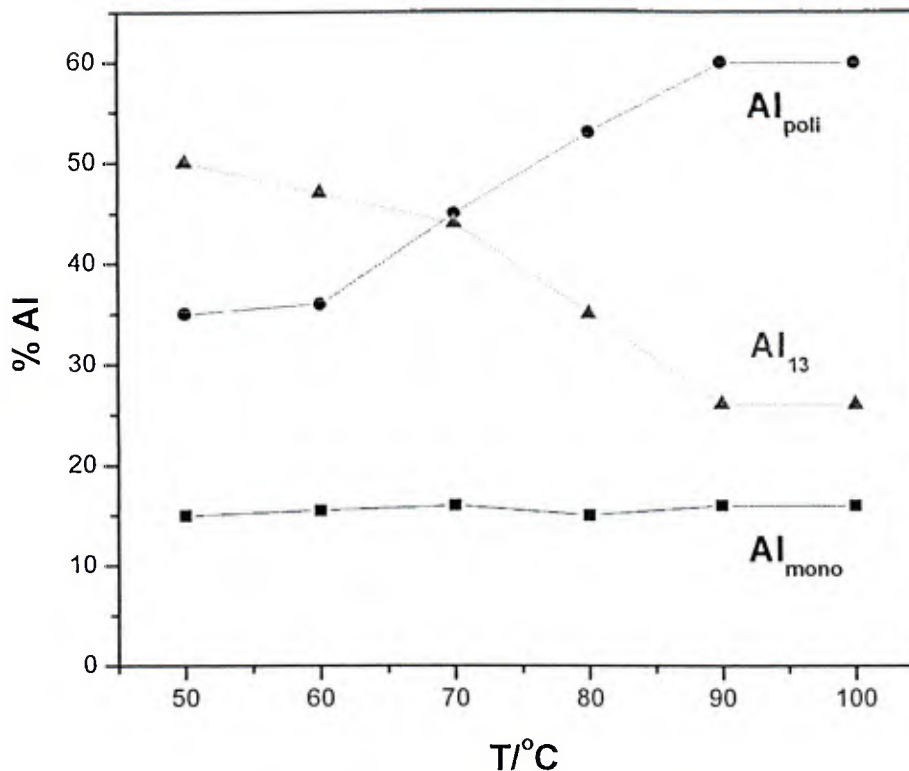
A Figura 1.7 mostra a forma de distribuição de Al em suas distintas espécies com diferentes basicidades, para soluções preparadas pela hidrólise de  $\text{AlCl}_3$  através da adição de NaOH. Observa-se que com o aumento da basicidade ocorre uma diminuição das espécies monoméricas ( $\text{Al}_{\text{mono}}$ ) e um aumento da espécie  $\text{Al}_{13}$  (ion Keggin). Para uma basicidade igual a 2,0, observa-se maior quantidade da espécie  $\text{Al}_{13}$ , enquanto que para

maiores basicidades ocorre uma diminuição dessa espécie e a formação de espécies poliméricas ( $Al_{poli}$ ).



**Figura 1.7** - Espécies produzidas a partir da hidrólise de  $AlCl_3$  em função da basicidade  $r$  ( $OH/Al$ ), sendo  $C_{Al} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  [2].

A distribuição das diferentes espécies de alumínio em solução depende também da temperatura de preparação (Figura 1.8). Observa-se que a formação de  $Al_{13}$  é favorecida a baixas temperaturas, enquanto as espécies poliméricas ( $Al_{poli}$ ) são formadas preferencialmente a altas temperaturas. A quantidade da espécie monomérica ( $Al_{mono}$ ) mantém-se praticamente constante, demonstrando não depender da temperatura de preparação.



**Figura 1.8:** Espécies produzidas a partir da hidrólise de  $\text{AlCl}_3$  em diferentes temperaturas de preparação ( $r = 2,15$ ;  $C_{\text{Al}} = 1,27 \text{ mol L}^{-1}$ ) [12]

### 1.3 – PROPRIEDADES DAS ARGILAS PILARIZADAS

As propriedades dos materiais pilarizados dependem em grande parte da metodologia, do material pilarizante e da argila utilizada. Além das propriedades como área superficial e espaçamento basal, são igualmente importantes do ponto de vista de aplicação desses materiais, propriedades como estabilidade térmica e acidez.

**Estabilidade térmica:** dado que as argilas pilarizadas são materiais compostos, sua estabilidade global está limitada por aquela que seja menor dentro dos componentes que formam a estrutura. De modo geral, os fatores que devem ser considerados ao analisar a estabilidade das argilas são [45]: estabilidade das lâminas, estabilidade do pilar, estabilidade da união pilar-lâmina e densidade dos pilares no espaçamento interlamelar.

**Estabilidade das lâminas:** Cada argila possui uma estabilidade máxima associada às trocas estruturais de suas próprias lâminas. Isso faz com que o limite de estabilidade seja diferente quando se utiliza montmorilonita (500-700 °C), beidelita (700-800 °C) ou rectorita (> 800 °C). Esse último material tem recebido particular atenção, por apresentar elevada estabilidade sob condições hidrotérmicas [46].

Estabilidade do pilar: Os pilares são estáveis a temperaturas superiores a 500 °C, e essa estabilidade pode ser modificada pela utilização de pilares mistos, como no caso de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$  [47].

Estabilidade da união pilar-lâmina: Depende das características da preparação e das características próprias da argila utilizada, como por exemplo, a densidade de carga basal. É difícil explicar o que acontece em casos específicos, dado o conhecimento parcial que se tem da união pilar-lâmina.

Densidade dos pilares no espaço basal: Tem sido demonstrado que argilas pilarizadas obtidas a partir de partículas de argila de tamanho pequeno possuem maior estabilidade que aquelas formadas por partículas grandes [48], atribuindo-se esse aumento à densidade de pilares no material final.

**Acidez:** As argilas em geral possuem acidez do tipo Brönsted e do tipo Lewis. A acidez Brönsted essencialmente resulta da dissociação das moléculas de água adsorvidas. Essa dissociação é induzida pelo campo elétrico dos cátions de intercâmbio com os quais as moléculas de água estão associadas [49]. Também contribuem com a acidez de Brönsted a presença de grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ) superficiais provenientes da ruptura de  $\text{Si-O-Si}$  da camada tetraédrica. A acidez de Lewis resulta da baixa coordenação de átomos de Al ou Mg na borda do cristal e da presença de cátions de intercâmbio ácidos.

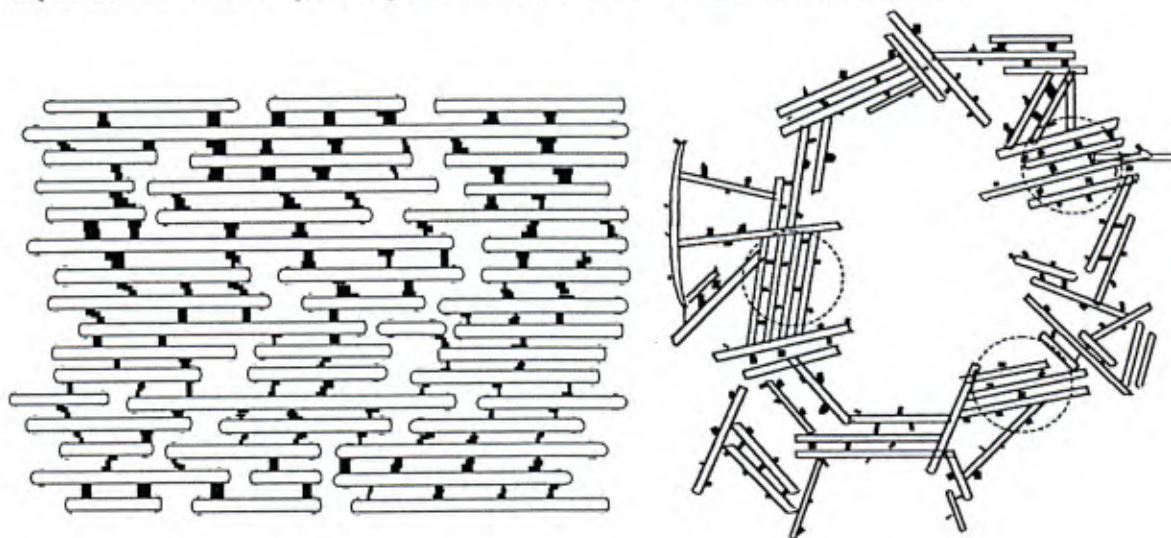
Geralmente admite-se que os pilares são a maior fonte de acidez Lewis. Ming-Tuan e colaboradores [50] observaram que a acidez Lewis varia significativamente com o tipo de hidroxidação utilizado. Materiais pilarizados com distintos hidróxidos mostraram a seguinte ordem de acidez Lewis:  $\text{Ti} > \text{Zr} > \text{Al} > \text{Fe}$  e Ni. Além disso, o número de centros ácidos aumenta com a quantidade de pilares, mas decresce com o aumento da temperatura de calcinação.

A acidez de Brönsted está relacionada com os grupos OH [50]. Com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição na acidez Brönsted. Entre 300 – 500 °C ocorre praticamente o desaparecimento da mesma [51], podendo ser devido à desidroxilação da superfície e/ou pela perda total das moléculas de água. Vaughan e Colaboradores [52] sugeriram que a reação de desidratação-desidroxilação dos cátions poliméricos interlamelares é dada pela equação:



A desidratação-desidroxilação dos pilares libera prótons que poderiam aumentar a acidez de Brönsted, mas isso não ocorre porque a altas temperaturas os prótons do espaçamento interlamelar migram até a camada octaédrica, onde não estão acessíveis, desestabilizando a estrutura [53]. Por outro lado, as amostras calcinadas apresentam principalmente acidez de Lewis.

Vários trabalhos têm sido apresentados com respeito à secagem do material para promover a desidratação-desidroxilação. Pinnavaia *et al.* [44] concluíram que secagem a frio, mantém a estrutura do material floclado (agregados com poros  $> 10 \text{ \AA}$ ), ao passo que uma secagem em estufa facilita o agregado “cara a cara”, mais ordenado e com menor tamanho de poros ( $6 - 9 \text{ \AA}$ ), mas mais estável frente a tratamento térmicos. A Figura 1.9 apresenta um esquema das possíveis orientações dos materiais lamelares, na forma de agregados orientados cara a cara e outra menos ordenada com orientações cara a cara, cara a aresta e aresta a aresta. Esse esquema apresentado por Ocelli [54] explica também a formação dos diferentes tipos de poros encontrados nos materiais lamelares.



**Figura 1.9:** Esquema das orientações dos materiais lamelares

#### 1.4 – ARGILAS PILARIZADAS COMO CATALISADORES

Nos últimos anos, a viabilidade da utilização de argilas pilarizadas como suportes vem sendo explorada, especialmente por causa das propriedades ácida e textural desses sólidos. Usualmente, metais de transição são depositados nas argilas pilarizadas por meio de troca iônica, ou por impregnação das amostras calcinadas. Cobre, vanádio e platina são as fases ativas mais utilizadas na impregnação, e em menor extensão, molibdênio, cobalto, e outros elementos [55].

As argilas pilarizadas, dependendo do cátion metálico utilizado na impregnação e também do tipo de pilar, podem ser utilizadas em diversos tipos de reações catalíticas. Algumas aplicações desses materiais estão relacionadas a seguir.

As reações descritas na Tabela 1.1 são essencialmente de craqueamento, alquilação, isomerização e metatese, reações que utilizam tipicamente as propriedades ácidas das argilas. Por outro lado, propriedades redoxes de catalisadores baseados em argilas/metais têm sido pouco exploradas até o momento.

**Tabela 1.1:** Usos de argilas pilarizadas como catalisadores em diferentes processos catalíticos [18].

<i>Reação</i>	<i>Argila pilarizada</i>
<b>Craqueamento de gásóleo</b>	Al-montmorilonita
<b>Craqueamento de cumeno</b>	Ga/Al, Cr-montmorilonita
<b>Craqueamento de n-parafinas</b>	Al-beidelita
<b>Craqueamento trimetilpentanos</b>	Ti, Al-bentonita, mont.
<b>Isomerização de m-xileno</b>	Al, Ga-montmorilonita
<b>Isomerização de 2,2,4 – trimetilpentano</b>	Al, Ga-beidelita
<b>Isomerização de n-parafinas</b>	Al-bentonita
<b>Oligomerização de propileno</b>	Al-montmorilonita
<b>Conversão de cicloexano a benzeno</b>	Cr-montmorilonita
<b>Síntese Fisher – Tropsch</b>	Fe-montmorilonita
<b>Hidroxilação de fenol e éterfenol</b>	Al-bentonita
<b>Formação de eterglicol de epóxido e álcool</b>	Al-montmorilonita
<b>Alquilação de tolueno com metanol</b>	Al-montmorilonita
<b>Alquilação de aromáticos com olefinas</b>	Al-bentonita
<b>Conversão de metanol</b>	La, La/Ni-montmorilonita
<b>Redução catalítica seletiva de NO com NH<sub>3</sub></b>	Cr, Fe, Ti, Zr, Al-bentonita
<b>Oxidação de propeno a acetona</b>	Al, Al/Fe, Al/Re-bentonita
<b>Metatese de propeno</b>	Mo/Al-montmorilonita

Neste trabalho, foram combinadas as propriedades ácidas das argilas, sua microporosidade (alta área superficial específica) com a propriedade redox de óxidos de metais de transição. Argilas pilarizadas contendo, nos espaços microporosos interlamelar, compostos de metais de transição tais como Cr, Co, Mn, Ni etc. serão estudadas como

catalisadores para a oxidação de contaminantes orgânicos, especialmente organoclorados em fase gasosa.

Algumas aplicações recentes de argilas pilarizadas em reações redox têm sido: oxidação de álcoois [56, 57], decomposição de óxido nitroso [58], oxidações em fase líquida com  $\text{H}_2\text{O}_2$  [59-61], redução [62] e oxidação [63] de  $\text{NH}_3$ , redução de óxidos de nitrogênio com  $\text{NH}_3$  [64-66], hidrogenação de benzeno [67], reações fotocatalíticas [68, 69], hidrodesulfurização [70] e oxidação alílica [71].

Os trabalhos encontrados na literatura relativos à oxidação de organoclorados, o tema desta tese, foram publicados pelo grupo italiano de Lenarda e colaboradores [72, 73] oxidando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e alguns testes com  $\text{CCl}_4$  e  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .

#### *Definição: catalisador*

Um catalisador, em sua definição amplamente aceita, é uma substância que atua sobre a energia de ativação, criando um caminho alternativo para a reação, sem que seja consumido no processo [74]. Os catalisadores são formados, normalmente, por dois ou mais componentes que desempenham uma determinada função: fase ativa, promotor e suporte.

A *fase ativa* é a principal responsável pela atividade catalítica.

O termo *promotor* é aplicado às substâncias que não são cataliticamente ativas, mas que levam a fase ativa a funcionar com maior capacidade. Sua forma de atuar não é sempre clara, mas existem três possíveis funções: (i) textural, inibindo o crescimento das partículas pequenas da fase ativa; (ii) eletrônica ou estrutural, dissolve-se na fase ativa alterando seu caráter eletrônico; (iii) modifica a resistência ao envenenamento protegendo a fase ativa das impurezas dos reagentes ou geradas por reações secundárias. Os “catalisadores” promovidos geralmente possuem 75 % ou mais da fase ativa no conjunto fase ativa-promotor.

O *suporte* é o veículo da fase ativa e dos promotores presentes, com várias funções sendo uma das mais importantes a de maximizar a área superficial da fase ativa, proporcionando uma superfície extensa onde esta possa dispersar-se constituindo pequenos cristalitos. A fase ativa constitui normalmente entre 0,1 e 20 % em peso do catalisador total. Usualmente, supõe-se o suporte cataliticamente inativo por si mesmo, mas em união com a fase ativa pode participar de forma importante na reação.

Um método clássico para a preparação de catalisadores heterogêneos consiste da impregnação de um suporte com uma fase cataliticamente ativa. Alumina, sílica, titania e zircônia são os suportes mais utilizados.

## 1.5 - OS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS COMO PROBLEMA AMBIENTAL

Neste trabalho, as argilas pilarizadas foram estudadas como suporte de catalisadores para a oxidação de contaminantes organoclorados. Uma grande variedade de compostos organoclorados vem sendo produzida industrialmente nas últimas décadas, para várias finalidades, como por exemplo herbicidas, pesticidas, plásticos, solventes, refrigeradores, etc [75,76]. Compostos organoclorados apresentam em geral boa estabilidade química e são reciclados quando economicamente viável. No entanto, existem situações onde a recuperação destes compostos é tecnicamente difícil ou a concentração é demasiado baixa. Nessas circunstâncias, os resíduos organoclorados têm que ser descartados. Existe grande preocupação sobre a contaminação do meio-ambiente por compostos organoclorados [77-86]. Os principais problemas ambientais causados por substâncias organocloradas são o da poluição dos meios hídricos, esta oriunda da lixiviação dos solos pela chuva, e a poluição atmosférica causada pelos organoclorados voláteis (e.g., CFC e haletos de metila, etila e vinila) [87]. Pesquisas relacionadas à toxicidade e propriedades carcinogênicas destes compostos têm chamado a atenção de órgãos governamentais e indústrias, no que concerne às maneiras apropriadas de descartar seguramente os resíduos [85]. Recentemente, a EPA (“Environmental Protection Agency”) publicou uma lista de compostos organoclorados que devem ser controlados rigidamente no meio ambiente, entre eles figuram clorofórmio, tetracloreto de carbono, 1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetileno, hexacloroetano e compostos clorados aromáticos em geral [80, 81].

Atualmente, a tecnologia utilizada para a destruição destes compostos organoclorados é a incineração a altas temperaturas (acima de 1000°C), a qual produz principalmente CO<sub>2</sub> e HCl, além de pequenas quantidades de Cl<sub>2</sub>, CO e outros subprodutos [83]. Este processo é extremamente caro, dado (i) o alto consumo de combustível para produzir as temperaturas de incineração [84], (ii) operação com baixas concentrações do composto organoclorado e a (iii) necessidade de materiais especiais para a construção de reatores que sejam resistentes à corrosão por HCl, Cl<sub>2</sub> e por óxidos de cloro. Outros problemas associados à incineração são:



- a formação de óxidos de nitrogênio(NO e NO<sub>2</sub>) através de reações térmicas de N<sub>2</sub> com O<sub>2</sub> que são altamente indesejáveis por causarem a chuva ácida,
- a combustão incompleta, especialmente de compostos aromáticos policlorados, que forma e libera na atmosfera compostos extremamente tóxicos como as clorodioxinas e os clorodibenzofuranos (ambos cancerígenos) [86]
- formação de materiais particulados suspensos na atmosfera.

Uma alternativa à incineração é um processo catalítico capaz de oxidar completamente compostos organoclorados de distintas classes em condições brandas de reação. Várias classes de catalisadores têm sido descritas na literatura para a oxidação de compostos organoclorados, entre eles metais nobres como Pd, Pt e Rh suportados [88, 89], óxidos de metais de transição como Cr, Cu, Mn, Co, Ni e óxidos de natureza ácida como por exemplo TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, zeólitas, etc [90-96]. Os metais nobres suportados mostram alta atividade, mas o alto custo e a pobre estabilidade devido à sinterização e desativação por HCl e Cl<sub>2</sub> impedem o uso destes catalisadores industrialmente. Com excessão de óxidos de cromo [97-101], óxidos de metais de transição mostram baixa atividade catalítica para a oxidação de compostos organoclorados e se desativam rapidamente devido à presença de HCl e Cl<sub>2</sub> e formação de coque [91]. No caso do cromo, uma séria desativação é observada devido à presença de HCl e Cl<sub>2</sub> que formam o oxicloreto de crômio CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, que é volátil e se perde do catalisador [92]. Para os catalisadores de natureza ácida, o principal problema é a desativação por formação de coque [96].

## 1.6 - CATALISADORES MONOLÍTICOS A BASE DE ARGILA

Neste trabalho foi utilizado uma argila para a preparação de catalisadores monolíticos. Alguns materiais argilosos apresentam a vantagem de apresentar propriedades plásticas, favorecendo a formação dos monolitos, apresentando ainda elevada resistência térmica e mecânica. Além disso, os sítios ácidos presentes nesses materiais podem influenciar determinadas reações catalíticas.

Catalisadores monolíticos têm sido extensivamente utilizados para controle de emissões estacionária e automotiva. A Tabela 1.2 apresenta algumas das aplicações em que catalisadores monolíticos têm sido utilizados [102].

**Tabela 1.2:** Aplicações de monolitos cerâmicos

---

Controle da emissão automotiva
Filtro de particulados
Controle de emissão estacionária
Combustão de fumaça
Filtros de metais fundidos
Estocagem de gás natural
Purificação de ar
Destruição de ozônio
Incineração catalítica
Trocadores industriais de calor
Ultrafiltração
Suporte catalítico em processo Químico
Filtração de água

---

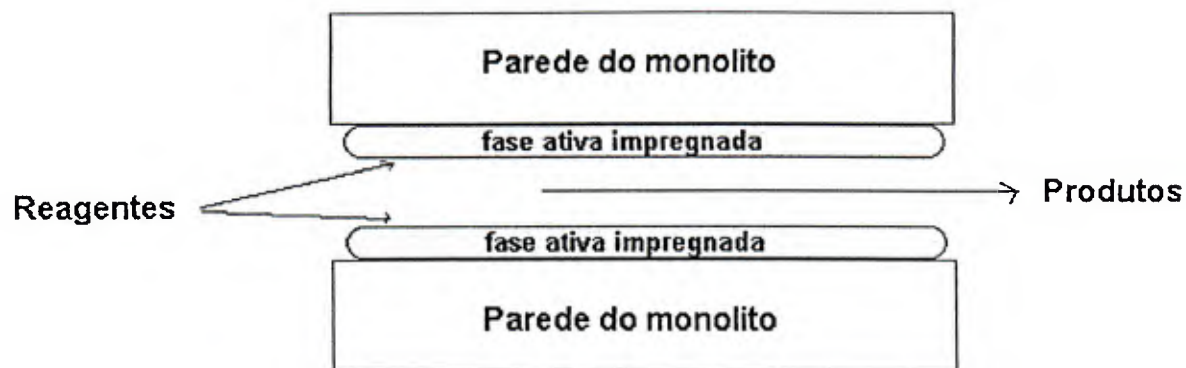
O crescente aumento na utilização de reatores monolíticos em substituição aos leitos particulados deve-se às diversas vantagens, tais como, (i) possuem paredes finas, (ii) mostram alta área superficial geométrica, (iii) podem trabalhar com altos fluxos sem perda de carga/pressão, (iv) boa performance na transferência de massa e (v) facilidade para separação dos produtos.

#### *O que é um monolito e como é usado em reatores catalíticos?*

Suportes monolíticos são estruturas compostas por repetidos canais feitos de materiais cerâmicos ou metálicos, mas alguns também podem ser feitos de plástico (Figura 1.10). Em aplicações catalíticas, o monolito é geralmente composto de um material que apresente alta resistência mecânica e térmica e elevada área específica, por exemplo,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e cordierita. A fase cataliticamente ativa, tais como, metais ou óxidos metálicos são dispersos nas paredes do monolito.

#### **Figura 1.10:** Exemplos de estruturas monolíticas

Durante as reações catalíticas, os reagentes penetram nos canais, interagem com o catalisador nas paredes do monolito e o produto resultante passa pelos canais até a saída. Um esquema dos canais dos monolitos cobertos com a fase ativa é mostrado na Figura 1.11.



**Figura 1.11:** Esquema de reação em um canal idealizado de um monolito

### *Vantagens de um monolito comparado ao leito empacotado*

Uma das mais importantes vantagens do monolito está no fato de possuir uma elevada área de abertura frontal, resultando em uma pequena resistência ao fluxo apresentando, portanto baixa queda de pressão. A baixa queda de pressão, ou seja, a pequena resistência ao fluxo no sistema proporciona menor perda de energia e permite a operação onde elevados fluxos são necessários.

A primeira utilização em grande escala de monolitos cerâmicos foi em 1970, quando um conversor catalítico foi instalado em veículos nos Estados Unidos. Foi escolhido um material cerâmico conhecido como cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) de baixa expansão térmica e com alta resistência à fratura devido ao choque térmico.

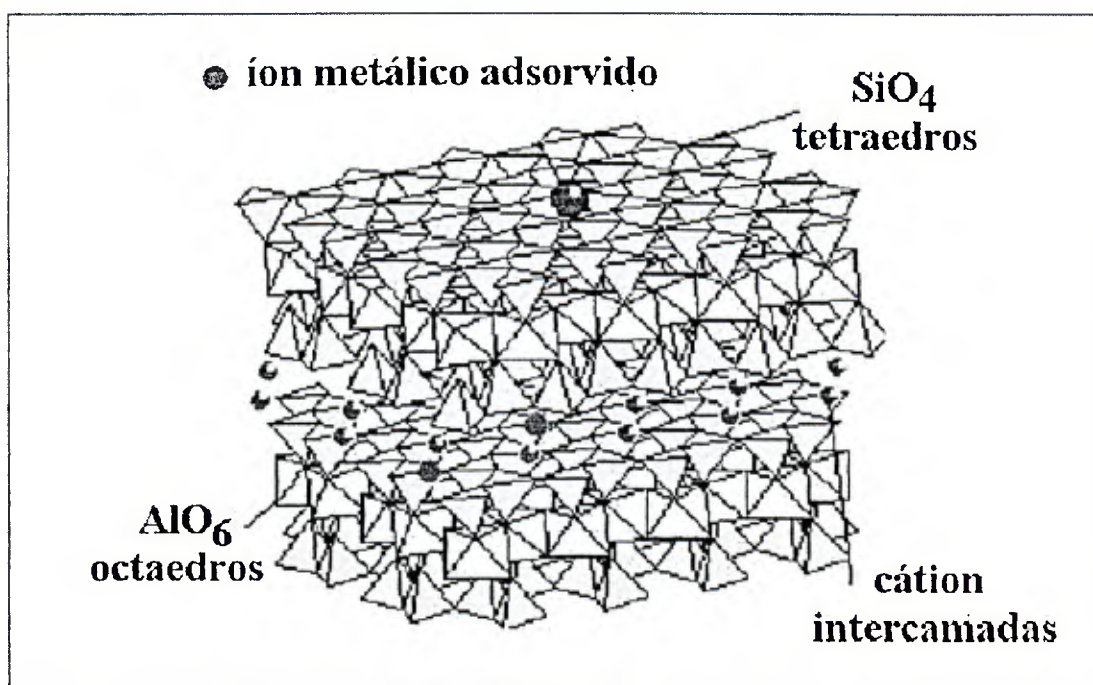
Os monolitos oferecem elevada área geométrica/superficial com um reator mais leve e compacto comparado aos leitos pulverizados. O menor peso permite um aquecimento mais rápido do catalisador, favorecendo a conversão de poluentes em um curto período de tempo uma vez que o processo é iniciado. Devido à sua estrutura unidirecional, são mais resistentes às vibrações mecânicas e ao atrito comparado aos leitos empacotados de catalisadores particulados. Além disso, sua estrutura permite grande liberdade de orientação no exaustor.

Desde 1980, essencialmente todo conversor catalítico manufaturado para automóvel utiliza monolitos cerâmicos. Atualmente, o monolito é o suporte escolhido para quase todas as aplicações ambientais onde um elevado fluxo e uma baixa queda de pressão são exigidas. A estrutura aberta permite seu uso com gases com alto teor de particulado, tais como geradores de eletricidade a carvão e motores a diesel, sem apresentar problemas com entupimento do sistema. Para operações em condições extremas, onde é elevado o acúmulo de particulados, o monolito pode ser facilmente limpo com jato de ar ou por lavagem química [103].

Nesta parte do trabalho, monolitos à base de argila:TiO<sub>2</sub> 1:1 foram impregnados com óxido de ferro (10, 20 e 30 % em massa), tratados com H<sub>2</sub> nas temperaturas 200, 300 e 400 °C e testados na degradação do corante vermelho drimarem em solução aquosa.

### 1.7 – UTILIZAÇÃO DE ARGILAS COMO ADSORVENTES

Como as zeólitas, a capacidade de adsorção de metais pelas argilas é devido às cargas negativas presentes na estrutura dos minerais silicatados. Esta carga negativa é compensada pela adsorção de espécies carregadas positivamente, fornecendo à argila a habilidade de atrair e reter cátions tais como os metais pesados [108-111]. A elevada área superficial das argilas também contribui para sua alta capacidade de adsorção [104]. A Figura 1.12 mostra esquematicamente os metais adsorvidos localizados tanto na superfície como entre as camadas de uma argila lamelar.



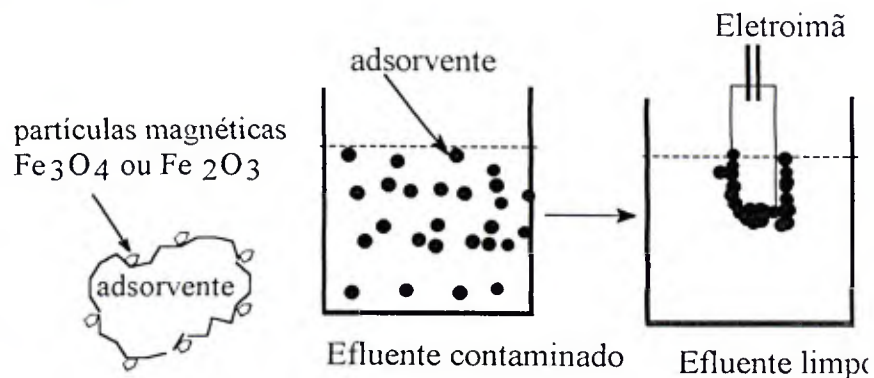
**Figura 1.12:** Esquema de adsorção de íons metálicos numa argila lamelar

Mais recentemente, a literatura relata muitos trabalhos apresentando argilas tratadas com sais orgânicos de amônio e também modificadas com organossilanos [105] para hidrofobizar a superfície da argila na tentativa de melhorar a adsorção de determinados compostos orgânicos. A adsorção de pesticidas [106-108] e compostos organoclorados voláteis [109] em argilas modificadas também têm sido alvo de muitas publicações recentes.

## 1.8 – ADSORVENTES MAGNÉTICOS

Neste trabalho foram desenvolvidos adsorventes magnéticos que combinam as propriedades de adsorção das argilas ou carvão ativado com as propriedades magnéticas de óxidos de ferro para formar compósitos magnéticos. Esses compósitos podem ser usados como adsorventes de contaminantes em água e, posteriormente, serem removidos do meio por um simples processo magnético de separação (Figura 1.13).

Muitos exemplos de aplicação da tecnologia de partículas magnéticas em problemas ambientais têm sido tratado recentemente. Por exemplo, o uso de partículas de magnetita para acelerar a coagulação em esgotos [114], magnetita recoberta com polímeros funcionalizados para a remoção de radionuclídeos do leite [115], poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno) para a adsorção de corantes orgânicos [116] e partículas de magnetita recobertas por polímeros para a remediação de contaminações com óleo [117]. Entretanto, todos esses materiais apresentam baixa área superficial específica ou baixa capacidade de adsorção que limitam suas aplicações. Além disso, a preparação destes materiais magnéticos descritos acima é complexa, exigindo várias etapas e materiais especiais.



**Figura 1.13:** Compósito magnético e sua separação magnética do meio aquoso.

**2 – PARTE EXPERIMENTAL – ARGILAS**

## 2.1-PILARIZAÇÃO DA MONTMORILONITA

O processo de pilarização da montmorilonita pode ser dividido em três partes: (i) preparação da solução pilarizante, (ii) adição da solução pilarizante à argila e eliminação dos íons cloreto e (iii) secagem e calcinação.

### *Preparação da solução pilarizante*

A solução pilarizante (oligômero de alumínio) foi preparada gotejando lentamente uma solução de NaOH ( $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ ) à uma solução de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ), sendo esta última mantida sob vigorosa agitação a  $40^\circ\text{C}$ . A temperatura e a relação  $\text{OH/Al}=2$  foram escolhidas de maneira a se obter uma maior quantidade dos íons keggin (oligômero de alumínio) [2,12]. A solução pilarizante foi envelhecida por 24 h antes de sua adição à suspensão da montmorilonita.

### *Obtenção da argila pilarizada*

A pilarização da montmorilonita foi obtida pela adição lenta da solução pilarizante à uma suspensão contendo 15 g de montmorilonita em 400 mL de água. Este processo é seguido da eliminação dos íons cloreto utilizando membranas de diálise e água bidestilada. A eliminação dos íons cloreto foi monitorada através da medida da condutividade da água em contato com as membranas de diálise contendo a argila intercalada. O material pilarizado (PILC) é finalmente obtido após secagem em estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 24 h e calcinação a  $600^\circ\text{C}$  por 1 h. As quantidades acima foram acertadas para se obter uma relação de Al/argila igual a 20 meq.

## 2.2 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados por impregnação da argila pilarizada com diferentes sais metálicos. Esse método consiste em colocar em suspensão o suporte (argila pilarizada) com a solução do precursor (sal metálico), que contém o metal na forma de íons.

Foram utilizados nas impregnações os sais: cloreto de manganês (II), nitrato de ferro (III), nitrato de cromo (III), cloreto de cobre (II), sulfato de níquel (II), nitrato de cobalto (II) e cloreto de paládio (II). As quantidades dos sais utilizados foram calculadas de maneira a produzir um material contendo 5 % em peso do metal no suporte de argila. A

suspensão da argila com o sal metálico foi mantida em agitação por cerca de 30 min a temperatura do ambiente, quando foi observada a homogeneidade. Este processo foi seguido de secagem em estufa a 80 °C e calcinação em mufla a 600 °C por uma hora em ar.

A impregnação foi realizada de duas maneiras: após a pilarização e simultaneamente à pilarização.

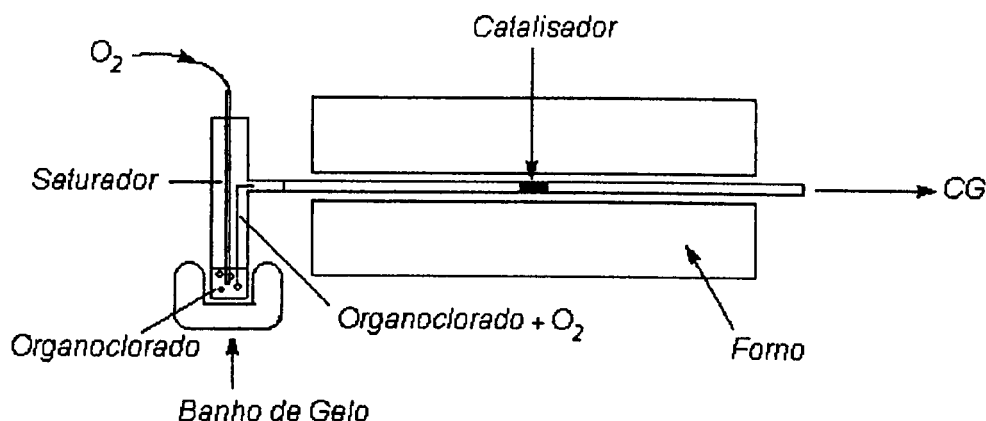
a) Impregnação após a pilarização: foi preparada uma suspensão da argila pilarizada em uma solução do sal metálico evaporando-se o solvente por aquecimento a 80 °C em estufa por 24 horas, seguido de calcinação em 600 °C em ar por 1 hora. Essa série de catalisadores foi identificada com **M-imp**, onde **M** é o metal utilizado na impregnação.

b) Impregnação durante o processo de pilarização: Neste procedimento, o sal metálico foi introduzido na solução do oligocátion durante o processo de pilarização, ou seja, adicionou-se o sal metálico antes da calcinação da argila, sendo essa série identificada como **M-dop**.

### 2.3 - TESTES CATALÍTICOS

As argilas pilarizadas e impregnadas com os diversos sais metálicos foram testadas como catalisadores para a oxidação de clorobenzeno. As reações catalíticas foram conduzidas em um reator de leito fixo com 30 mg do catalisador, passando-se um fluxo de ar sintético (30 mL min<sup>-1</sup>). O composto organoclorado foi introduzido na corrente de ar através de um saturador, com temperatura controlada (Figura 2.1). Para o clorobenzeno, a temperatura do saturador foi mantida a 0°C, produzindo uma pressão de vapor de aproximadamente 4 mmHg e uma concentração de aproximadamente 0,57% (em volume). Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa (Shimadzu / GC 17A), equipado com detector FID e coluna capilar Alltech Econo-Cap SE (30m x 0,32mm x 0,25µm).





**Figura 2.1:** Esquema da montagem utilizada nos testes catalíticos

## 2.4 – COMPÓSITOS MAGNÉTICOS ARGILA/ÓXIDO DE FERRO

Para a obtenção dos compostos magnéticos argila/óxido de ferro, 100 mL de uma solução de NaOH ( $5 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi lentamente adicionada à uma mistura de sais de ferro,  $FeSO_4 \cdot 6H_2O$  (14 mmol),  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (28 mmol) e argila (bentonita - VETEC) a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  sob vigorosa agitação. As quantidades foram ajustadas de maneira a se obter compostos argila/óxido de ferro nas proporções 1/1, 2/1 e 3/1. Após a adição de NaOH o material foi seco a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Para comparação foi sintetizado também o óxido de ferro puro, sem a adição de argila.

Os compostos magnéticos argila/óxido de ferro foram testados como adsorventes de metais contaminantes. Para tanto foram obtidas isotermas de adsorção a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando 50 mL de soluções ( $10, 20, 50$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) dos íons  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Os testes de adsorção foram realizados utilizando 50 mg do composto adsorvente e um tempo de equilíbrio de 24 h. As soluções metálicas tiveram o pH ajustado em 5,0 e as concentrações determinadas por absorção atômica (Carls Zeiss Jenna AAS).

## 2.5 – CATALISADORES MONOLÍTICOS

Os monolitos utilizados como suportes foram preparados à base de argila: $TiO_2$  (1:1) nos laboratórios do Dr. Pedro Avila (ICP-Madri). Os catalisadores foram preparados por impregnação do suporte com  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  para se obter materiais contendo 10, 20 e 30 % em massa de  $Fe_2O_3$ . Em seguida, os materiais impregnados, secos e calcinados em ar por 4 h foram tratados sob fluxo de  $H_2$  ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) nas temperaturas 200, 300 e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h.

Testes de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram avaliados utilizando 7 ml de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio e um monolito de aproximadamente 500 mg. A oxidação do corante têxtil Vermelho Drimarem ( $10 \text{ mL}$  de uma solução  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi realizada em um sistema estático e monitorada por um espectrofotômetro UV/Vis Beckman DU 640.

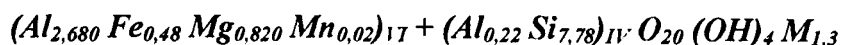
### 3 – ARGILAS PILARIZADAS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

#### RESUMO

Nesta parte do trabalho, a montmorilonita foi pilarizada com o oligômero de alumínio e caracterizada por DRX e isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>. Análises por DRX mostram um aumento no espaçamento basal  $d_{001}$  de 12,6 para 17,7 Å, após o processo de pilarização. A pilarização resultou também em um aumento de área superficial específica de 22 para 217 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e a área de microporos de 11 para 170 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

### 3.1 - CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA UTILIZADA NA PILARIZAÇÃO

Para a síntese das amostras pilarizadas foi utilizada uma argila proveniente da mina SANTA GEMA da província de San Juan na Argentina, apresentando a seguinte fórmula química:



onde VI e IV referem-se aos números de coordenação das posições tetraédricas e octaédricas, respectivamente, e M aos cátions interlamelares.

A amostra, que devido à sua origem foi chamada de SGB, foi caracterizada por DRX, RTP e BET.

#### *Difratometria de raios-X*

Pela técnica DRX, identificou-se os distintos minerais presentes na argila de partida. A Figura 3.1 apresenta o difratograma de raios-X para a amostra SGB (argila sem pilarizar), em que são indicados os valores de espaçamento interplanar. A Tabela 3.1 associa esses valores de espaçamento interplanar aos minerais responsáveis pelas reflexões e suas intensidades relativas.

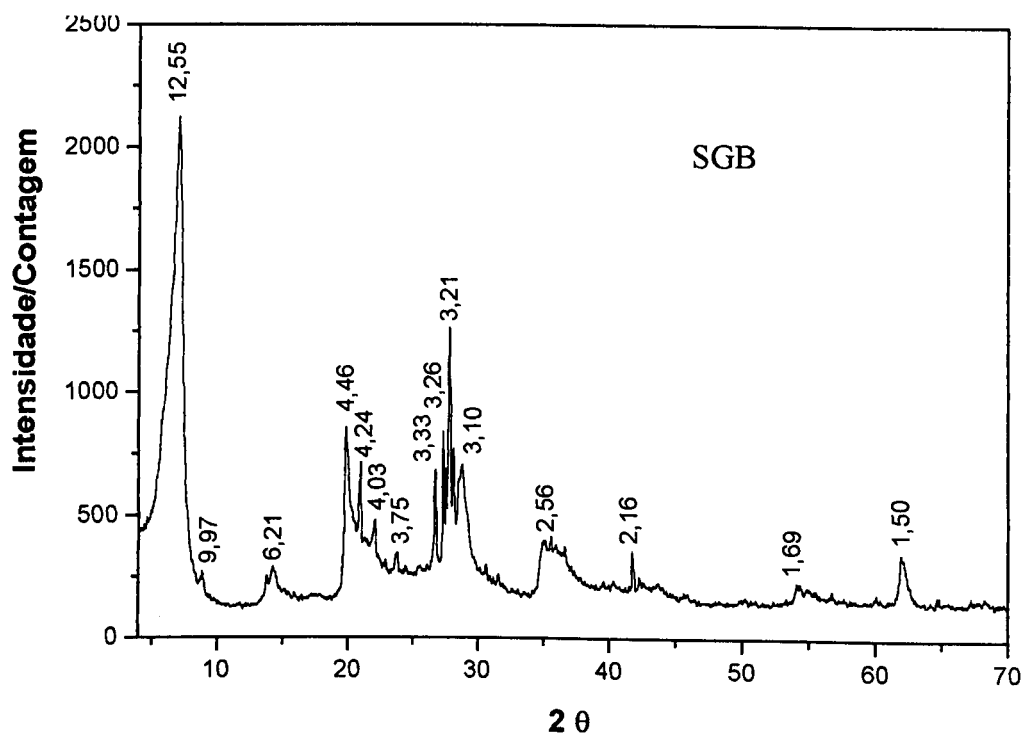


Figura 3.1: DRX da argila natural sem tratamento (reflexões d/Å)

**Tabela 3.1:** Atribuições de espaçamento interplanar ( $d$ ) e a intensidade relativa ( $I_{relat.}$ ) referentes ao DRX da amostra SGB.

$d/\text{Å}$	<i>Mineral</i>	$I_{relat.}$
12,55	Montmorilonita	100
4,46	Montmorilonita	35
4,24	Quartzo	17
4,03	Feldspato	15
3,75	Montmorilonita	20
3,33	Quartzo	32
3,21	Feldspato	20
2,56	Montmorilonita	24
1,69	Montmorilonita	12
1,50	Montmorilonita	15

A presença de quartzo é identificada por seu pico característico a aproximadamente 3,33 Å, enquanto o feldspato por seu pico característico próximo a 3,21 Å [1]. A reflexão referente ao mineral montmorilonita que apresenta  $d=12,55$  Å corresponde ao valor de espaçamento entre as lâminas desse mineral, ou seja, refere-se ao espaçamento  $d_{001}$  [1, 2].

#### *Isoterma de adsorção/dessorção de $N_2$*

A análise dos dados referentes à isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 76 K por aplicação da teoria BET para a argila de partida (SGB) fornece os seguintes resultados:

-Área superficial BET ( $S_{BET}$ ) = 22 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>

-Volume adsorvido a pressão relativa ( $P/P_0$ ) 0,99 em líquido ( $V_{total}$ ) = 0,078 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>

A Figura 3.2 mostra a isoterma obtida, semelhante às que são encontradas na literatura [3] para materiais montmoriloníticos.

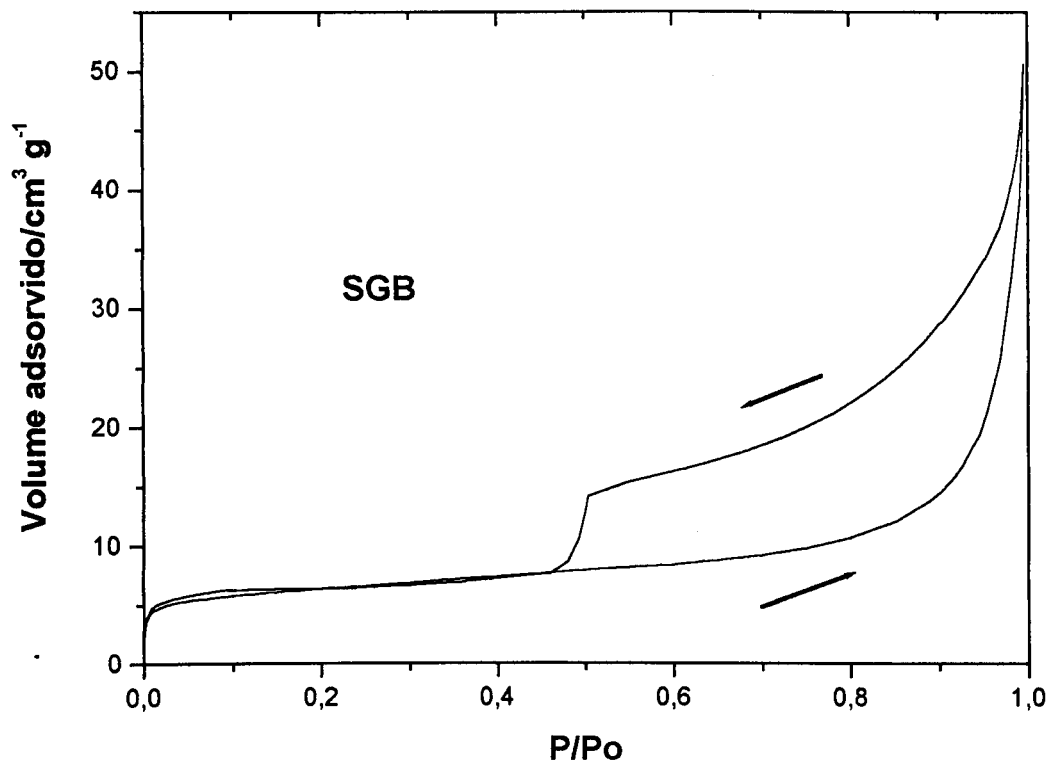


Figura 3.2: Isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  da amostra SGB.

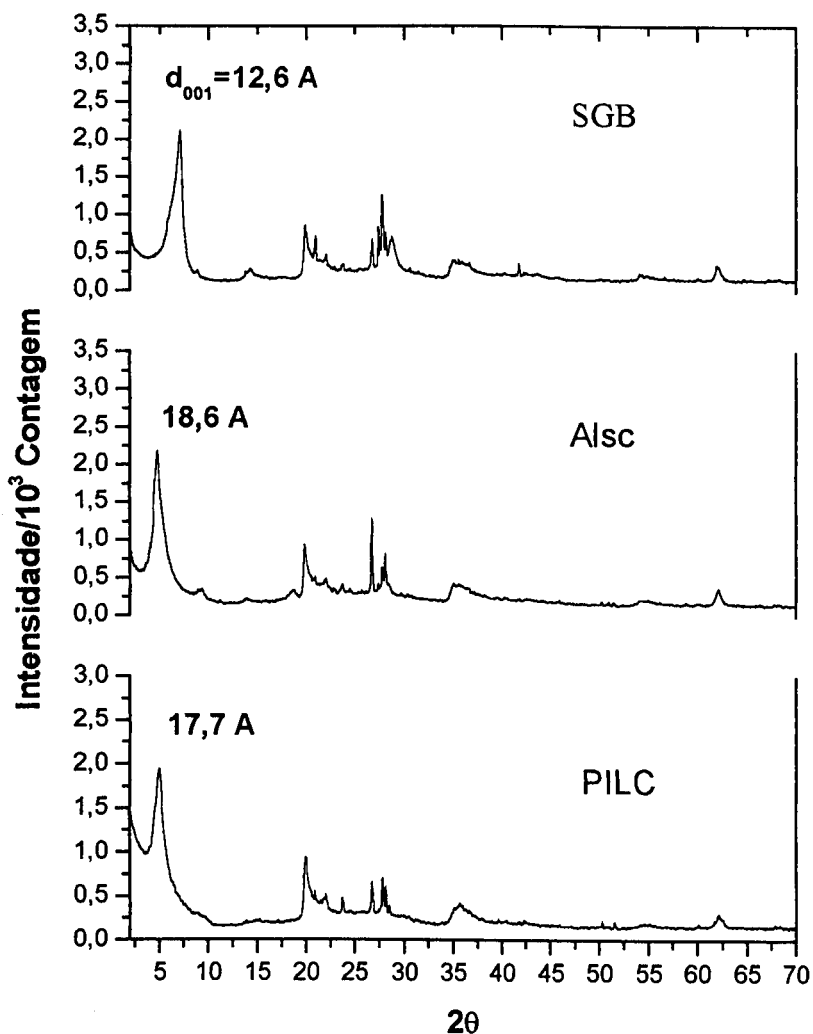
A isoterma detecta a baixa porosidade da amostra tanto na zona micro como na mesoporosa, sendo esta última provavelmente de natureza interparticular, devido à sua presença a pressões relativamente altas. A forma apresentada pela isoterma, com a presença da histerese de dessorção, sugere uma classificação do tipo IV segundo BDDT [145], característica de sólidos mesoporosos. A histerese não apresenta o traçado paralelo nas etapas de adsorção e dessorção, típicos de materiais lamelares, o que sugere a presença de impurezas. Estas impurezas estão provavelmente relacionadas às fases quartzo e feldspato identificadas por DRX [4].

### 3.2 - CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA PILARIZADA

Após a intercalação a amostra foi denominada **Alsc** referindo-se à argila contendo o polioxocátion de Al, sem calcinação. A amostra calcinada foi denominada **PILC** (*Pillared Interlayer Clay*).

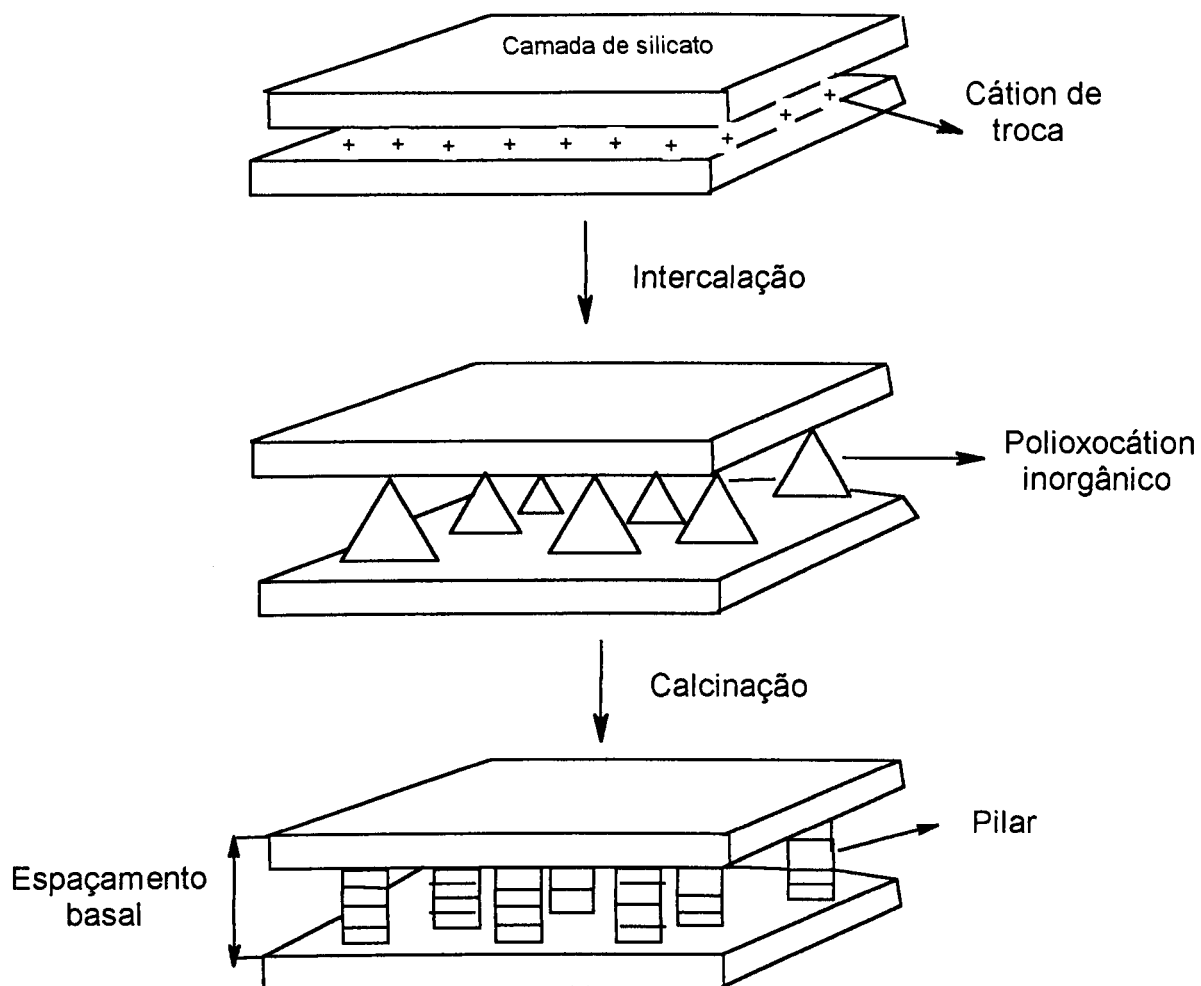
#### *Difratometria de raios-X*

Na Figura 3.3 são apresentados os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras nos distintos estágios de preparação. A argila sem tratamento (SGB), a amostra intercalada sem calcinação (Alsc) e o material pilarizado e calcinado (PILC).



**Figura 3.3:** DRX das amostras antes e após a pilarização e calcinação

A incorporação do oligocátion de alumínio ( $Al_{13}$ ) provoca um aumento na distância entre os planos  $d_{001}$ . Isso pode ser verificado observando a variação de  $d=12,6 \text{ \AA}$  para a amostra sem pilarização SGB comparada com a amostra pilarizada (Alsc) que apresenta  $d=18,6 \text{ \AA}$  (Figura 3.3). Com a calcinação da amostra a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , ocorre uma ligeira diminuição do espaçamento interplanar de 18,6 para 17,7 Å. A Figura 3.4 mostra o esquema do processo de pilarização.

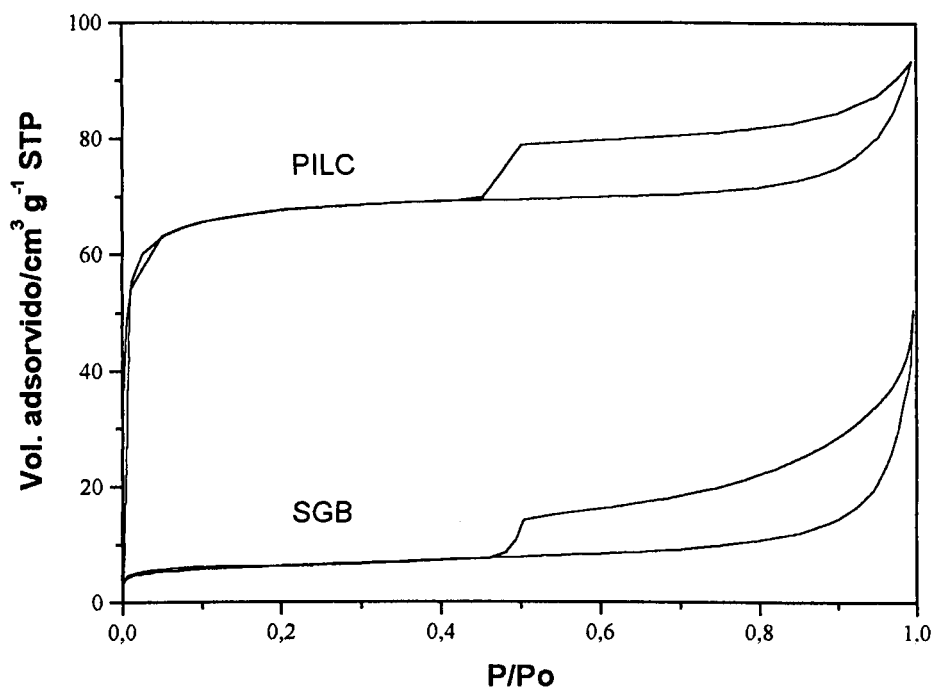


**Figura 3.4:** Esquema do processo de pilarização

#### *Adsorção/dessorção de $N_2$*

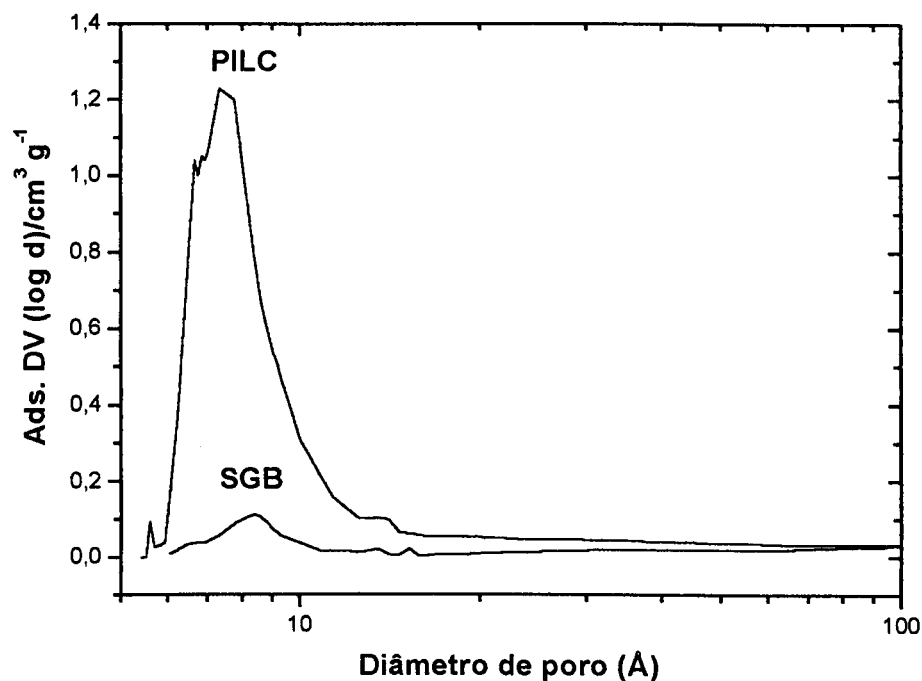
A caracterização por adsorção/dessorção de nitrogênio mostra que a pilarização proporcionou um aumento significativo da área específica da argila, passando de 22 antes da pilarização, para  $217 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . As isotermas mostram também os microporos criados com o processo de pilarização, evidenciados pela elevada adsorção de  $N_2$  a baixas pressões na amostra pilarizada (PILC), conforme mostrado na Figura 3.5.





**Figura 3.5:** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para as amostras antes (SGB) e após a pilarização (PILC)

A Figura 3.6 mostra a distribuição de poros para a argila natural (SGB) e para o material pilarizado (PILC). Na Figura 3.6 fica mais evidente a criação de microporos, com diâmetros centrados em aproximadamente 8 Å, devido ao processo de pilarização. De fato, a Tabela 3.2 mostra a comparação entre as características texturais dos materiais antes e após a pilarização, observa-se que o aumento da área específica BET do material pilarizado é devido principalmente aos microporos criados. Assim, a forma apresentada pela isoterma sugere uma classificação do tipo I, típico de material microporoso, segundo BDDT [145].



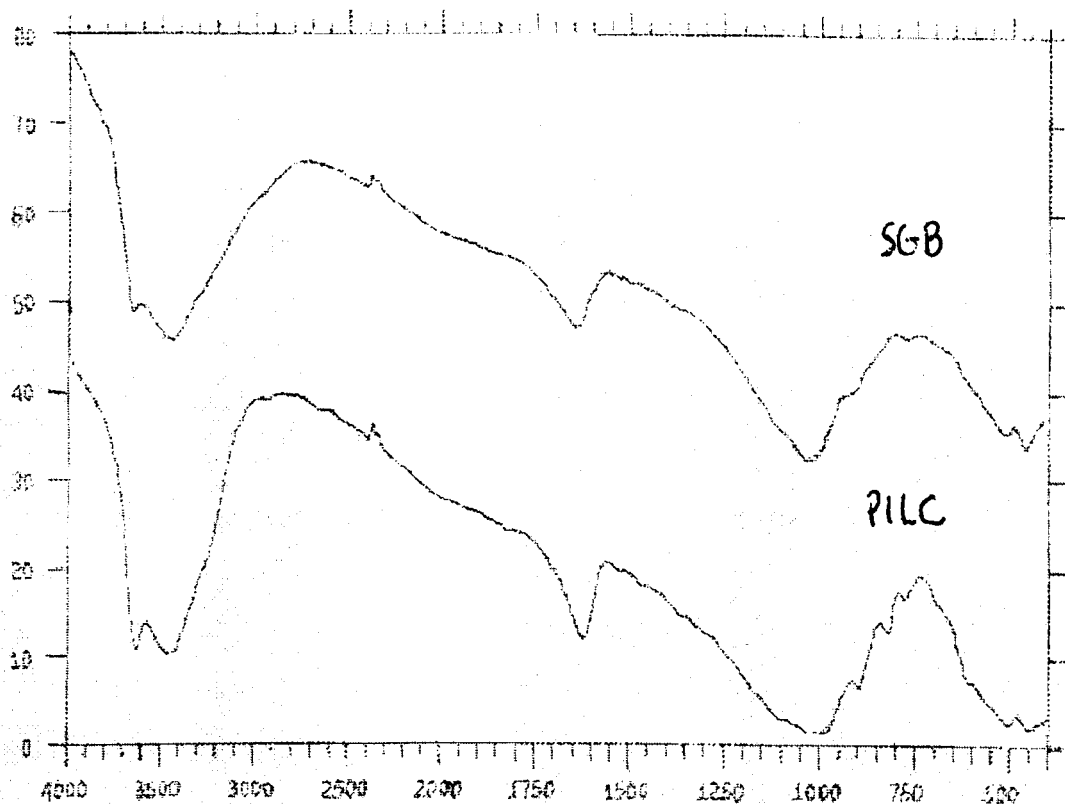
**Figura 3.6:** Distribuição de poros (método BJH) para as amostras antes (SGB) e após a pilarização (PILC)

**Tabela 3.2:** Medida de área relativa BET e porosidade dos materiais SGB e PILC.

	<i>SGB</i>	<i>PILC</i>
Área BET/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	22	217
Área microp. /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	10	170
Volume microp./cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0,004	0,073

### *Infravermelho*

A argila natural e após a pilarização foram caracterizadas por espectroscopia infravermelho, conforme mostrado na Figura 3.7.



**Figura 3.7:** Infravermelho da argila natural (SGB) e argila pilarizada (PILC).

Os espectros no infravermelho da Figura 3.7 apresentam duas bandas em aproximadamente  $3420$  e  $3630\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento do grupo OH. Este é um padrão típico de água adsorvida em montmorilonita [122, 123] e é atribuído ao estiramento vibracional  $\text{-OH}$  em hidroxilas  $\text{Al}_2\text{OH}$  e para grupos hidroxila envolvendo ligação de hidrogênio em água-água, respectivamente. Um ombro próximo a  $3250\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a um sobretom da deformação angular da água visível em  $1635\text{ cm}^{-1}$  [124].

Uma banda larga próximo a  $1010\text{ cm}^{-1}$  é assinalada como um estiramento vibracional no plano de Si-O-Si quando a substituição de Si por Al é pequena. Vibrações de  $\text{Al}_2\text{OH}$  aparecem em  $910\text{ cm}^{-1}$  e com a substituição de Mg por Al (em  $\text{MgAlOH}$ ) em  $840\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, uma banda em  $720\text{ cm}^{-1}$  juntamente com outras em  $520$  e  $460\text{ cm}^{-1}$  pode ser associadas à deformação angular Si-O [123, 125].

Com relação à amostra pilarizada (PILC), um aumento de intensidade na razão entre as bandas  $3630/3420\text{ cm}^{-1}$  é visível quando comparado ao material sem pilarizar (SGB). Quando a carga superficial está concentrada no oxigênio da espécie Si-O-Si, as ligações de hidrogênio dos grupos OH destes oxigênios, absorvem próximos a  $3420\text{ cm}^{-1}$  sobrepondo à região de absorção associada às ligações água-água, aumentando a intensidade relativa da banda em  $3420\text{ cm}^{-1}$  [123, 125]. Este aumento de intensidade em

$3420\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionado com a presença de oxocátions de alumínio na amostra PILC, podendo está na forma de pilares [124].

Pode-se observar também um deslocamento da banda em  $1010$  para  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Este deslocamento tem sido atribuído à mudança na simetria da vibração da espécie superficial Si-O-Si que pode estar associado à alteração no campo elétrico próximo ao Si devido à proximidade de grupos Al, carregados mais positivamente [124].

### 3.3 - ESTABILIDADE DOS PILARES

Com a finalidade de se determinar a estabilidade dos pilares, e com isso as possibilidades de sua utilização como suportes catalíticos, o material pilarizado (PILC) foi submetido a tratamento térmico em diferentes condições. Assim, a amostra PILC foi aquecida em presença de ar nas temperaturas de  $600$ ,  $700$  e  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  e ainda sob vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HCl}$ , nas temperaturas de  $400$ ,  $500$  e  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A Figura 3.8 apresenta os DRX da amostra pilarizada tratada durante 3 horas sob atmosfera de ar nas diferentes temperaturas. Pode-se observar a gradativa diminuição da reflexão referente ao espaçamento  $d_{001}$  devido ao colapso dos pilares, sendo que apenas em  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  ocorre um colapso total.

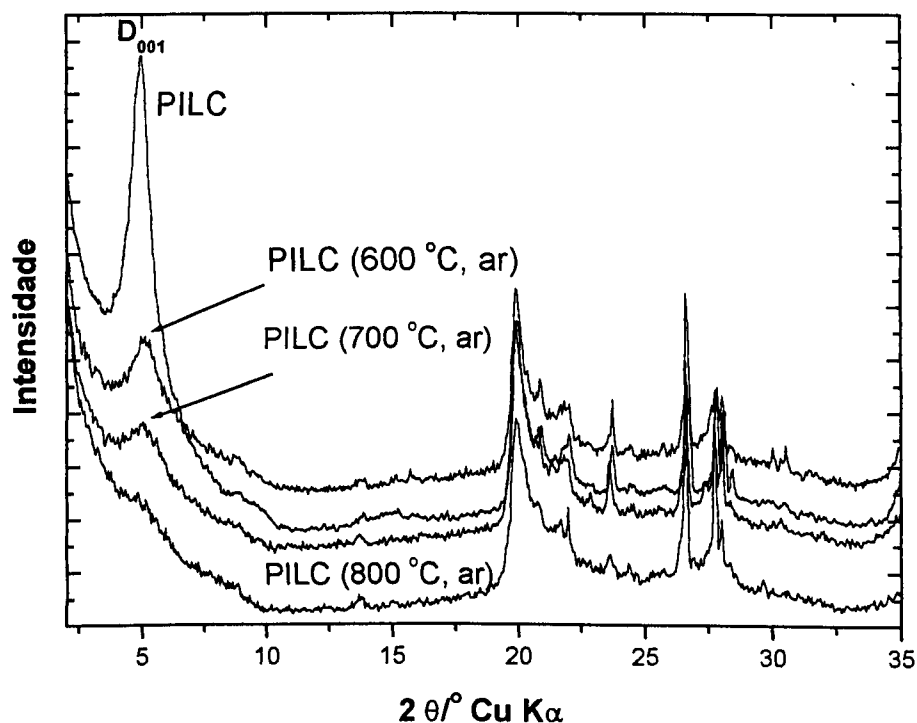


Figura 3.8: DRX da amostra pilarizada tratada termicamente

A Figura 3.9 apresenta os DRXs da amostra PILC tratada termicamente sob atmosfera de ar, vapor de H<sub>2</sub>O e vapor de HCl. Em presença de vapor de H<sub>2</sub>O ou HCl o colapso total dos pilares ocorre em temperaturas próximas a 600 °C.

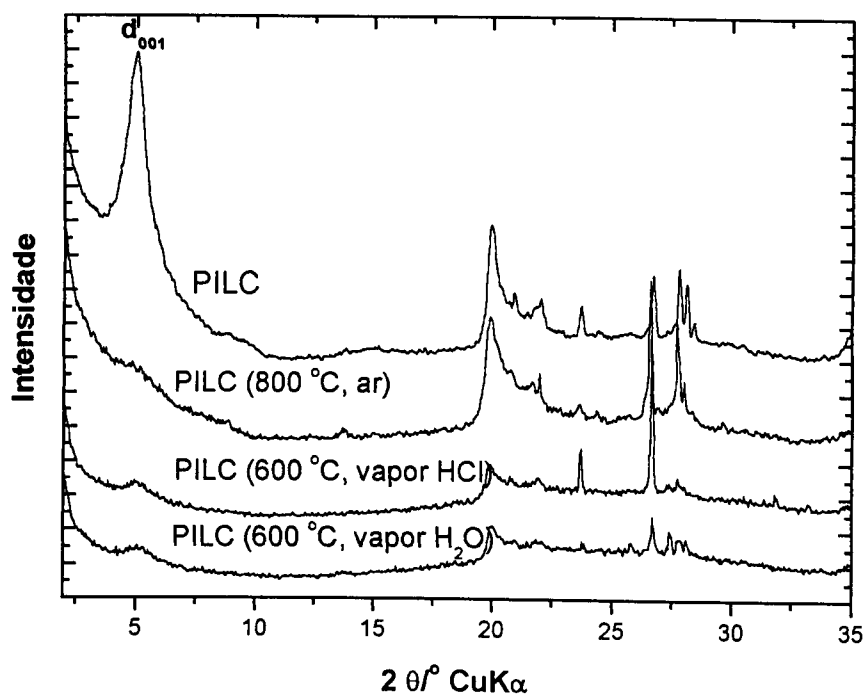


Figura 3.9: DRX da amostra pilarizada tratada sob ar, vapor de HCl ou H<sub>2</sub>O

Os tratamentos térmicos utilizados para se estudar a estabilidade dos pilares afetam também as propriedades texturais da argila pilarizada. A Figura 3.10 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> após os tratamentos térmicos.

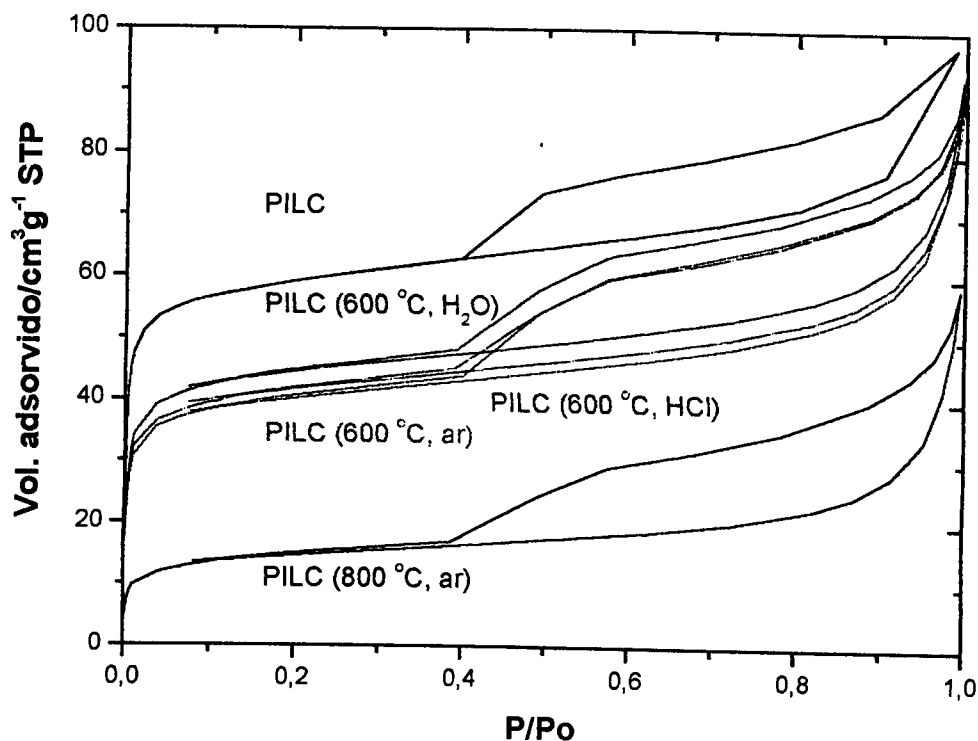


Figura 3.10: Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  da amostra pilarizada tratada com ar, vapor de HCl ou  $H_2O$ .

Pode-se observar pelos dados apresentados na Figura 3.10 que os tratamentos térmicos causaram diminuição na área específica BET da argila pilarizada. A diminuição mais drástica é observada na amostra tratada em ar a 800 °C, sofrendo uma variação de 217 para 52  $m^2 g^{-1}$  após o tratamento térmico. Os valores de área BET estão listados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Medida de área relativa BET e porosidade dos materiais SBG e PILC.

<i>Amostra</i>	<i>Área BET/<math>m^2 g^{-1}</math></i>
<b>PILC s/ tratamento</b>	217
<b>PILC (600 °C em ar)</b>	143
<b>PILC (800 °C em ar)</b>	52
<b>PILC (600 °C em vapor <math>H_2O</math>)</b>	166
<b>PILC (600 °C em vapor HCl)</b>	148

### 3.4 – CONCLUSÕES - ARGILAS PILARIZADAS

A argila natural utilizada apresenta uma baixa área específica com também baixa área referente aos microporos. Porém, após a intercalação dos oligômeros de alumínio e calcinação, observa-se um deslocamento do pico referente ao espaçamento interplanar  $d_{001}$  da montmorilonita de 12,6 para 17,7 Å mostrados nos difratogramas de raios-X. A pilarização ocasiona ainda um aumento da área específica dos materiais passando de 22 para 217  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  após a pilarização, sendo que aproximadamente 80 % desta área refere-se a microporos criados com a pilarização. É evidenciado ainda o aumento de adsorção de  $\text{N}_2$  em todo intervalo de pressão para a amostra pilarizada, marcadamente na região a baixas pressões referentes aos microporos.

A estabilidade dos pilares foi testada submetendo a amostra PILC a diversas condições de tratamento térmico. Observou-se que os pilares apresentam relativa estabilidade se submetido até 700 °C, o tratamento a 800 °C causou total colapso dos pilares, com brusca diminuição da área específica BET. O tratamento sob atmosfera de HCl ou  $\text{H}_2\text{O}$  a 600 °C, também causaram o colapso total dos pilares, conforme observado por DRX, porém não se observou uma elevada diminuição nos valores de área específica BET.

#### 4 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES: ARGILAS PILARIZADAS IMPREGNADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO

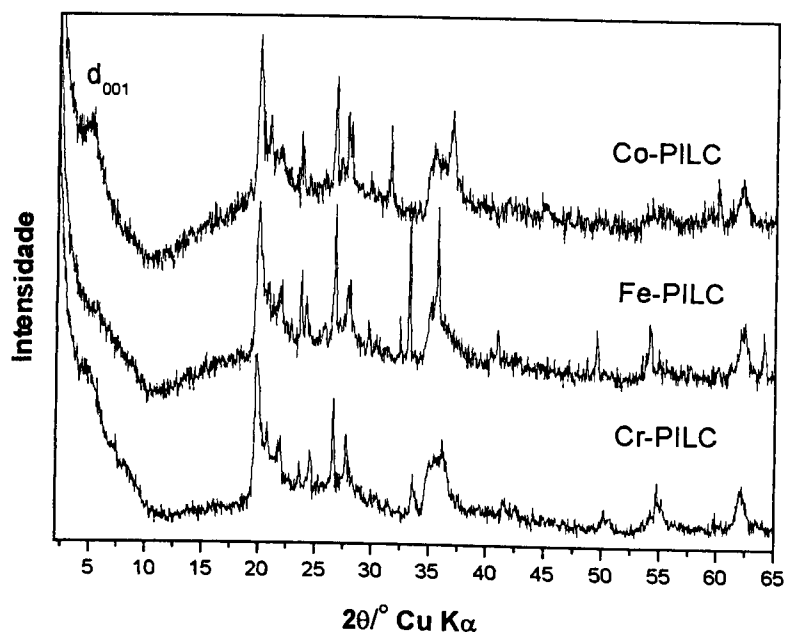
##### RESUMO

Nesta parte do trabalho foram preparados catalisadores baseados nas argilas pilarizadas com metais de transição, tais como manganês, ferro, cromo, níquel, cobalto. Estes catalisadores foram preparados por impregnação a partir de soluções aquosas dos sais dos metais, seguido por secagem e calcinação a 600°C em ar. Para cada metal, foram preparadas três séries de catalisadores; M-imp: impregnação na argila após pilarização, M-dop: impregnação durante a pilarização e M-SGB: impregnação na argila sem pilar. Os materiais foram caracterizados por DRX, medidas BET de adsorção de N<sub>2</sub> e RTP. Os resultados de caracterização mostraram que as impregnações com Fe e Pd (amostras Fe-imp e Pd-imp) resultaram em um colapso dos pilares acompanhado por uma diminuição drástica da área específica. Por outro lado, para os outros metais Ni, Cr, Mn e Co os pilares são mantidos e a área específica sofre pequena diminuição. Para as amostras M-dop não foi observada a ocorrência da pilarização. Análises por RTP permitiram uma comparação preliminar das diferentes espécies de metais de transição formadas nas séries M-imp, M-dop e M-SGB. Foi estudado também o efeito da calcinação na estrutura pilarizada das argilas.



#### 4.1 - EFEITO DA CALCINAÇÃO NOS PILARES

É importante ressaltar que a maneira como é efetuada a calcinação pode afetar muito o processo de pilarização das argilas. Assim, as amostras foram submetidas a dois modos distintos de calcinação: (i) partindo com a mufla a temperatura do ambiente com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 600 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, sendo então retirada do forno (calcinação gradativa). (ii) introdução das amostras no forno a 600 °C por uma 1 hora (calcinação brusca) sendo as amostras retiradas somente após o resfriamento do forno. Foi observado que as amostras calcinadas desta segunda maneira sofreram total colapso dos pilares, evidenciado pela baixa intensidade do espaçamento  $d_{001}$ , mostrado nos difratogramas de raios-X da Figura 4.1. Por outro lado, as amostras calcinadas com aumento gradativo da temperatura mostraram a presença do pilar (ver próxima seção, Figura 4.2)



**Figura 4.1:** Difratogramas de raios-X das amostras impregnadas com Fe, Co e Cr submetidas à calcinação brusca (introdução das amostras no forno previamente aquecido a 600 °C)

## 4.2 – SÉRIE M-IMP: CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS PILARIZADAS IMPREGNADAS COM DIFERENTES METAIS

### Difratometria de raios-X

A Figura 4.2 mostra os difratogramas de raios-X para a série de catalisadores do tipo M-imp.

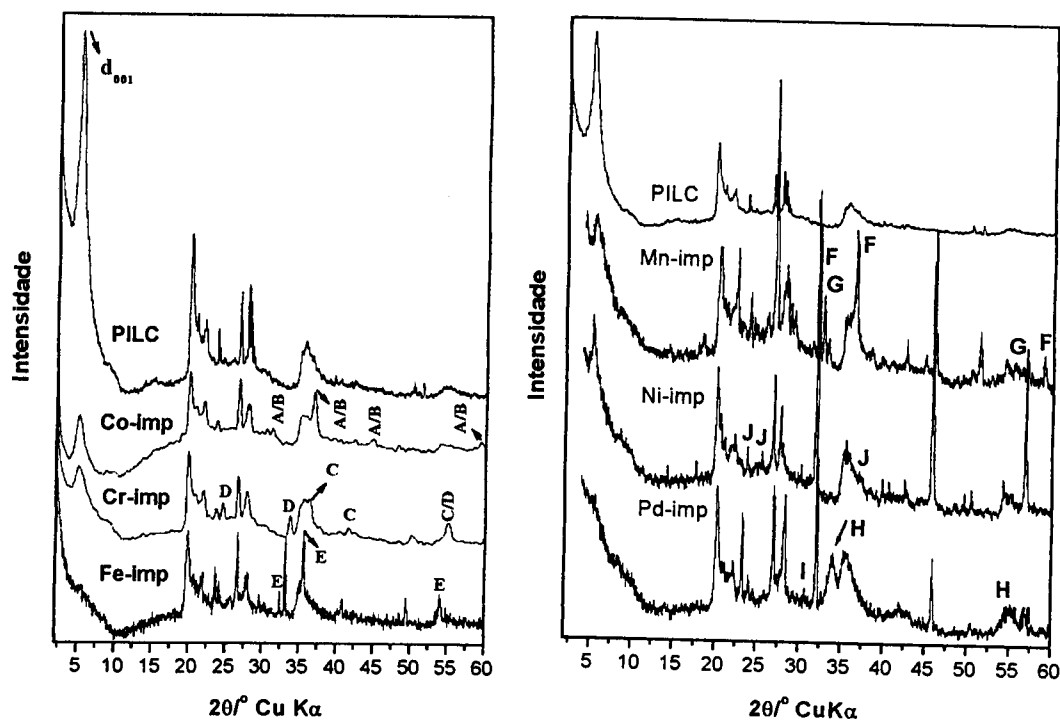


Figura 4.2: Difratogramas de raios-X das amostras após a impregnação com os sais metálicos e calcinação a 600°C em ar (Fases cristalinas identificadas: A= $\text{Co}_3\text{O}_4$ , B= $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , C= $\text{CrO}_3$ , D= $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , E= $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , F= $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , G= $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , H= $\text{PdO}$  e J= $\text{NiSO}_4$ ).

Pelos difratogramas das amostras impregnadas com os diferentes metais (Figura 4.2), pode-se observar uma diminuição na intensidade referente ao espaçamento basal ( $d_{001}$ ) para Co-imp, Cr-imp, Mn-imp e Ni-imp, quando comparados com a amostra pilarizada antes da impregnação (PILC). Isso ocorre devido à uma ligeira perda de cristalinidade das amostras com o tratamento de impregnação e calcinação a 600 °C para a obtenção dos catalisadores. No caso das amostras Fe-imp e Pd-imp o pico de difração referente a  $d_{001}$  desaparece. Isto tem sido atribuído na literatura à elevada acidez produzida pelos sais metálicos em solução durante o processo de impregnação que podem destruir os pilares.

A Tabela 4.1 apresenta os valores do espaçamento basal  $d_{001}$  para os diferentes catalisadores e comparados com a amostra pilarizada sem impregnação (PILC).

**Tabela 4.1:** Valores dos espaçamentos basais das amostras M-imp após a impregnação

<i>Amostra</i>	<i>Espaçamento basal</i> <i>(d<sub>001</sub>)/Å</i>
<b>PILC</b>	18,3
<b>Co-imp</b>	17,7
<b>Ni-imp</b>	17,1
<b>Mn-imp</b>	16,9
<b>Cr-imp</b>	17,2

As análises por DRX sugerem também a formação de outras fases cristalinas: amostra Cr-imp, a presença das fases Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com d=2,66, 3,62 e 1,67 Å [126] e CrO<sub>3</sub> com d=2,58, 2,16 e 1,66 Å [127]. Amostra Co-imp, as fases Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com os valores d=2,43, 2,85 e 2,01 Å, podem estar presentes. Amostra Fe-imp está presente, de acordo com a difração de raios-X, a fase α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com os valores d=2,70, 2,52 e 1,69 Å [128]. A amostra contendo níquel (Ni-imp) não apresentou fases de óxido de níquel, apresentando possivelmente a espécie NiSO<sub>4</sub> (d= 2,26, 3,46 e 3,67), que foi utilizada para a impregnação. No caso da amostra Pd-imp, está presente a fase PdO (d=1,67 e 2,63).

#### *Redução a temperatura programada (RTP)*

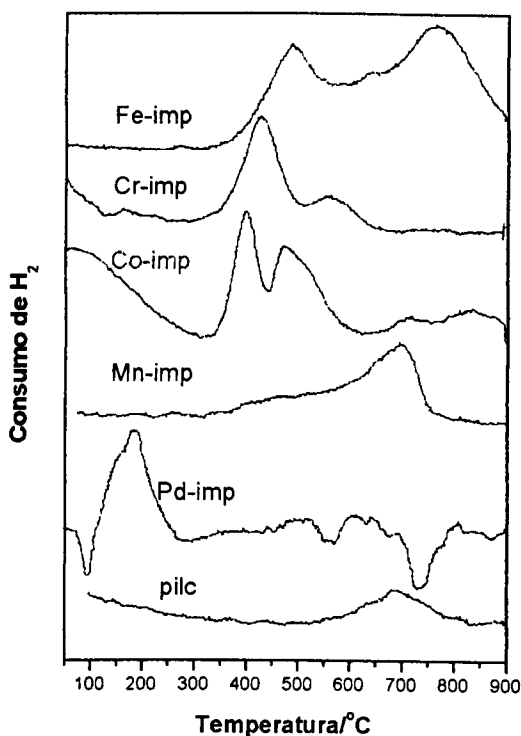
Na análise por redução a temperatura programada, a amostra submetida a um fluxo de H<sub>2</sub> é aquecida lentamente da temperatura do ambiente até 900 °C e a quantidade de H<sub>2</sub> consumido no processo de redução é continuamente monitorada.

Análises RTP têm sido largamente utilizadas para o estudo de catalisadores suportados [129].

A temperatura em que ocorrem as reduções podem ser muito úteis para a identificação dos diferentes compostos metálicos presentes e sua localização na estrutura do suporte. Uma equação genérica de redução pode ser representada como:



A Figura 4.3 mostram os perfis RTP obtidos para a série de catalisadores do tipo M-imp e para a argila pilarizada sem impregnar (PILC).

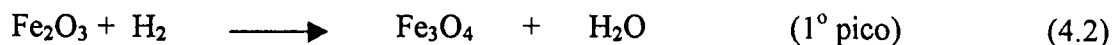


**Figura 4.3:** Perfis RTP para a série de catalisadores M-imp

**PILC** – Observa-se para a amostra PILC apenas um pico de redução a temperaturas por volta de 700 °C, provavelmente associado à redução de íons ferro presentes na estrutura da argila.

**Co-imp** - A amostra Co-imp mostra 3 picos de redução: 398, 473 e entre 700-900 °C. Os dois primeiros picos podem estar relacionados à redução de óxidos de cobalto CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (identificados por DRX). No entanto, os processos de redução que cada um destes picos representa ainda não estão claros. Segundo dados da literatura [130, 131] para catalisadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as etapas de redução  $\text{Co}^{3+} \longrightarrow \text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{Co}$ , ocorrem a temperaturas semelhantes e não podem ser bem diferenciadas em experimentos RTP. Uma possibilidade é que os picos em 398 e 473 °C estejam relacionados às espécies de cobalto em diferentes localizações na argila, por exemplo superficial, intralamelar, intra e extra rede. No entanto, estudos mais detalhados são necessários para esclarecer estes pontos. A redução a temperaturas superiores (700 – 900 °C) está provavelmente associada à fase espinélio CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [132] formada com o alumínio do processo de pilarização ou íons cobalto que foram trocados com a estrutura da argila.

**Fe-imp** – A amostra Fe-imp mostra picos de redução centrados em 486 e 765 °C, que podem estar associados à redução da fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> detectada por DRX. Baseados em trabalhos da literatura com catalisadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estes picos podem estar relacionados aos seguintes processos [129, 133]:



Outras espécies que poderiam estar presentes na amostra Fe-imp são os espinélios  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  e íons ferro na estrutura da argila. No entanto, estas espécies de ferro seriam reduzidas a temperaturas similares às observadas na amostra Fe-imp, não sendo possível diferenciá-las [129, 133, 134].

**Mn-imp** - Nos últimos anos, muita atenção tem sido dispensada ao estudo da aplicação ambiental de catalisadores baseados em manganês, tais como a decomposição de ozônio [135, 136], de CO [137, 138] e de poluentes orgânicos [135, 139]. Entretanto, existem poucos estudos compreensivos sobre a caracterização dos catalisadores suportados com manganês em comparação com outros óxidos de metais de transição [140]. Isso se deve em parte, ao fato de o manganês formar muitas espécies complexas, dificultando a caracterização de catalisadores suportados com óxidos desse metal [141].

A Figura 4.3 mostra o perfil RTP para a amostra Mn-imp, apresentando uma banda larga de redução variando de 400 – 800 °C, com um pico mais intenso a 700 °C. Esta ampla faixa de redução sugere a formação de diferentes espécies de manganês, provavelmente com estados de oxidação  $\text{Mn}^{3+}$  ou maiores. O pico em 700 °C pode estar relacionado à redução da fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  identificada por DRX ( $\text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$ ) [141].

**Pd-imp** - A Figura 4.3 mostra também o perfil de redução para a amostra contendo paládio (Pd-imp), que apresenta um pico de redução entre 100 e 280 °C, provavelmente devido à redução de PdO para Pd metálico. Um fato interessante ocorreu próximo a 90 °C, quando um pico negativo no consumo de hidrogênio foi observado sugerindo a liberação de hidrogênio da amostra. Isso sugere a presença de Pd metálico e a formação da fase hidreto de paládio, que pode ocorrer a baixas temperaturas durante o tratamento com hidrogênio. Durante o aquecimento, esta fase hidreto de paládio se decompõe liberando o hidrogênio [142].

**Cr-imp** - A amostra Cr-imp mostra duas bandas centradas próximas a 425 e 560 °C, que podem estar relacionadas à redução das fases  $\text{CrO}_6$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (detectados por DRX) ou ainda a diferentes localizações das espécies de Cr na estrutura da argila. Alguns trabalhos relacionam picos em temperaturas próximas com as reduções de espécies de Cr(VI) para Cr(III) [143].

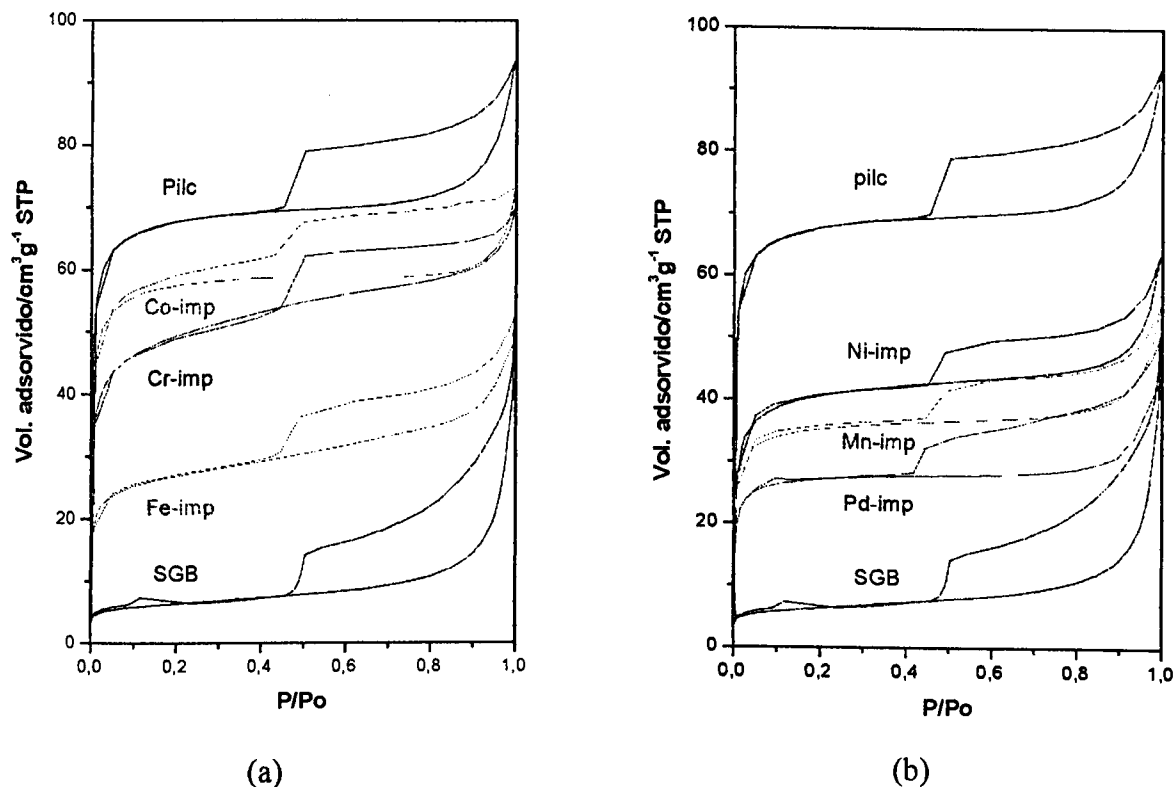
**Ni-imp** – O perfil de redução para a amostra Ni-imp apresentando um intenso pico próximo a 600 °C (não mostrado). A literatura relata que a espécie NiO apresenta um forte pico de redução a 220 °C, enquanto que o espinélio NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostra um pico próximo a 790 °C [144]. Deste modo, o perfil RTP da amostra Ni-imp sugere a presença de Ni interagindo com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ainda a formação do espinélio NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### *Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>*

Nas Figuras 4.4a e 4.4b estão representadas as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para a série de catalisadores do tipo M-imp e também das amostras pilarizada sem impregnação (PILC) e sem pilarização (SGB).

A Figura 4.4 mostra que, após o processo de pilarização, a quantidade de nitrogênio adsorvido aumenta significativamente para todo o intervalo de pressão quando comparada com a amostra sem a pilarização, SGB. Esses gráficos mostram ainda que para os materiais impregnados (catalisadores) ocorre um decréscimo na quantidade de nitrogênio adsorvido em todo o intervalo de pressão com relação à quantidade adsorvida pela amostra PILC. As isotermas das Figuras 4.4a e 4.4b sugerem que, de maneira geral, o processo de impregnação diminui a porosidade do material, especialmente os microporos. Os valores de área específica BET, volume adsorvido, área de microporos e volume de microporos estão listados na Tabela 4.2.

No caso das amostras Fe-imp e Pd-imp a drástica redução na porosidade e área superficial estão relacionadas ao colapso do pilar, como observado por DRX. Para as amostras Co-imp, Cr-imp, Mn-imp e Ni-imp a redução da porosidade e área superficial pode estar relacionada à ocupação do espaço poroso intralamelar pelos compostos metálicos ou a um colapso parcial dos pilares da argila.



**Figura 4.4:** Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para as amostras M-imp comparadas com a amostra pilarizada sem impregnação (PILC) e sem pilarização (SGB)

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para as amostras impregnadas e também para a amostra sem impregnação (PILC) exibem histerese do tipo I de acordo com a classificação BDDT [145] que é característica de sólidos microporosos. De fato, a grande contribuição dos microporos na área específica dos materiais pode ser comprovada pelos valores mostrados na Tabela 4.2, onde os valores de área de microporos correspondem a aproximadamente 70 % da área total para a maioria das amostras.

Tabela 4.2: Dados obtidos por adsorção de N<sub>2</sub> para a série de catalisadores

<i>Amostra</i>	<i>Área BET/m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup></i>	<i>Área<sub>microp</sub>/m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup></i>	<i>V<sub>microp</sub>/cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup></i>
<b>PILC</b>	217	170	0,073
<b>Co-imp</b>	176	115	0,075
<b>Cr-imp</b>	156	96	0,050
<b>Ni-imp</b>	127	92	0,047
<b>Mn-imp</b>	108	85	0,044
<b>Fe-imp</b>	85	52	0,027
<b>Pd-imp</b>	83	68	0,035
<b>SGB</b>	22	10	0,004

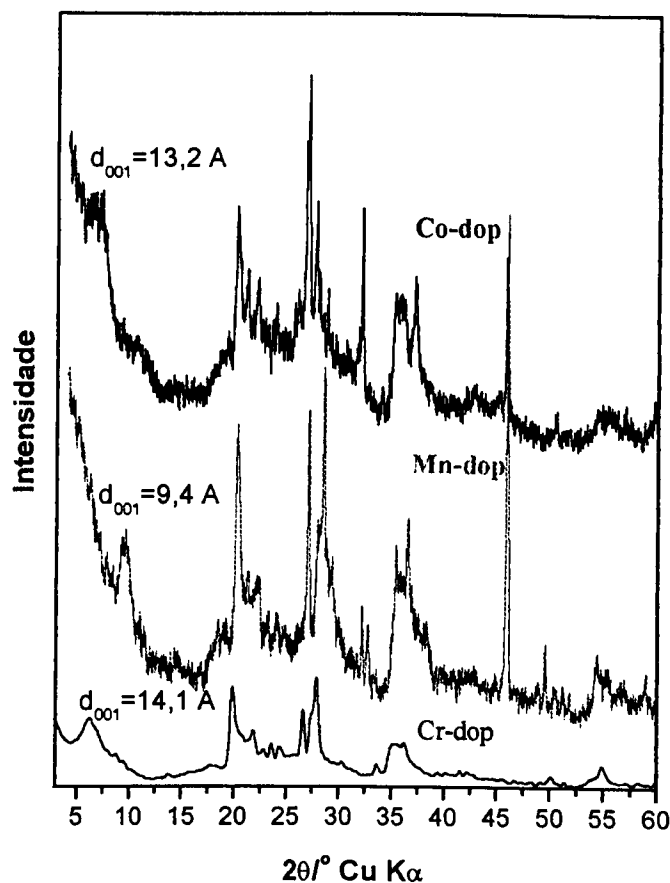
### 4.3 – SÉRIE M-DOP: CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS PILARIZADAS IMPREGNADAS COM DIFERENTES METAIS

Os catalisadores do tipo M-dop diferem dos catalisadores M-imp quanto à forma de impregnação dos sais metálicos (Figura 2.3). Nas amostras M-dop, os metais foram adicionados durante a fase de formação e incorporação dos pilares de alumínio. Esses materiais foram caracterizados por DRX, RTP e isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

#### *Difratometria de raios-X*

A Figura 4.5 mostra alguns difratogramas de raios-X para a série de catalisadores do tipo M-dop.



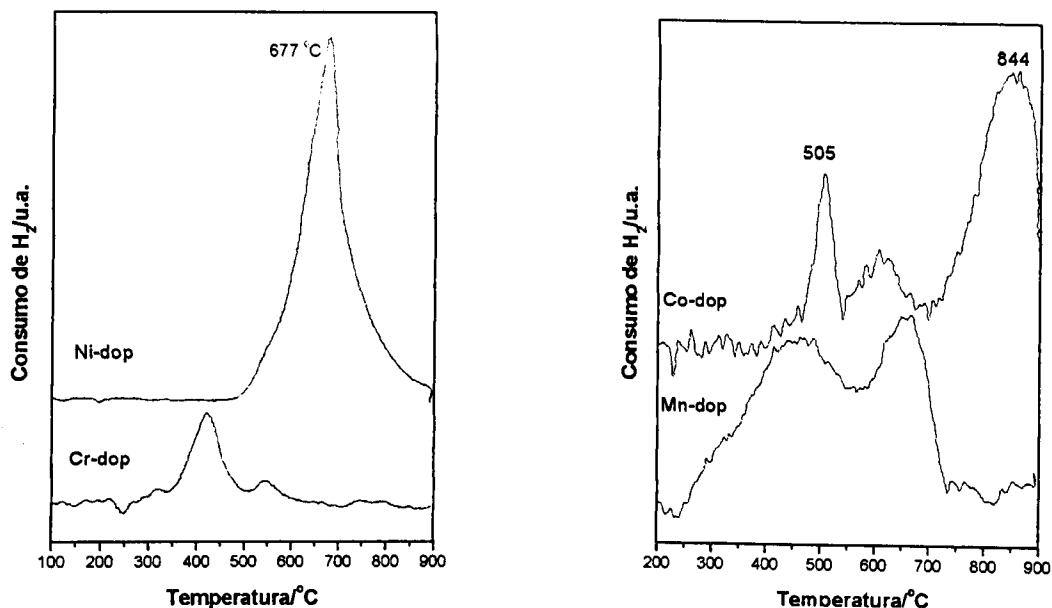


**Figura 4.5:** Difratoograma de raios-X das amostras (M-dop) após a impregnação com os sais metálicos e calcinação a 500°C em ar.

Os difratogramas de raios-X da Figura 4.5 sugerem que o método de impregnação utilizado (Figura 2.3) na síntese dos catalisadores do tipo M-dop, afeta significativamente os pilares da argila, como mostra os valores de espaçamento basal  $d_{001}$  dos difratogramas, que estão próximos da amostra não pilarizada (SGB). Estes resultados sugerem então que o processo de impregnação utilizado para as amostras M-dop não leva à formação dos pilares.

#### *Redução a temperatura programada (RTP) das amostras M-dop*

Os perfis RTP das amostras M-dop são mostrados na Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Perfis RTP para a série de catalisadores M-dop

Os perfis RTP para as amostras Cr-dop e Ni-dop (Figura 4.6) são semelhantes aos apresentados pelas amostras Cr-imp e Ni-imp, ou seja, com picos de redução próximos a 400 e 550 °C para Cr-dop e 600 °C para Ni-dop. Esta informação sugere que foram formadas espécies semelhantes de Cr e Ni dos dois tipos de impregnação utilizados. Por outro lado, a amostra Mn-dop apresenta picos de redução iniciando próximos a 250 até 600 °C, temperaturas mais baixas que a amostra Mn-imp, indicando a presença de espécies mais facilmente redutíveis. A amostra Co-dop também mostra resultados significativamente diferentes da amostra Co-imp. Estas diferenças serão comentadas posteriormente.

#### *Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>*

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (77 K) para algumas amostras M-dop são mostradas na Figura 4.7.

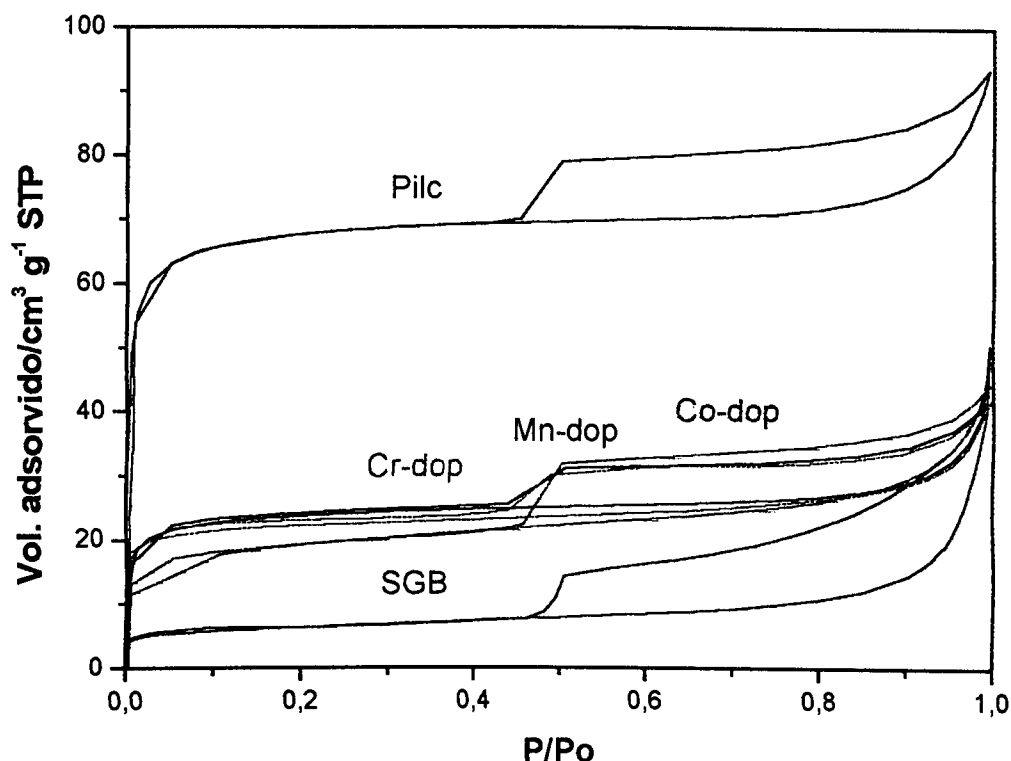


Figura 4.7: Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para as amostras M-dop

As isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os catalisadores M-dop da Figura 4.7 mostram que os catalisadores Cr-dop, Mn-dop e Co-dop apresentam histereses semelhantes do ponto de vista da quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido. Pode-se observar ainda que ocorreu uma sensível diminuição na adsorção de nitrogênio em todo intervalo de pressão quando comparados à amostra PILC, confirmando os resultados de DRX que o método de impregnação aplicado resultou em amostras não pilarizadas com baixa área superficial específica. É importante ressaltar ainda, que a maior contribuição para a área específica desses materiais, cerca de 80 % da área BET, é devido à presença de microporos, conforme pode ser visto na Tabela 4.3. A forma das isothermas das amostras M-dop, semelhante à da amostra PILC (amostra microporosa) mostrados na Figura 4.7, sugere isothermas do tipo I segundo BDDT [145].

Tabela 4.3: Dados obtidos por adsorção de  $N_2$  para a série de catalisadores M-dop

<i>Amostra</i>	<i>Área BET/m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup></i>	<i>Área<sub>microp</sub>/m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup></i>	<i>V<sub>microp</sub>/ cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup></i>
PILC	217	170	0,073
Co-dop	75	61	0,026
Cr-dop	82	68	0,028
Mn-dop	87	67	0,028
SGB	22	10	0,004

#### 4.4 – SÉRIE M-SGB: CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS NATURAIS (SEM PILARIZAR) IMPREGNADAS COM DIFERENTES METAIS

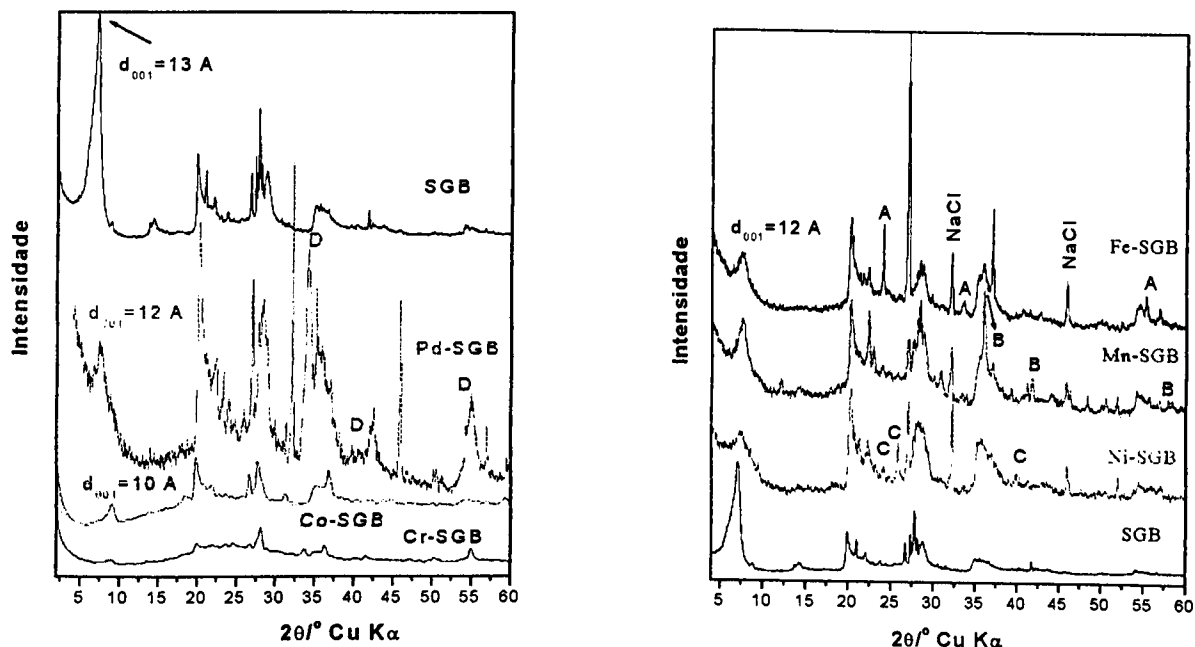
Foram também preparadas uma série de materiais (M-SGB) através da impregnação da argila SGB (argila sem pilarizar) com os diversos sais metálicos. Esses materiais foram também caracterizados por DRX e RTP.

As amostras M-SGB foram obtidas seguindo os mesmos passos da obtenção dos catalisadores M-imp, excetuando apenas o processo de pilarização para o primeiro. Assim, a argila natural (SGB) foi impregnada com os sais metálicos, seca a 120 °C e calcinada a 500 °C em ar.

##### *Difratometria de raios-X*

A Figura 4.8 mostra alguns difratogramas de raios-X para a série de catalisadores do tipo M-SGB.

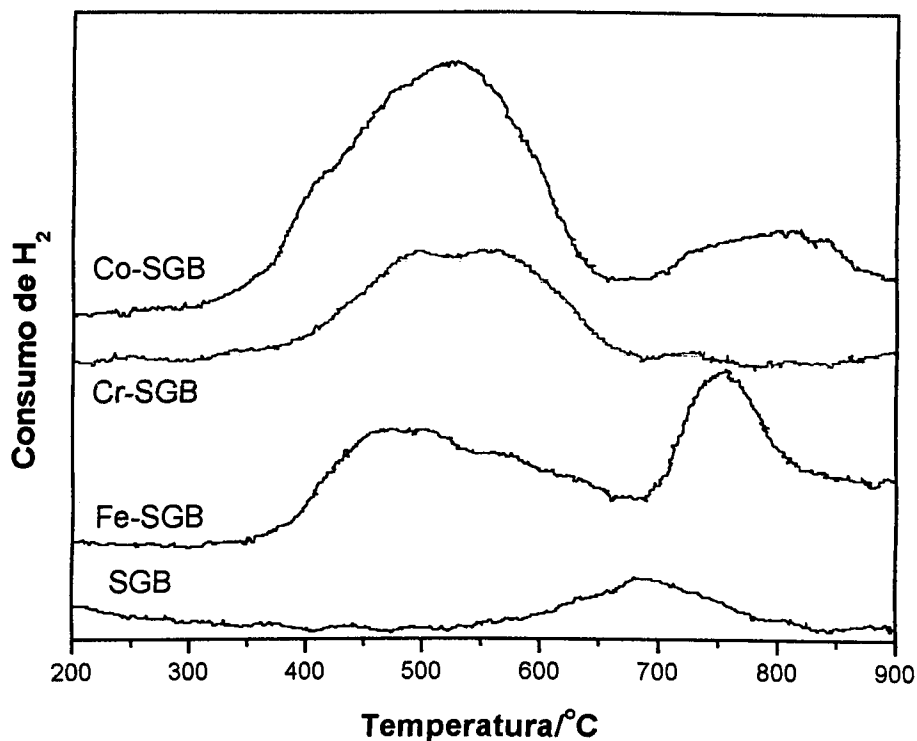
Os difratogramas obtidos para essas amostras (Figura 4.8) apresentam o espaçamento  $d_{001}$  (~ 12 Å) típico de uma argila não pilarizada, quando comparados com o difratograma da amostra SGB (argila não pilarizada). Isso sugere que o metal pode estar disperso na superfície externa da argila ou dentro das lamelas após troca iônica com os cátions trocáveis das argilas. Algumas possíveis fases que podem estar presentes são identificadas na Figura 4.8, como sendo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e possivelmente PdO.



**Figura 4.8:** Difratomogramas de raios-X das amostras (M-SGB) após a impregnação com os sais metálicos e calcinação a 500°C em ar (A =  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B = Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, C=NiSO<sub>4</sub> e D = PdO)

#### *Redução a temperatura programada (RTP)*

Os perfis RTP para as amostras M-SGB estão mostrados na Figura 4.9. As amostras Cr-SGB, Co-SGB e Fe-SGB apresentam em comum um pico de redução iniciando próximo a 350 °C, semelhante às amostras M-imp da Figura 4.3. A amostra Cr-SGB mostra duas bandas de redução centradas em aproximadamente 500 e 670 °C, sendo o primeiro destes picos ligeiramente deslocado para maior temperatura se comparado com as duas bandas de redução apresentada pela amostra Cr-imp (Figura 4.3). Já a amostra Co-SGB, mostra um largo pico de redução entre 350 e 650 °C e outro menos intenso entre 700 e 850 °C.



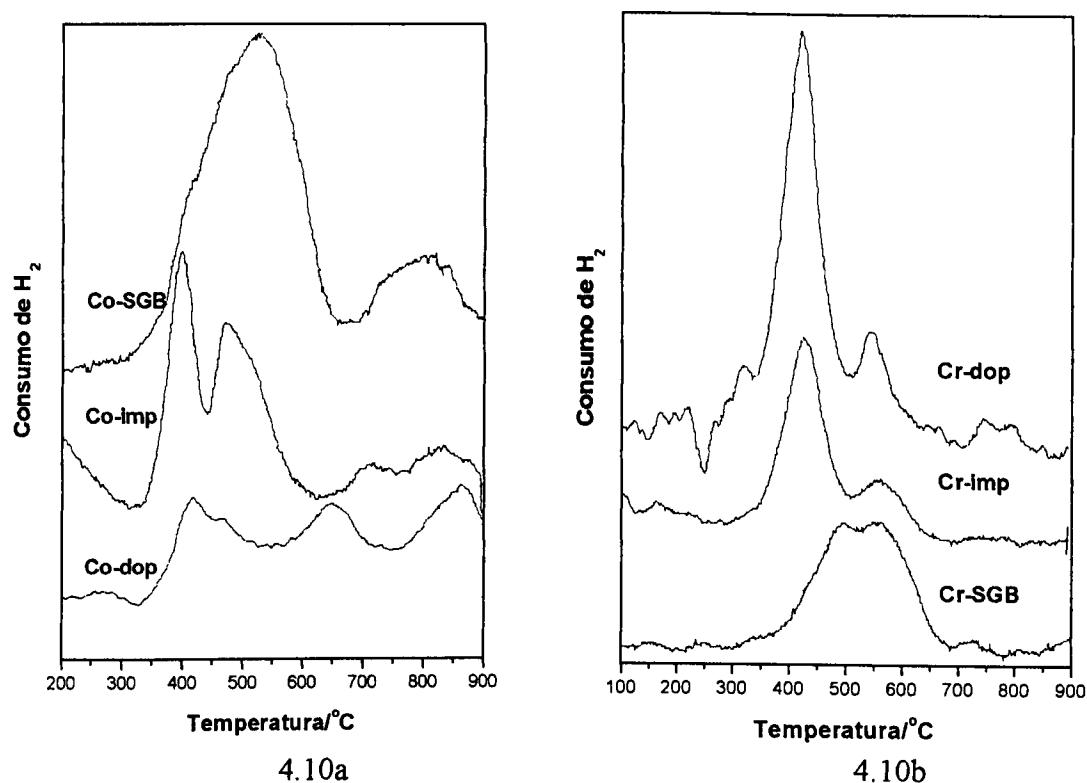
**Figura 4.9:** Perfis RTP para a série de catalisadores M-SGB

*Comparação dos perfis RTP para as amostras M-imp, M-dop e M-SGB*

A Figura 4.10 mostra os perfis RTP dos catalisadores contendo cobalto ou cromo nas amostras M-imp, M-dop e M-SGB. Os perfis RTP obtidos para a série Co-imp, Co-dop e Co-SGB são significativamente diferentes, sugerindo a presença de diferentes espécies de cobalto nas amostras. Para as amostras Cr-imp, Cr-dop e Cr-SGB, perfis RTP semelhantes foram obtidos, indicando a formação de espécies de Cr similares nas duas amostras. Por outro lado, para a amostra Cr-SGB algumas características importantes podem ser observadas:

- (i) o pico de redução em 400 °C não é observado;
- (ii) o pico em 550 °C é similar aos das amostras Cr-imp e Cr-dop;
- (iii) Um novo pico é observado em 490 °C.

Estes resultados sugerem que o pico em 400 °C possa estar relacionado à redução de espécie de Cr provavelmente associada ao alumínio contido nas amostras Cr-imp e Cr-dop. O pico em 550 °C, poderia estar relacionado à redução de Cr associado à matriz de argila (comum às três amostras).



**Figura 4.10:** Perfis RTP para a série de catalisadores contendo cobalto (4.10a) ou cromo (4.10b)

#### 4.5 – CONCLUSÕES - CATALISADORES BASEADOS EM ARGILAS PILARIZADAS CONTENDO METAIS DE TRANSIÇÃO

Nesta parte do trabalho, foram preparadas e caracterizadas as séries de catalisadores M-SGB, M-dop e M-imp.

O primeiro fato a se considerar é a maneira como as amostras são calcinadas. Uma calcinação brusca, com o forno previamente aquecido, causa total colapso dos pilares, ao passo que, uma calcinação gradativa provoca menores danos aos pilares, conforme evidencia a presença do pico referente ao espaçamento basal  $d_{001}$  mostrado nos difratogramas de raios-X.

As análises por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> mostraram que as amostras do tipo M-imp apresentaram ligeira diminuição da área superficial específica com a impregnação com o sal metálico, com exceção das amostras Pd-imp e Fe-imp onde ocorreu uma brusca diminuição da área BET, devido ao colapso dos pilares mostrado nas análises DRX.

As amostras do tipo M-dop não apresentaram formação dos pilares de alumínio, resultando em um espaçamento basal entre 10 e 14 Å e área específica muito menores que as apresentadas pelos catalisadores M-imp.

A comparação dos perfis de RTP para as séries M-imp, M-dop e M-SGB mostrou que no caso do cobalto dependendo da argila matriz, diferentes espécies do metal impregnado podem ser formadas. Por outro lado, para o cromo a argila matriz mostrou pequena influência nas diferentes espécies formadas.



## 5 - TESTES CATALÍTICOS: DECOMPOSIÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS COM CATALISADORES A BASE DE ARGILAS PILARIZADAS

### RESUMO

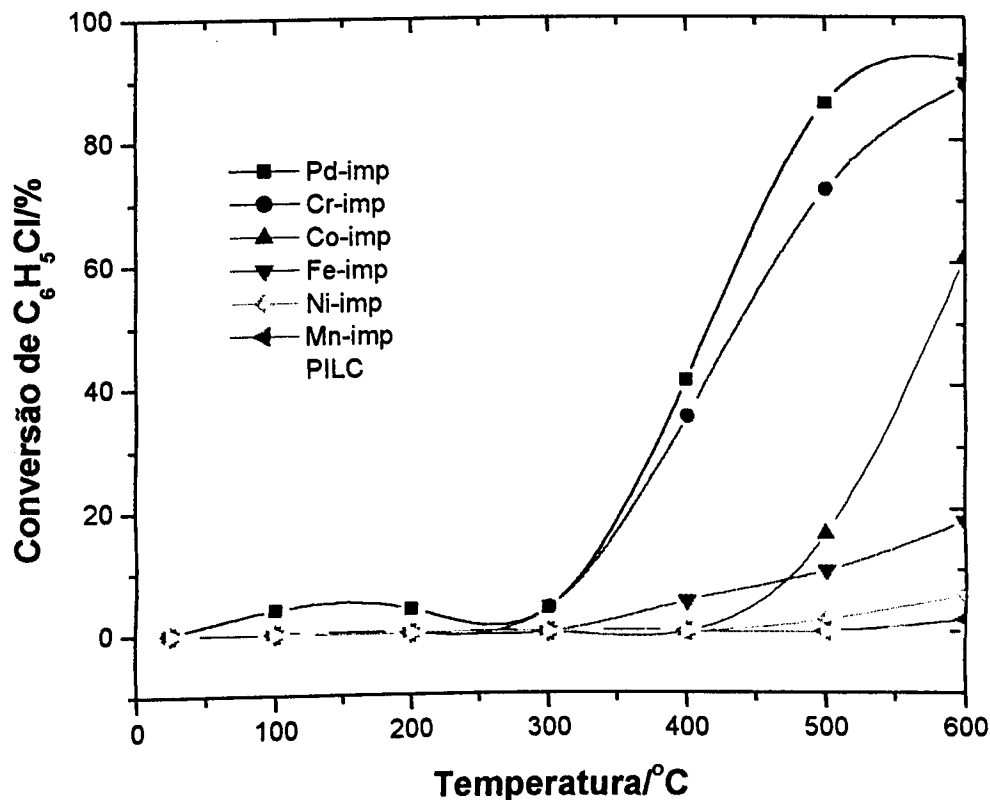
Nesta parte do trabalho, são descritos os testes de oxidação catalítica de clorobenzeno em fase gasosa, utilizando os catalisadores baseados nas argilas pilarizadas e impregnadas com metais de transição. Observou-se em geral a seguinte ordem de atividade para os materiais testados Pd>Cr>Co>Fe>Mn>Ni. As amostras contendo Pd apresentaram maior atividade catalítica para a conversão de clorobenzeno, levando, no entanto, à formação de um sólido branco como subproduto, identificado como sendo o  $C_6Cl_6$ . Por outro lado, os catalisadores baseados em Cr e Co levaram à completa oxidação do clorobenzeno. Para as reações em presença de Cr, observou-se a seguinte ordem de atividade catalítica Cr-imp>Cr-dop>Cr-SGB, que está diretamente relacionada à área superficial da argila matriz. Portanto, a presença dos pilares, que aumenta a área superficial e a microporosidade do material, propicia uma maior atividade catalítica. Por outro lado, para os catalisadores contendo Co, a atividade catalítica parece ser determinada pelas fases de cobalto presentes no material. Foi estudado também o tempo de vida dos catalisadores Pd-imp, Cr-imp e Co-imp nas condições de reação, i.e. 600 °C em clorobenzeno e ar. Observou-se que os catalisadores Cr-imp e Co-imp desativam completamente após 12 h de reação, enquanto o Pd-imp foi utilizado por 72 h consecutivas sem perda de atividade catalítica. Testes de desativação com xileno também causou desativação parcial dos catalisadores de Cr após, possivelmente causada por vapor de  $H_2O$  e/ou deposição de coque na superfície do catalisador.

## 5.1 - TESTES CATALÍTICOS

### *Degradação de clorobenzeno pela série M-IMP*

Para os testes de atividade dos catalisadores na degradação de compostos organoclorados foi utilizado como molécula contaminante modelo o clorobenzeno ( $6,9 \times 10^3 \text{ mmol min}^{-1}$ ). É importante ressaltar que a oxidação de clorobenzeno foi calculada a partir da integração do pico do cromatograma, sendo que a área obtida para a análise a  $25^\circ\text{C}$  foi considerada com 0 % de conversão.

A Figura 5.1 mostra o comportamento dos diferentes catalisadores do tipo M-imp na oxidação do clorobenzeno.



**Figura 5.1:** Conversão do clorobenzeno a diferentes temperaturas utilizando os catalisadores M-imp

A Figura 5.1 mostra que todas as amostras não apresentam atividade significativa na degradação de clorobenzeno até  $300^\circ\text{C}$ . Os catalisadores Pd-imp e Cr-imp apresentaram elevada atividade de conversão já a partir de  $300^\circ\text{C}$  atingindo em  $600^\circ\text{C}$ , 97 e 89 % de conversão, respectivamente (Tabela 5.1). Os catalisadores Co-imp e Fe-imp mostraram baixa atividade catalítica para a conversão de clorobenzeno. A amostra pilarizada, mas sem a presença de fase ativa (PILC), ou seja, o suporte, não apresentou conversão significativa

em todo intervalo de temperatura. As amostras Mn-imp e Ni-imp mostraram baixa atividade catalítica para a conversão de clorobenzeno em toda a faixa temperatura.

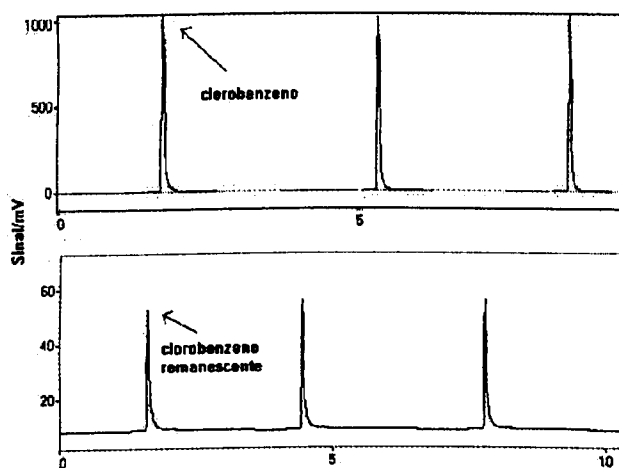
**Tabela 5.1:** Conversão de clorobenzeno a 600 °C para os catalisadores M-imp

<i>Amostra</i>	<i>Conversão/% 600°C</i>
<b>Pd-imp</b>	97
<b>Cr-imp</b>	89
<b>Co-imp</b>	66
<b>Fe-imp</b>	18
<b>Ni-imp</b>	2
<b>Mn-imp</b>	6
<b>PILC</b>	0

Análises por cromatografia a gás dos produtos de reação com os catalisadores contendo Cr mostraram apenas a presença de clorobenzeno (Figura 5.2), sugerindo a completa conversão para CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e HCl, conforme a reação:

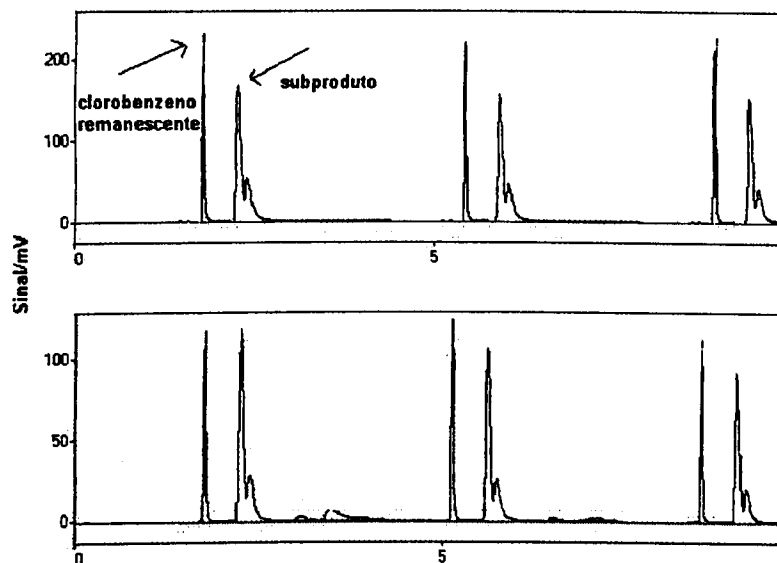


A parte superior da Figura 5.2 mostra o sinal referente ao clorobenzeno, obtido com três injeções consecutivas. Após a reação a 600 °C, com o catalisador Cr-imp, o sinal referente ao clorobenzeno sofre uma brusca diminuição, sem o aparecimento picos de subprodutos. O sinal referente ao clorobenzeno remanescente também foi obtido em triplicata.



**Figura 5.2:** Cromatograma da conversão de clorobenzeno a 25 °C (parte superior) e a 600 °C para a amostra Cr-imp

Por outro lado, a amostra Pd-imp apesar de apresentar maior atividade mostrou a formação de picos referentes a subprodutos (Figura 5.3).



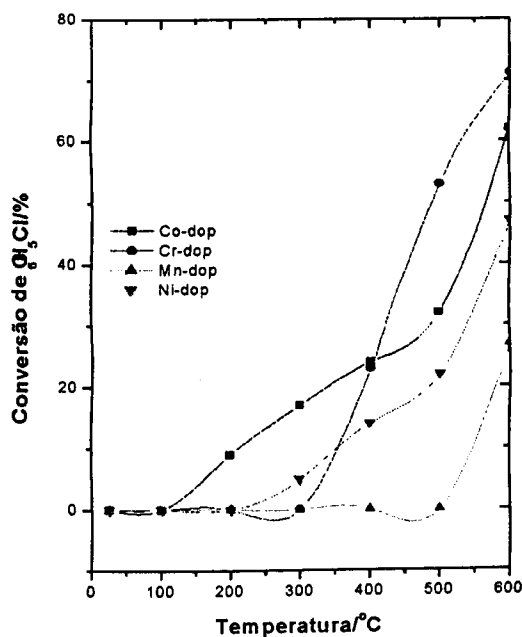
**Figura 5.3:** Cromatograma da conversão de clorobenzeno a 500 °C (parte superior) e a 600 °C para a amostra Pd-imp

Após as reações em presença do catalisador Pd-imp, observou-se a formação de um sólido branco que se solidificou na zona fria do reator após o leito catalítico. Este produto foi coletado para análises por IV, RMN<sup>13</sup>C, PF.

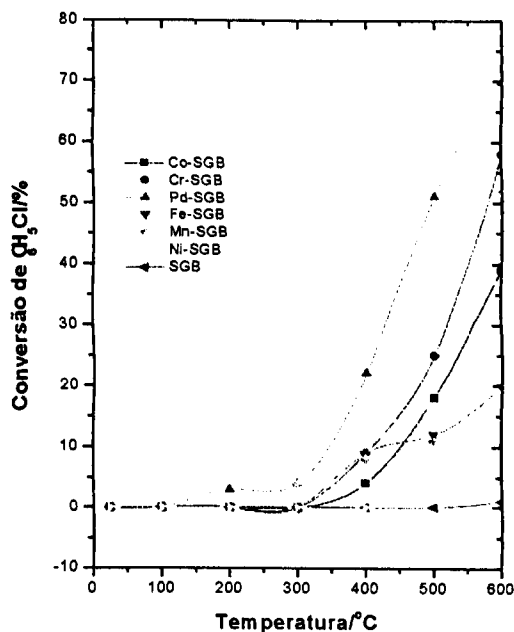
A faixa de fusão do subproduto ocorreu entre 228-237 °C. Análises de IV (KBr) apresentaram as bandas principais de estiramento C-Cl: 1350 (muito intensa), 1300 (intensa), 700 cm<sup>-1</sup> (intensa). Um singleto em 132 ppm foi identificado por RMN<sup>13</sup>C. Estes resultados sugerem que o subproduto formado é constituído basicamente pelo C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, hexaclorobenzeno.

#### *Degradação de clorobenzeno pelas séries M-dop e M-SGB*

As amostras do tipo M-dop e M-SGB também foram testadas como catalisadores para degradação de clorobenzeno. As conversões de clorobenzeno em presença destes catalisadores são mostradas na Figura 5.4a para as amostras M-dop e na Figura 5.4b para M-SGB.



5.4a



5.4b

**Figura 5.4:** Perfil de degradação do clorobenzeno utilizando os catalisadores M-dop (5.4a) e M-SGB (5.4b)

Com relação às amostras M-dop, o máximo de atividade na decomposição de clorobenzeno foi apresentado pela amostra contendo cromo, Cr-imp, correspondendo a 71 % de conversão do clorobenzeno a 600 °C. Porém, este valor corresponde a 20 % menos de atividade se comparado à amostra similar contendo cromo Cr-imp. Isto pode ser devido à maior área superficial específica apresentada por esta última, uma vez que a quantidade de cromo (5 % em massa) utilizados na impregnação foi a mesma para ambas. Mais uma vez não foi detectado a formação de subprodutos durante a oxidação do substrato com as amostras M-dop.

Como aconteceu com as amostras M-imp, os materiais M-SGB da Figura 5.4b apresentaram máximo de conversão com o catalisador contendo paládio, Pd-SGB (70 % de conversão), porém este, com conversão cerca de 30 % menos que a amostra Pd-imp, sugerindo a importância dos pilares proporcionando maior área superficial específica ao suporte. A argila sem a presença da fase ativa (amostra SGB da Figura 5.4b) não apresentou atividade na conversão de clorobenzeno. Novamente, a oxidação de clorobenzeno em presença dos catalisadores de Pd (Figura 5.5, cromatograma superior) resultou na formação de sinais referentes a subprodutos, nesse caso para a amostra Pd-SGB. O catalisador contendo cromo suportado na argila sem pilar não apresentou formação de subprodutos (Cr-SGB, cromatograma inferior da Figura 5.5). Os valores das conversões a 600 °C para as amostras M-imp e M-dop estão listados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Conversão de clorobenzeno a 600 °C para os catalisadores M-dop e M-SGB

<i>Amostra</i>	<i>Conversão a 600°C/%</i>	<i>Amostra</i>	<i>Conversão a 600°C/%</i>
-	-	<b>Pd-SGB</b>	70
<b>Cr-dop</b>	71	<b>Cr-SGB</b>	58
<b>Co-dop</b>	62	<b>Co-SGB</b>	39
-	-	<b>Fe-SGB</b>	20
<b>Ni-dop</b>	47	<b>Ni-SGB</b>	41
<b>Mn-dop</b>	27	<b>Mn-SGB</b>	52
-	-	<b>SGB</b>	0

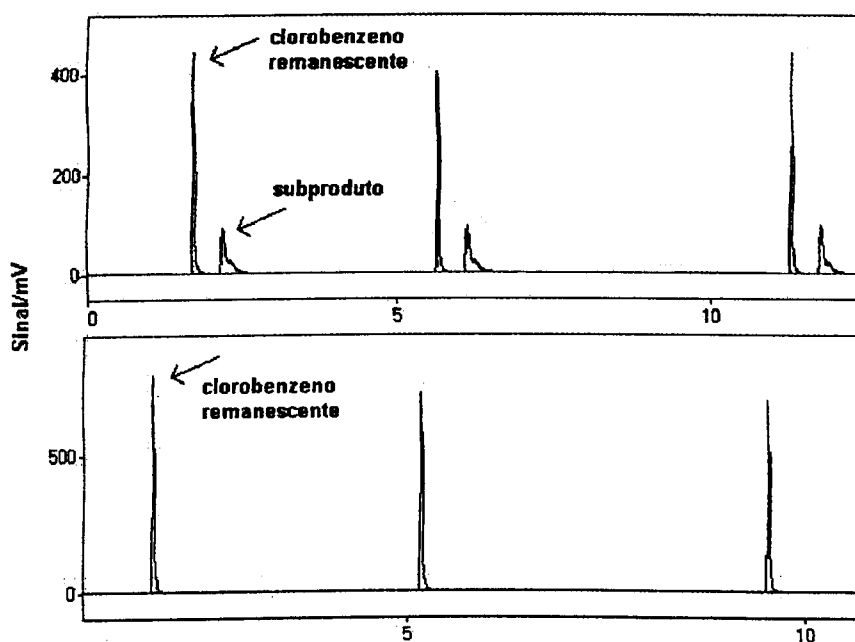
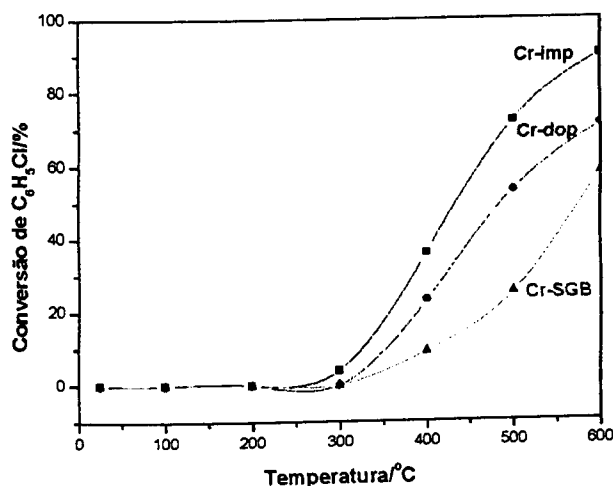


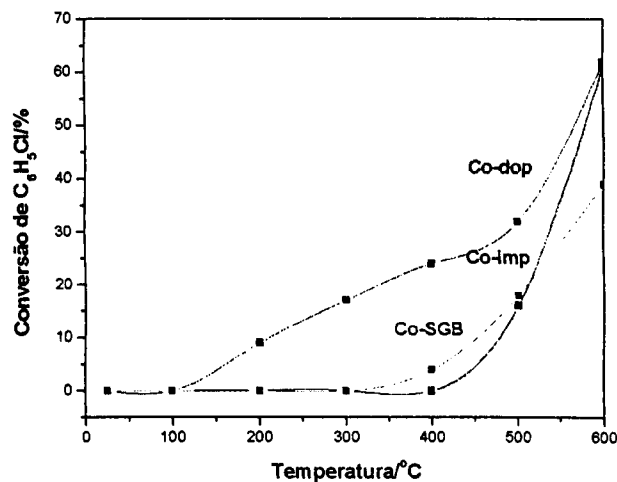
Figura 5.5: Cromatograma da conversão de clorobenzeno da amostra Pd-SGB (parte superior) com formação de subproduto e para amostra Cr-SGB, a 600 °C.

## 5.2 – COMPARAÇÃO DAS ATIVIDADES CATALÍTICAS DAS AMOSTRAS CONTENDO CROMO OU COBALTO

A Figura 5.6 mostra as conversões dos catalisadores contendo cromo (5.6a) ou cobalto (5.6b).



5.6a



5.6b

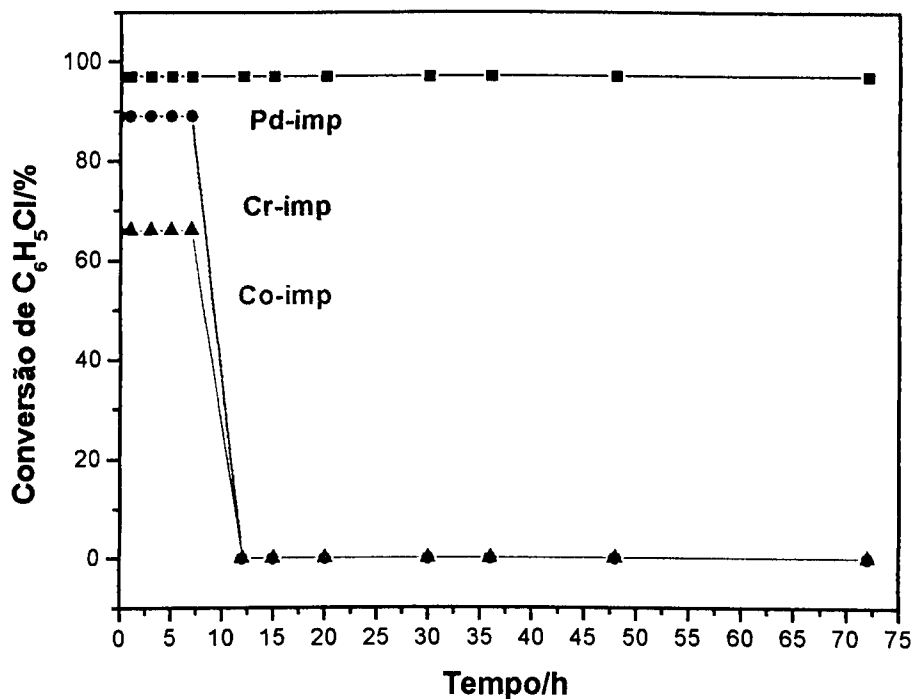
**Figura 5.6:** Conversão de clorobenzeno pelos diversos catalisadores de Co e Cr

Os resultados mostrados na Figura 5.6 sugerem para a série Cr-imp, Cr-dop e Cr-SGB, a atividade catalítica para a oxidação do clorobenzeno pode estar sendo determinado pela área específica dos catalisadores (Cr-imp 156, Cr-dop 82 e Cr-SGB 22 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Materiais com maior área específica permitem uma maior dispersão da fase ativa de cromo no catalisador. Neste sentido, a presença dos pilares é de grande importância para a atividade catalítica destes materiais.

No caso da série Co-imp, Co-dop e Co-SGB, a conversão não parece estar sendo determinada pela área específica dos materiais, uma vez que a amostra Co-dop (75 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) apresenta maior atividade em todo o intervalo de temperatura, embora apresente menor área específica que a amostra Co-imp (176 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Para estes catalisadores é possível que a fase ativa presente seja determinante na conversão de clorobenzeno. Como foi observado pelos estudos RTP, as fases de cobalto presentes nestes materiais são significativamente diferentes.

### 5.3 – TEMPO DE VIDA DOS CATALISADORES Pd IMP, Cr-imp E Co-imp

A Figura 5.7 mostra o tempo de vida para os catalisadores M-imp contendo Co, Cr, e Pd para a conversão de clorobenzeno a 600 °C.



**Figura 5.7:** Tempo de vida dos catalisadores Pd-imp, Cr-imp e Co-imp para conversão de clorobenzeno a 600 °C

A amostra Pd-imp não teve sua atividade catalítica comprometida com testes efetuados a 600 °C por um tempo superior a 72 horas, conforme mostra a Figura 5.7. Por outro lado, as amostras Cr-imp e Co-imp sofreram completa desativação com apenas 12 horas nas condições de reação.

Os estudos acerca dos processos de desativação destes catalisadores realizados na seção 3.2, “Estabilidade dos pilares”, mostrou que vapor de HCl ou de H<sub>2</sub>O a 600 °C, que são gases presentes durante a reação com clorobenzeno, causa o colapso dos pilares, podendo ser a diminuição de área específica umas das causas da total perda de atividade apresentadas pelos catalisadores Cr-imp e Co-imp. Porém, a diminuição na área específica não é significativa, indicando que existem outros fatores atuando na desativação dos catalisadores.

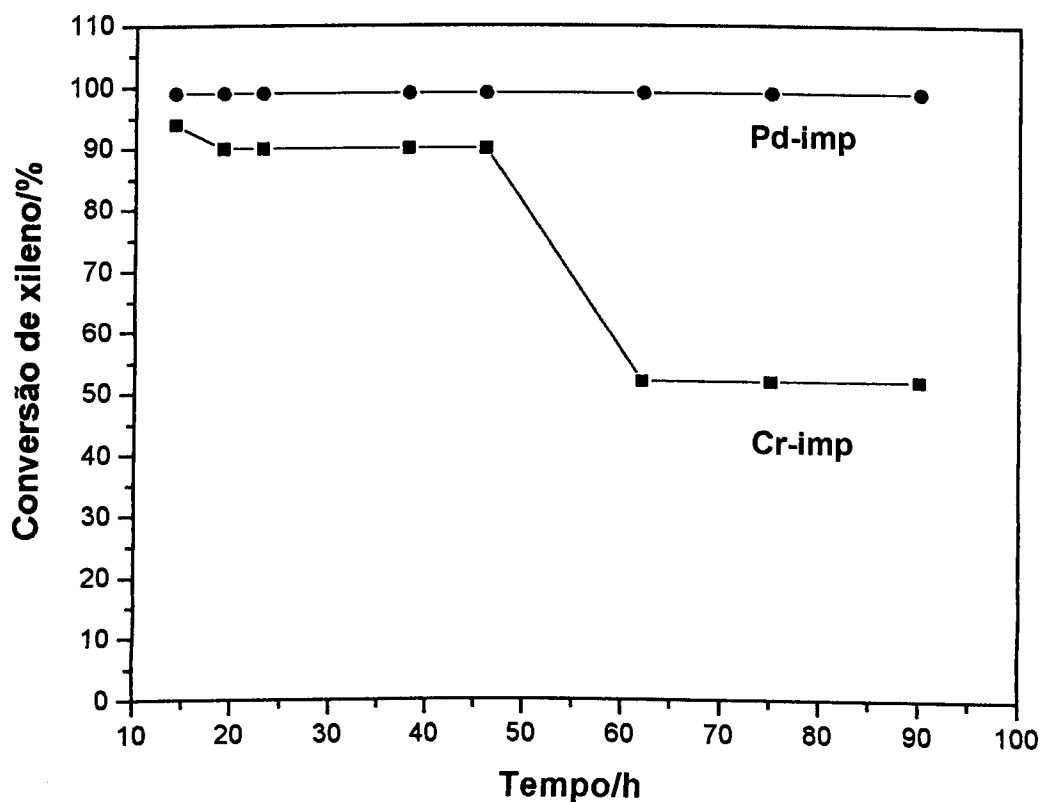
#### 5.4 – ATIVIDADE E DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES NA DEGRADAÇÃO DE XILENO

Na tentativa de esclarecer os efeitos da desativação apresentada pelos catalisadores foram realizados testes de decomposição e tempo de vida com uma molécula orgânica não clorada, m-xileno ( $8,1 \times 10^{-3}$  mmol min<sup>-1</sup>). O procedimento foi o mesmo utilizado para os testes de degradação de clorobenzeno.



A Figura 5.8 apresenta o tempo de vida para os catalisadores Pd-imp e Cr-imp para a degradação de xileno a 600 °C. A degradação de xileno, foi estudada na tentativa de elucidar o mecanismo de desativação dos catalisadores baseados em argilas pilarizadas. Para a degradação de xileno foi utilizado os catalisadores contendo Pd ou Cr, ou seja, os mais ativos na degradação de clorobenzeno.

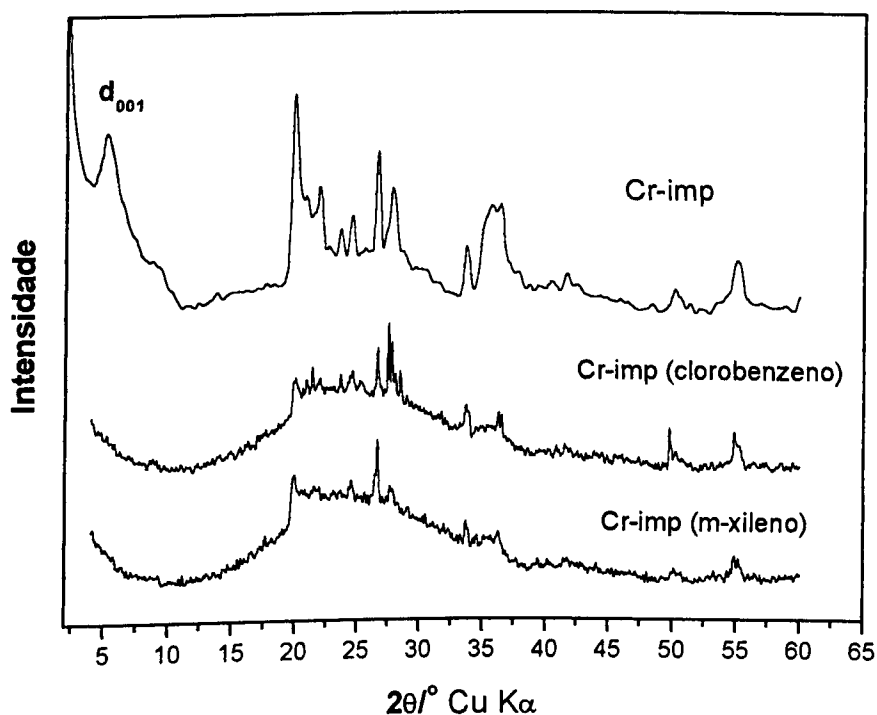
A Figura mostra que o catalisador contendo Pd permanece ativo após 90 horas de análise a 600 °C, resultado semelhante ao obtido com o clorobenzeno. Por outro lado, o catalisador contendo Cr apresenta um comportamento diferente daquele com clorobenzeno. Neste caso, a amostra Cr-imp foi ativa por mais tempo, sofrendo apenas desativação parcial após 50 horas de análise a 600 °C. Após este tempo de análise o catalisador perde aproximadamente 50 % da atividade catalítica, mantendo-se estável por mais 40 horas de análise. A desativação parcial observada pode ser devida à formação de material carbonáceo ou ainda por diminuição de área relativa do suporte devido ao colapso dos pilares.



**Figura 5.8:** Tempo de vida dos catalisadores Pd-imp e Cr-imp para conversão de xileno a 600 °C

## 5.5 – DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR Cr-imp

A desativação apresentada pelo catalisador contendo Cr durante a degradação do composto clorado pode ser devido a dois fatores (i) o colapso dos pilares causando diminuição da área superficial específica do suporte e (ii) à perda de fase ativa Cr (VI) na superfície do material pela formação da fase volátil  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  ou redução para Cr(III). Os dados de estabilidade dos pilares mostrados anteriormente sugerem que o decréscimo na área específica BET desses materiais a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura dos testes de tempo de vida) na presença de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{HCl}$  é de aproximadamente 30 %. Isto deve contribuir significativamente para a desativação do catalisador. A diminuição da área BET está possivelmente relacionada com o colapso dos pilares, evidenciado pelos difratogramas de raios-X mostrados na Figura 5.9.



**Figura 5.9:** DRX do catalisador Cr-imp após testes catalíticos com clorobenzeno e xileno

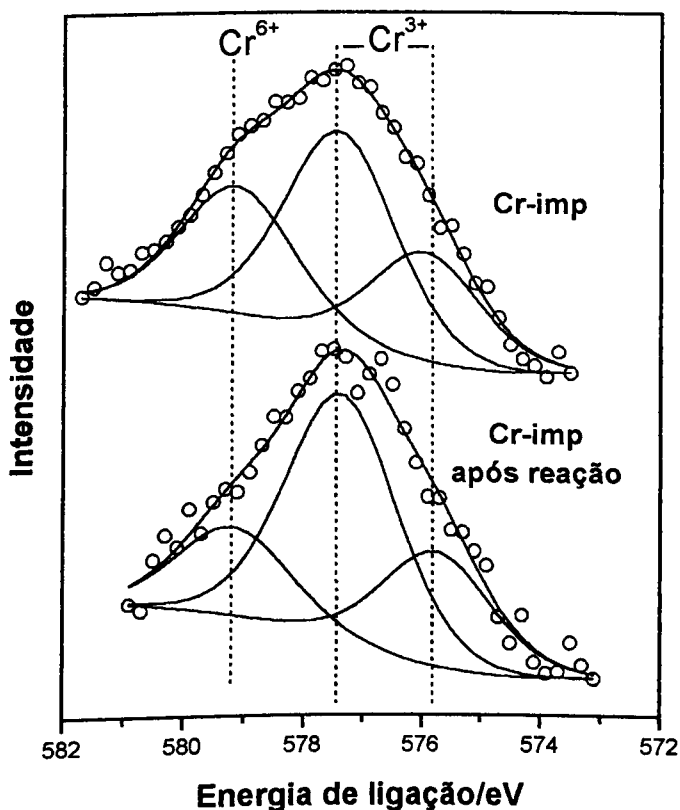
Uma segunda possível causa para a desativação do catalisador Cr-imp pode ser devido à diminuição da fase ativa Cr (VI) na superfície do suporte. De fato, análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) do catalisador antes e após os testes com clorobenzeno mostram uma diminuição da quantidade de Cr superficial.

A Figura 5.10 apresenta esses espectros para a amostra Cr-imp antes e após os testes de degradação de clorobenzeno. A presença de Cr(VI) é evidenciada pelo sinal centrado em  $\sim 579\text{ eV}$ , ao passo que o sinal em  $\sim 577\text{ eV}$  refere-se ao Cr(III). As análises

XPS mostraram que a relação Cr(VI)/Si e Cr(VI)/Al sofreram um decréscimo de aproximadamente 50 % após os testes de degradação de clorobenzeno, sugerindo a perda da espécie ativa Cr (VI) na superfície do catalisador formando Cr (III) que é inativa, de acordo com os dados de XPS apresentados na Tabela 5.3, que causaria uma diminuição na atividade do catalisador conforme observado nos testes de tempo de vida.

**Tabela 5.3:** Sinais XPS e área relativa para a amostra Cr-imp antes e após degradação de clorobenzeno

AMOSTRA	Cr 2p <sub>3/2</sub> (eV)		
	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
Cr-imp	579,1	577,4	576,0
	(28 %)	(49 %)	(23 %)
Cr-imp após reação com clorobenzeno	579,2	577,4	575,8
	(17 %)	(58 %)	(25 %)



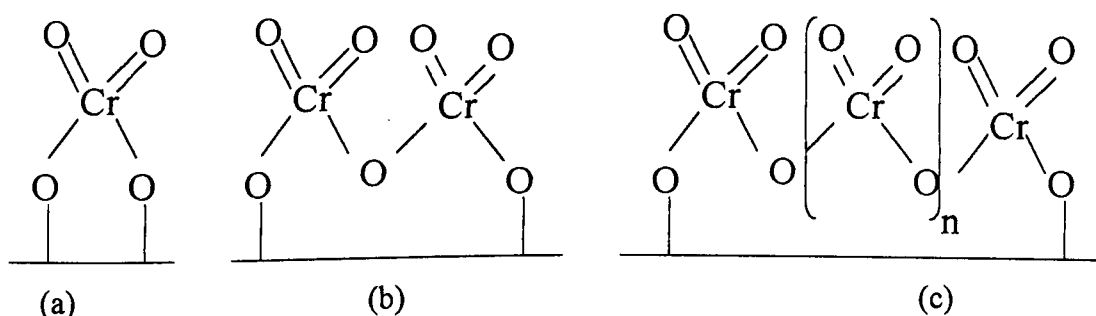
**Figura 5.9:** Análises XPS do catalisador Cr-imp antes e após a reação com clorobenzeno

Além da perda de fase ativa, sugerida pelos dados XPS, a desativação do catalisador contendo cromo pode também ser devido ao colapso dos pilares observado nas reações com clorobenzeno e xileno, causando perda de área específica do suporte. A Figura 5.10 mostra o colapso dos pilares, evidenciado pelo desaparecimento da reflexão  $d_{001}$ , após os testes catalíticos.

## 5.6 – PROPOSTA DE MECANISMO SIMPLIFICADO PARA A REAÇÃO

### *Catalisador contendo cromo (Cr-imp)*

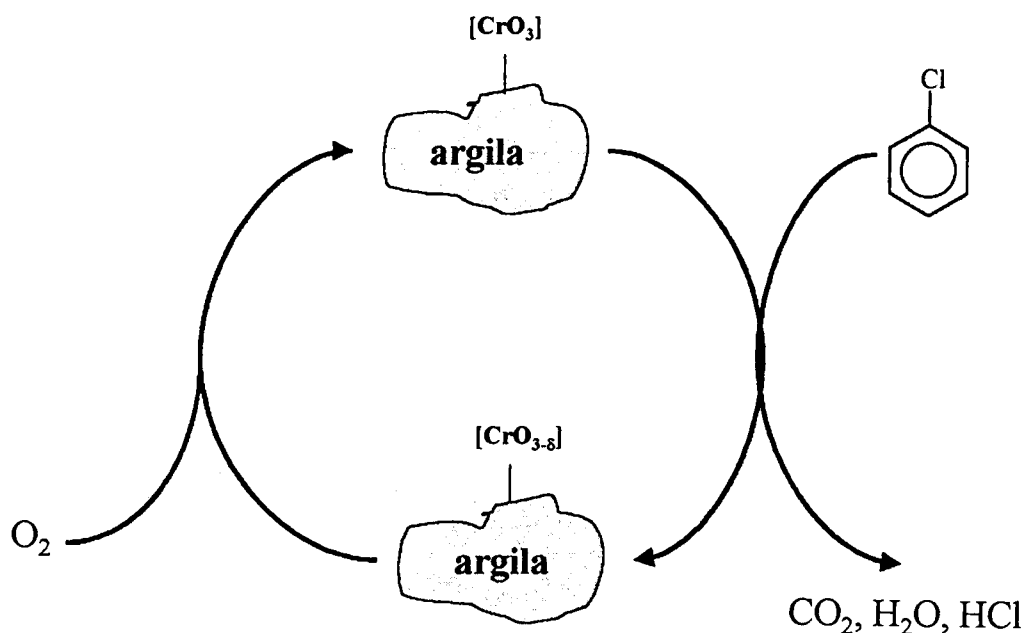
Um importante aspecto a ser considerado nos catalisadores suportados com cromo diz respeito ao estado físico-químico das espécies de Cr presentes na superfície do suporte. A espécie Cr (VI), que de acordo com a literatura [95, 143] é a fase ativa na oxidação do clorobenzeno, pode estar estabilizada na superfície da argila na forma de cromato, em forma de monocromato, dicromato e policromato [146-147], conforme ilustrado no esquema da Figura 5.11.



**Figura 5.11:** Esquema das estruturas das espécies cromato na superfície do suporte (a-monocromato, b-dicromato e c-policromato)

Por outro lado, Cr (VI) pode estar na superfície da argila na forma de partículas de  $\text{CrO}_3$ . A literatura relata que as partículas de  $\text{CrO}_3$  na superfície de catalisadores apresentam um sinal XPS próximo a 579 eV, ao passo que, para espécies cromato, como representado na Figura 5.9, apresentariam sinal em aproximadamente 582 eV. Assim, de acordo com o valor apresentado pela análise XPS da amostra Cr-imp (579 eV), pode-se concluir que o Cr (VI) presente no catalisador trata-se em sua maioria de partículas do óxido  $\text{CrO}_3$ , podendo eventualmente apresentar espécies cromato, em menor escala [146]. A partir dessas considerações foi proposto um mecanismo geral simplificado da oxidação do clorobenzeno (Figura 5.12):





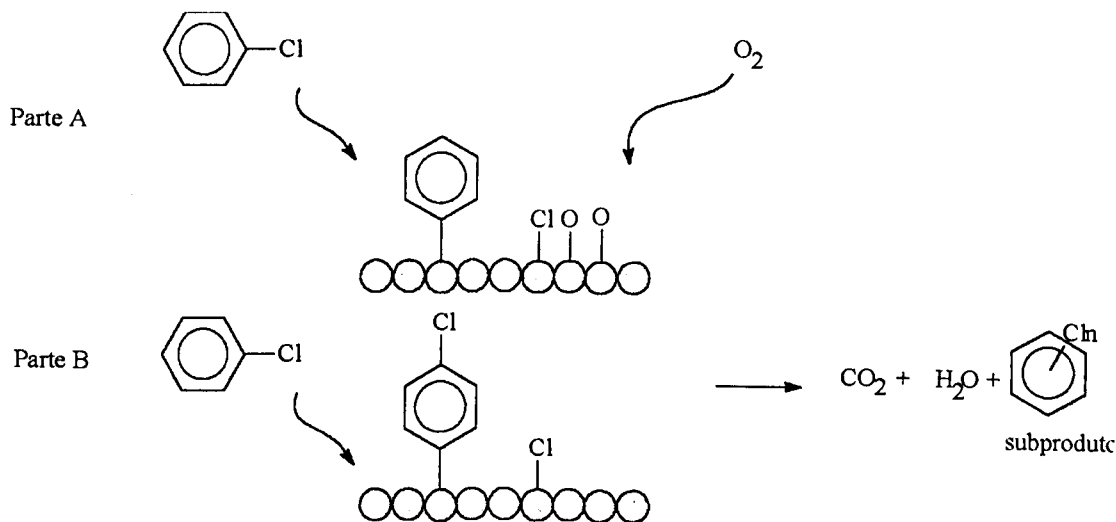
**Figura 5.12:** Esquema de um mecanismo simplificado para a oxidação do clorobenzeno pela espécie  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{CrO}_3$ ).

Nesse mecanismo, o  $\text{Cr}^{6+}$  na superfície da argila oxida o clorobenzeno, passando a uma espécie parcialmente reduzida  $[\text{CrO}_{3-s}]$  ou totalmente ao óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sendo a espécie  $\text{Cr}(\text{VI})$  regenerada pelo oxigênio, completando o ciclo catalítico.

#### *Catalisador contendo paládio (Pd-imp)*

A amostra contendo paládio mostrou a formação de um subproduto, identificado como sendo principalmente o hexaclorobenzeno. A literatura relata que a formação de produtos policlorados tem sido observada em catalisadores de paládio metálico [148]. Isto sugere que o  $\text{Pd}^0$  (detectado por RTP) pode ter uma participação importante na formação desse subproduto. Portanto, uma parte do clorobenzeno é oxidada por ação catalítica tanto do  $\text{Pd}$  metálico como do  $\text{PdO}$ . Uma fração do clorobenzeno é clorada, promovida pelo  $\text{Pd}$  metálico.

A Figura 5.13 apresenta uma proposta de um mecanismo simplificado da reação do clorobenzeno com o catalisador  $\text{Pd-imp}$ . No entanto, estudos mais detalhados devem ser realizados para comprovar esse mecanismo.



**Figura 5.13:** Mecanismo simplificado para a degradação de clorobenzeno pelo catalisador contendo paládio (Pd-imp).

## 5.7 – CONCLUSÕES – TESTES CATALÍTICOS

Nesta parte do trabalho estudou-se a oxidação catalítica de clorobenzeno por diversos catalisadores baseados em argilas impregnadas com metais de transição. Observou-se em geral a seguinte ordem de atividade,  $Pd > Cr > Co > Fe > Mn > Ni$ , para os materiais testados. Observou-se que o catalisador contendo Pd apresentou a maior atividade catalítica tanto na série M-SGB como em M-imp. As amostras contendo Cr apresentaram atividades catalíticas dependentes da presença dos pilares, uma vez que para estas amostras a conversão foi maior para a amostra com maior área superficial específica (Cr-imp). No caso dos catalisadores baseados em cobalto, a fase ativa presente parece estar determinando a atividade catalítica. Testes de tempo de vida dos catalisadores M-imp mostraram que os materiais Cr-imp e Co-imp desativaram completamente após 12 horas de reação a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto o catalisador Pd-imp se manteve ativo por mais de 72 horas.

## 6 – ADSORVENTES MAGNÉTICOS: COMPÓSITO ARGILA/ÓXIDO DE FERRO

### RESUMO

Nesta parte do trabalho, foi preparado e caracterizado uma nova classe de materiais compósitos baseados em argila/óxido de ferro visando aplicações ambientais. Estes compósitos magnéticos, combinam as propriedades de adsorção de argilas (capacidade de troca catiônica) com as propriedades magnéticas de óxidos de ferro, tais como magnetita e maghemita, visando facilitar a retirada do adsorvente sem a necessidade de filtração ou centrifugação. Os compósitos argila/óxido de ferro foram preparados com relação em peso de 1/1, 1/2 e 1/3 e caracterizados por medidas de magnetização, DRX, espectroscopia Mössbauer, adsorção  $N_2$ , TG, RTP e MEV. Estes materiais foram estudados como adsorventes dos íons metálicos  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ .

## 6.1 – CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA UTILIZADA NA SÍNTESE DO COMPÓSITO: ARGILA/ÓXIDO DE FERRO

Uma argila do tipo bentonita da indústria VETEC foi utilizada no preparo dos compósitos. A argila foi caracterizada por DRX e TG.

A bentonita é rocha composta fundamentalmente por argilas e, em particular, por montmorilonita, razão pela qual se denomina indistintamente na literatura como montmorilonita ou bentonita, ainda que isso não seja correto [149, 150]. O termo bentonita foi utilizado pela primeira vez por Knight [152] para designar uma argila encontrada em Fort Benton, Wyoming (USA) no fim do século passado. Esse material se forma como consequência da decomposição de cinzas vulcânicas depositadas principalmente no fundo dos mares. O termo bentonita tem sido generalizado para designar materiais com as mesmas características, independente do lugar de origem [153].

### *Difratometria de raios-X*

Através da técnica de DRX identifica-se os diversos minerais presentes na argila precursora dos compósitos. A Figura 6.1 apresenta o DRX da bentonita utilizada na síntese do compósito óxido de ferro/argila. Na Tabela 6.1 estão listados os valores dos espaçamentos interplanares, em Å, mostrados na Figura 6.1. Foram identificadas reflexões referentes a impurezas como quartzo e feldspato, além das reflexões características da montmorilonita.



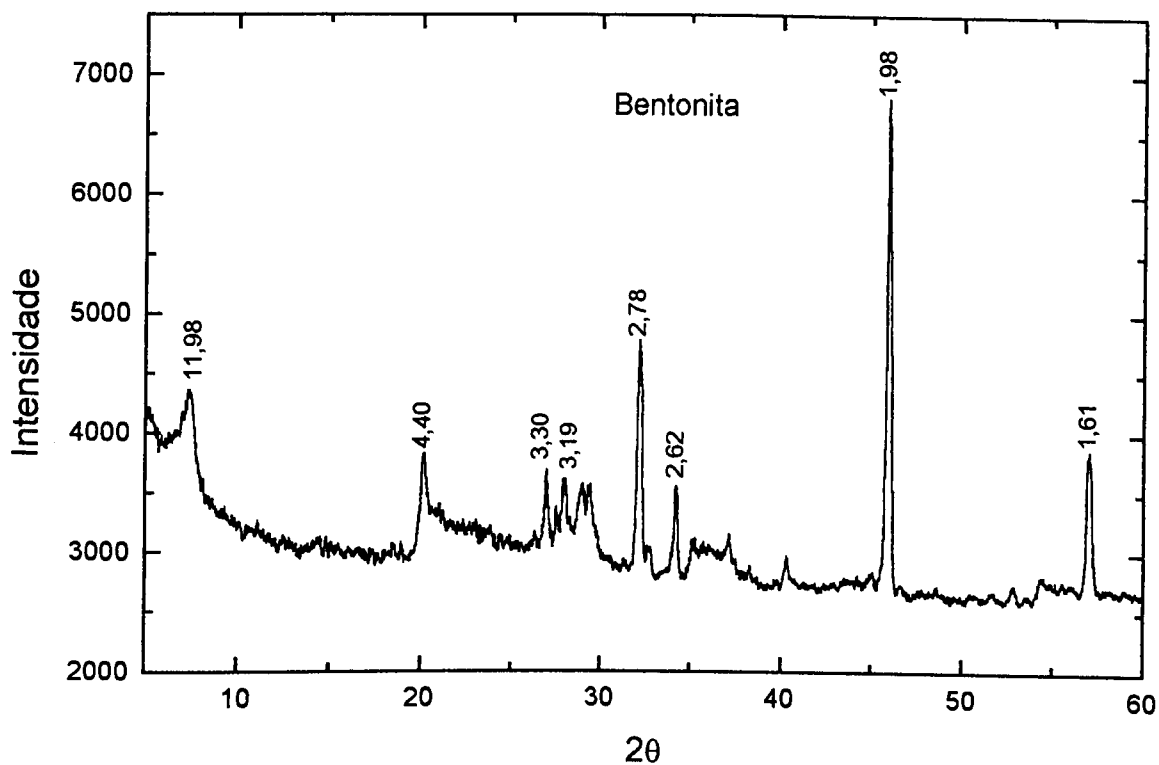


Figura 6.1: Difratoograma de raios-X da argila bentonita precursora do compósito

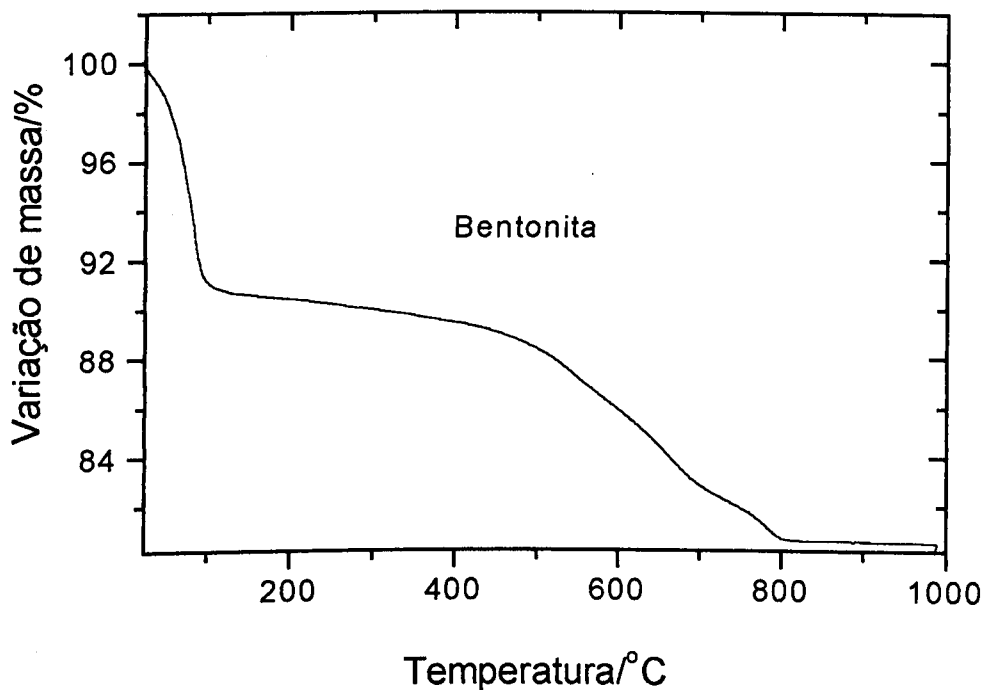
Tabela 6.1: Dados referentes ao DRX da amostra Bentonita

$d/\text{Å}$	Mineral	$I_{\text{relat}}$
11,98	Bentonita	100
4,40	Bentonita	35
3,30	Quartzo	32
3,19	Feldspato	20
2,78	NaCl (padrão)	
2,62	Bentonita	24
1,98	NaCl (padrão)	
1,61	Bentonita	15

### Termogravimetria (TG)

Através da termogravimetria se conhece a estabilidade térmica das amostras em função das variações de massa com o aumento de temperatura.

A Figura 6.2 apresenta o perfil da curva TG da bentonita utilizada na síntese do compósito óxido de ferro/argila. O experimento foi realizado em um fluxo de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  de ar com razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 6.2:** Perfil termogravimétrico da bentonita utilizada no preparo dos compósitos

A análise da curva TG da bentonita mostra três regiões de perda de água: a primeira até  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , devido à água adsorvida entre as lâminas e a superfície externa dos materiais, bem como água de cristalização hidratando os cátions interlamelares. Entre  $400$  e  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  ocorre perda de água por condensação das hidroxilas estruturais. Uma última perda ocorre a aproximadamente  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , assinalando a perda definitiva da estrutura cristalina (Tabela 6.2). Existem muitas referências bibliográficas sobre o comportamento térmico desses materiais por TG [153, 154].

**Tabela 6.2:** Variação de massa da argila bentonita após análise por TG

<i>Amostra</i>	<i>T/°C</i>	<i>Perda de massa/%</i>
<b>bentonita</b>	20-100 (água fisissorvida)	9,1
	100-400 (água interlamelar)	1,5
	>400 (desidroxilação)	8,8
<b>Total</b>		19,4

## 6.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS ARGILA/ÓXIDO DE FERRO

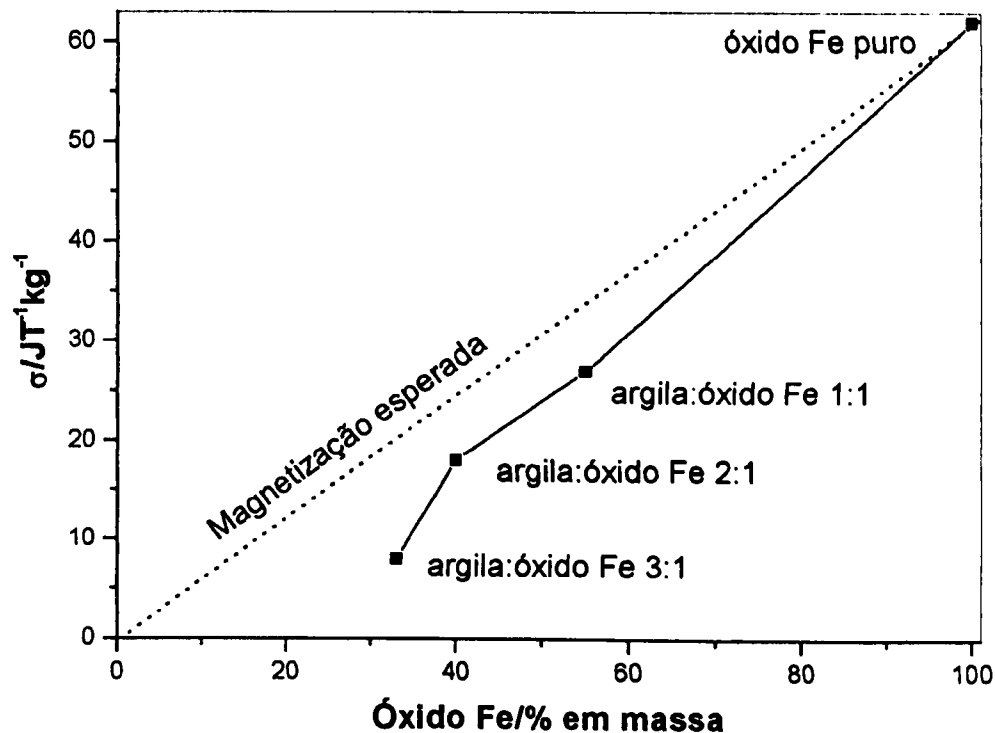
### *Magnetização e análises químicas*

A Tabela 6.3 apresenta os valores de magnetização e análise quantitativa de ferro do óxido de ferro preparado isoladamente sem argila e dos compósitos óxido de ferro /argila (ferarg) nas diferentes proporções. A magnetização de saturação apresentada pelo óxido de ferro ( $61,5 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ), está próximo ao valor encontrado para a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que apresenta segundo a literatura, magnetização de aproximadamente  $60 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  [154]. A determinação do teor de ferro foi feita por titulação dicromatométrica [155].

**Tabela 6.3:** Medidas de magnetização de saturação ( $\sigma$ ) e análises químicas de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nos compósitos ferro/argila (ferarg).

<i>Amostra</i>	$\sigma/\text{J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	<i>FeO/%</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/%</i>
<b>Óxido de ferro puro</b>	61,5	1,7	98,5
<b>ferarg1:1</b>	27,3	6,21	48,5
<b>ferarg1:2</b>	18,3	4,42	35,9
<b>ferarg1:3</b>	8,10	3,42	28,3

A Figura 6.3 mostra os valores de magnetização esperados e obtidos para os compósitos de argila/óxido de ferro. Pode-se observar que o valor de magnetização aumenta com o teor de óxido de ferro. Porém, este aumento não é proporcional ao teor de óxido de ferro contido, indicando que a concentração de fases de óxidos de ferro não magnéticas aumenta para maiores teores de argila.

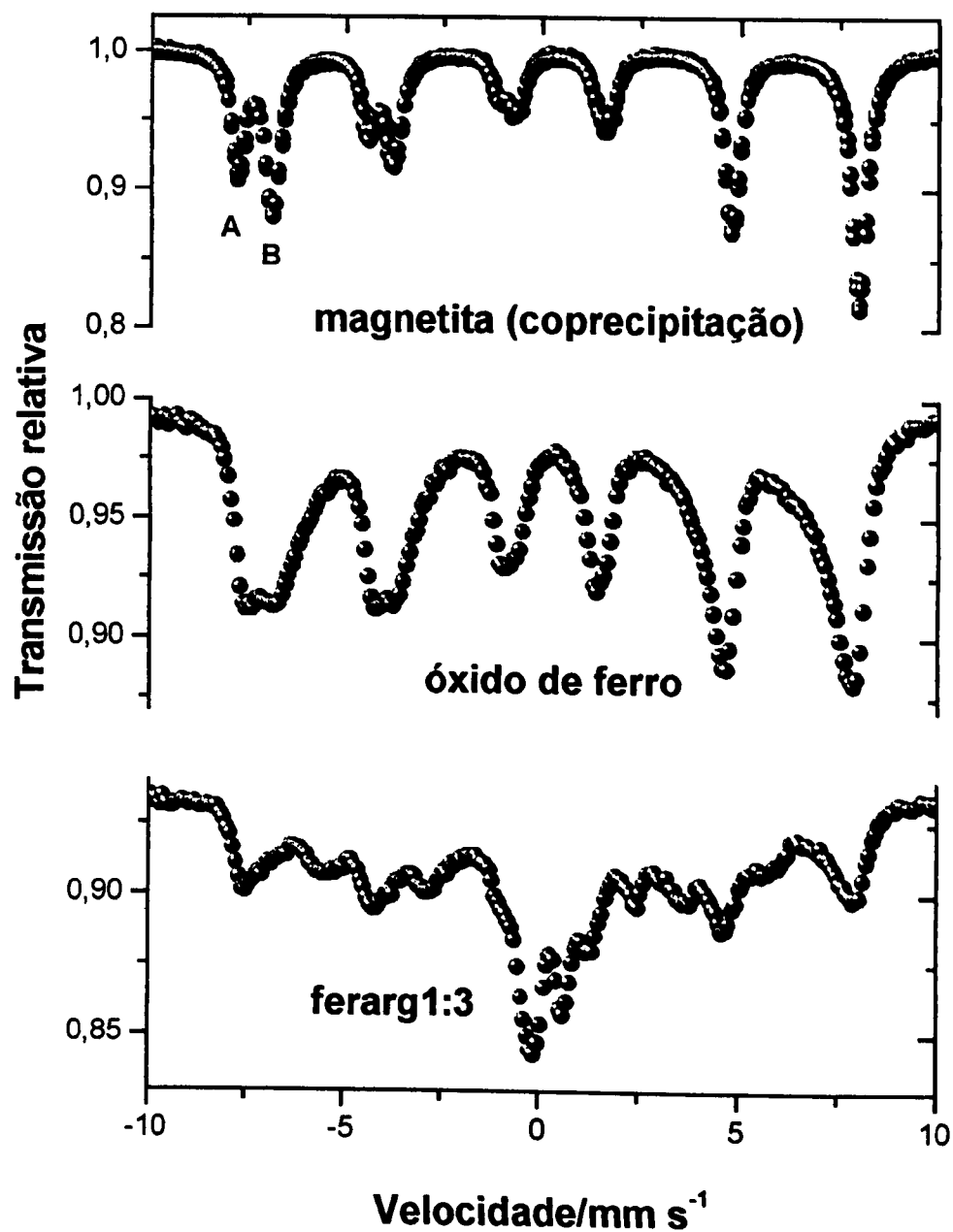


**Figura 6.3:** Magnetização para os diversos compostos de argila/óxido de ferro

### *Espectroscopia Mössbauer*

A Figura 6.4 apresenta os espectros Mössbauer do óxido de ferro isolado e também do composto com argila na proporção 1:3 feitos a temperatura ambiente. Para comparação, é mostrado o espectro Mössbauer obtido para uma amostra de magnetita pura, sintetizada pelo método de co-precipitação [156], bem cristalizada e estequiométrica, com razão de área entre os sítios octaédrico (sítio B) e tetraédrico (sítio A) de aproximadamente 2.

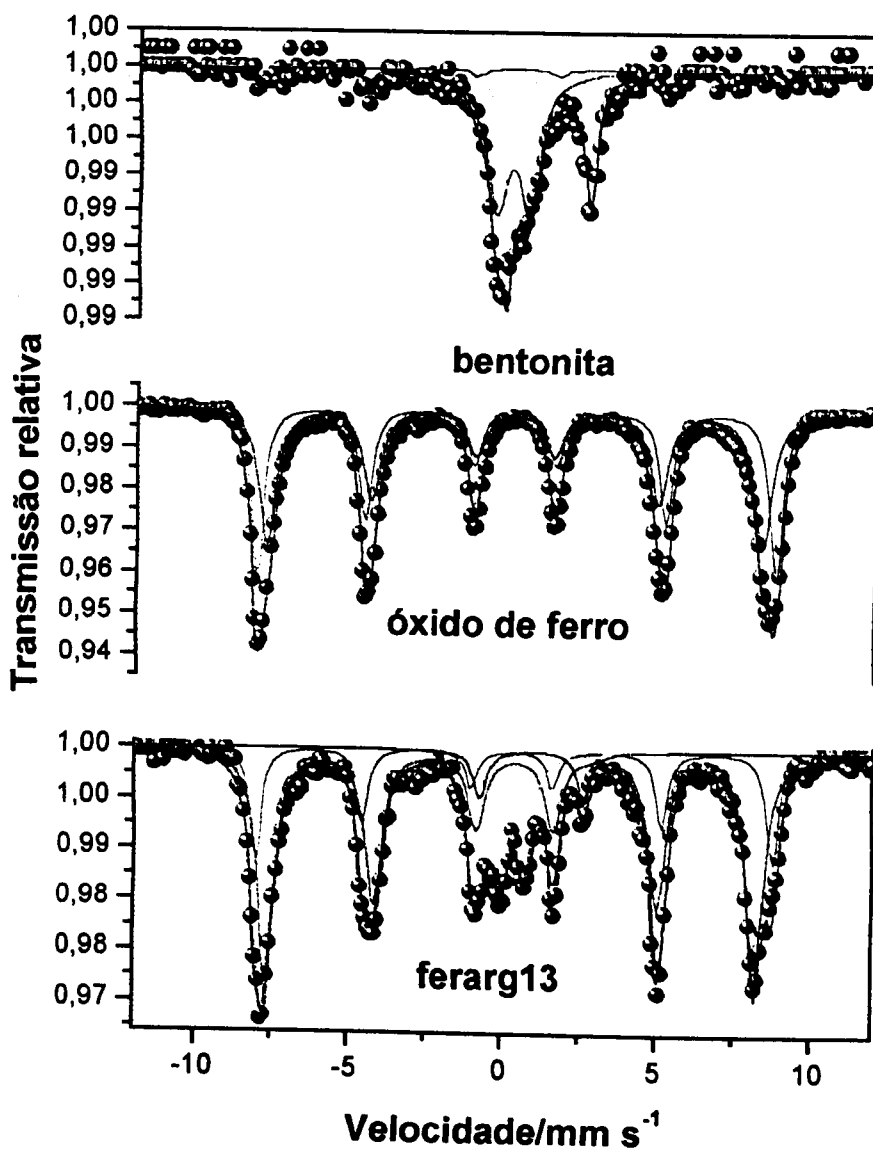
O espectro do óxido de ferro sugere um material com mais de uma fase de ferro. A presença da magnetita é sugerida pelo aparecimento de dois sítios, tetraédrico e octaédrico, porém, a relação de área entre esses sítios indica que essa fase cristalina apresenta-se parcialmente oxidada. O alargamento excessivo das bandas sugere a presença de outro sexteto, de  $Fe^{3+}$ . Para os compostos de argila observa-se no espectro Mössbauer um forte desvio da linha de base (relaxação) e perda de resolução das bandas, que sugere a presença e um efeito superparamagnético devido à formação de partículas óxidos de ferro de pequeno tamanho.



**Figura 6.4:** Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de uma magnetita estequiométrica (magnetita), óxido de ferro puro precursor e do composto óxido de ferro/argila (ferarg1:3).

O forte efeito de relaxação apresentada por essas amostras impossibilita o ajuste dos espectros, que indicaria com mais precisão as fases presentes. Assim, medidas a temperatura de N<sub>2</sub> líquido foram efetuadas para se tentar solucionar as ambiguidades.

A Figura 6.5 mostra os espectros Mössbauer feitos a 80 K do óxido de ferro puro e do compósito contendo carvão.



**Figura 6.5:** Espectros Mössbauer a 80 K do óxido de ferro puro e argila (bentonita) utilizados no preparo dos compósitos e dos materiais óxido de ferro/argila (ferarg1:3).

O ajuste do espectro Mössbauer a 80 K para o óxido de ferro puro indica a presença de maghemita como fase principal, apresentando campo hiperfino de 51,5 tesla para o ferro octaédrico e 49,4 tesla para o tetraédrico. Uma segunda fase de ferro, goethita, em menor quantidade, também foi detectada pelo ajuste Mössbauer dessa amostra. O espectro da argila pura

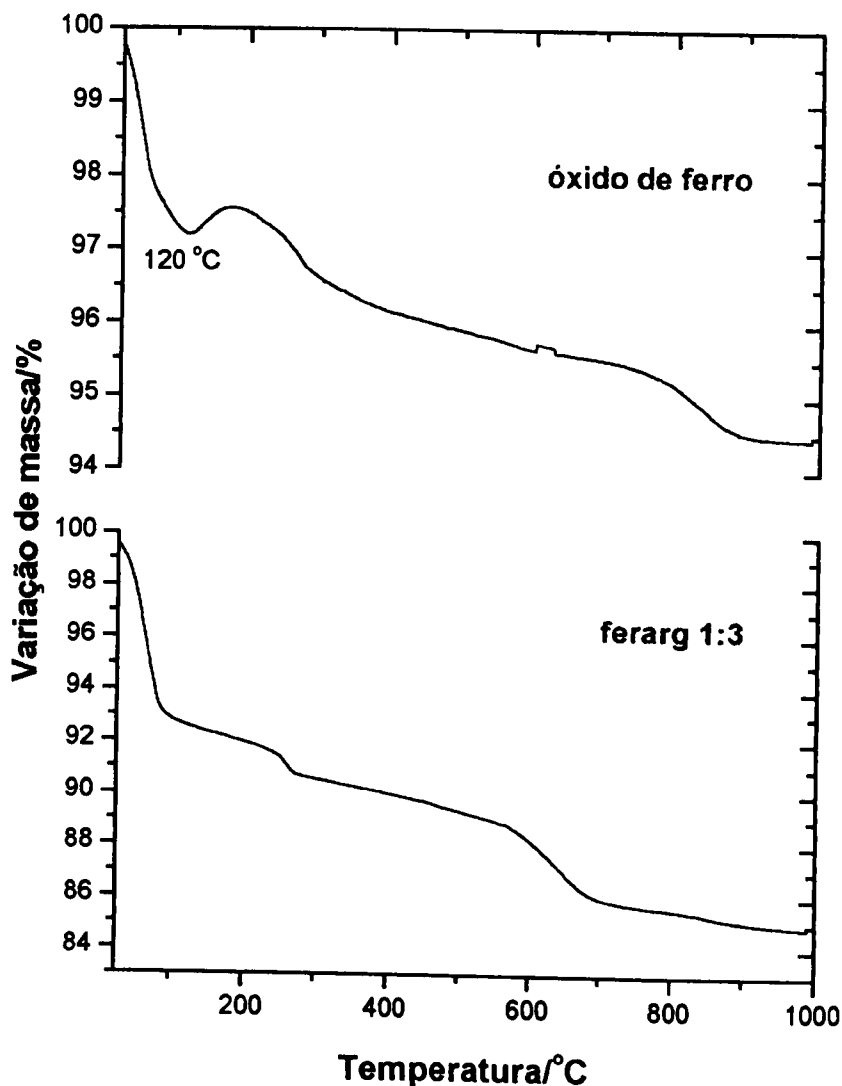
mostrou que os dupletos centrais são devidos aos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  da estrutura de silicato da bentonita. Para o caso do composto argila/óxido de ferro, o espectro Mössbauer mostrou-se mais complicado indicando a presença de maghemita, goethita e dupletos centrais referentes aos ferros de silicato. Os parâmetros Mössbauer são descritos com mais detalhes na Tabela 6.4, onde são apresentados os valores de campo hiperfino, deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e as intensidades dos subespectros presentes.

**Tabela 6.4:** Parâmetros Mössbauer para a argila e óxido de ferro puros e para o composto ferarg 1:3 ( $B_{\text{hf}}$  = campo hiperfino;  $\delta$  = deslocamento isomérico relativo a  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\epsilon$  = deslocamento quadrupolar,  $\Delta$  = desdobramento quadrupolar e  $AR$  = área relativa espectral;  $\text{Mh}^{\text{oct}}$  = maghemita em sítio octaédrico.  $\text{Mh}^{\text{tetr}}$  = maghemita em sítio tetraédrico; Gt = goethita e  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  da estrutura da argila).

<i>Amostra</i>	<i>fase</i>	<i><math>B_{\text{hf}}</math>/tesla</i>	<i><math>\delta</math>/mm s<sup>-1</sup></i>	<i><math>\Delta, \epsilon</math>/mm s<sup>-1</sup></i>	<i>AR/%</i>	
<b>Bentonita</b>	$\text{Fe}^{2+}$		1,27	2,85	35	
			1,55	2,46	11	
	$\text{Fe}^{3+}$		0,34	0,98	54	
<b>Óxido de ferro</b>	$\text{Mh}^{\text{oct}}$	51,5	0,44	-0,01	55	
	$\text{Mh}^{\text{tetr}}$	49,4	0,39	-0,01	33	
	Gt	46,5	0,43	-0,20	12	
<b>Ferarg 1:3</b>	$\text{Mh}^{\text{oct}}$	51,3	0,45	0,06	20	
	$\text{Mh}^{\text{tetr}}$	49,0	0,39	0,02	12	
	Gt	48,5	0,46	-0,20	47	
	$\text{Fe}^{2+}$			1,05	3,34	8
				0,83	1,84	2
$\text{Fe}^{3+}$			0,45	0,75	11	

### Termogravimetria

A Figura 6.6 apresenta as curvas termogravimétricas feitas em ar, do óxido de ferro puro e do composto argila/óxido de ferro na proporção 1:3.

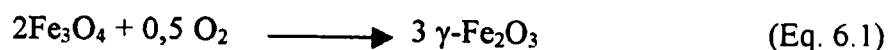


**Figura 6.6:** Curvas termogravimétricas em ar do óxido de ferro isolado e do composto com argila (ferarg1:3).

Observa-se que a amostra do óxido de ferro apresenta uma perda de massa de *ca.* 3 % referente à água fisissorvida (100 °C). Tem-se ainda um ganho de massa iniciando próximo a 120 °C que provavelmente é devido à oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  da magnetita transformando-a em maghemita [156]. Porém, o ganho de massa é de aproximadamente 0,41 %, que é muito menor comparado



ao ganho de massa esperado para uma magnetita estequiométrica que é de 3,3 % referente à equação:



Portanto, a termogravimetria indica a presença de uma magnetita muito oxidada. Isto é confirmado pelo teor de  $\text{Fe}^{2+}$ , que para uma magnetita estequiométrica é de 24 % enquanto que pelos dados da curva termogravimétrica o teor calculado de  $\text{Fe}^{2+}$  no óxido de ferro [156] corresponde a 7 %, valor próximo ao determinado por dicromatometria (8 %).

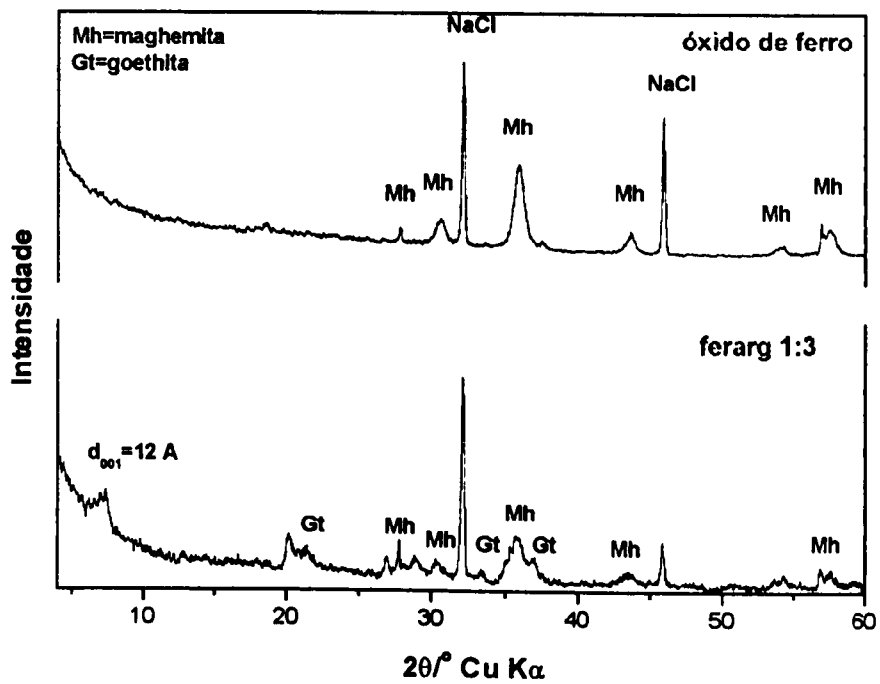
A Tabela 6.5 mostra as variações de massa mais relevantes das amostras apresentadas na Figura 6.6. O ganho de massa referente à oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  pode estar sendo mascarado na amostra ferarg pela perda de água estrutural que ocorre acima de 100 °C.

**Tabela 6.5:** Variação de massa com a temperatura para as amostras de óxido de ferro e ferarg 1:3.

<i>Amostra</i>	<i>T/°C</i>	<i>Varição de massa/%</i>
<b>óxido de ferro</b>	20-100 (água fisissorvida)	-2,8
	118-177 (oxidação $\text{Fe}^{2+}$ )	+0,4
<b>ferarg1:3</b>	20-100 (água fisissorvida)	-7,2
	100-400 (água interlamelar)	-3,0
	>400 (água reticular)	-6,0

### *Difratometria de raios-X*

A Figura 6.7 apresenta os difratogramas de raios-X do composto óxido de ferro/argila (ferarg1:3) e do óxido de ferro



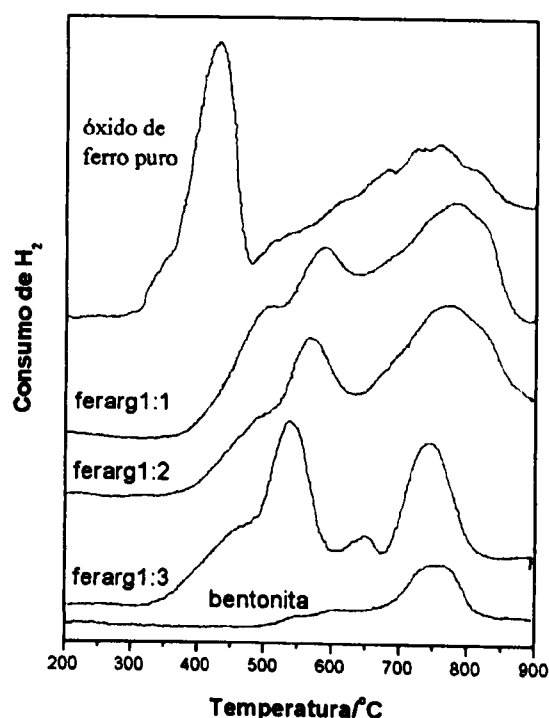
**Figura 6.7:** Difratomogramas de raios-X do composto ferarg 1:3 e do óxido de ferro

O difratograma do óxido de ferro puro mostra a presença principalmente da fase referentes à maghemita.

Na Figura 6.7 também pode-se observar a presença de maghemita e ainda reflexões referentes a goethita ( $\alpha$ -FeOOH) no composto contendo argila (ferarg 1:3). No composto de argila aparece ainda as reflexões referentes à montmorilonita como por exemplo a reflexão correspondente ao espaçamento basal  $d_{001}$ . O NaCl foi adicionado às amostras como padrão.

#### *Redução a temperatura programada (RTP)*

A Figura 6.8 apresenta os perfis RTP para o composto contendo argila com as diferentes proporções de óxido de ferro. É também apresentado o perfil RTP do óxido de ferro precursor.



**Figura 6.8:** Perfis RTP para os compósitos de argila ferarg

Os perfis RTP dos compósitos mostraram-se bastante complexos, tendendo a aumentar a complexidade na medida em que o teor de argila aumentava no compósito. Estes resultados sugerem a presença de diferentes espécies de ferro nos compósitos.

O perfil de redução para o óxido de ferro puro mostra um ombro centrado em 350 °C, um pico intenso em 400 °C e vários picos entre 450 e 900 °C. O pico intenso está provavelmente relacionado à redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , formando a magnetita. Acima de 450 °C ocorre a redução para  $\text{FeO}$  e em seguida para  $\text{Fe}^0$  [157]. As amostras contendo ferro/argila apresentam deslocamento dos picos para maiores temperaturas, indicando que no compósito a redução dos óxidos de ferro é dificultada. Pode-se observar ainda nessas amostras que o ombro em mais baixa temperatura aparece mais pronunciado e ocorrendo ainda uma melhor definição das reduções entre 600 e 800 °C. A bentonita pura apresentou picos de redução entre 500 e 800 °C, provavelmente relacionados a ferro ou outros metais existentes nas camadas de silicato da bentonita.

O composto óxido de ferro/argila 1:3 (ferarg 1:3) foi tratado com  $H_2$  e a redução interrompida a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Picos nos difratogramas de raios-X sugerem a presença de fases de magnetita pura formada com a redução. Estes resultados estão de acordo com estudos RTP de argilas pilarizadas com óxido de ferro da literatura [157], que sugere que a redução a aproximadamente  $550\text{ }^\circ\text{C}$  é devido à redução de parte do  $Fe^{3+}$  para produzir  $Fe_3O_4$  (Eq. 6.2).



(Eq.6.2)

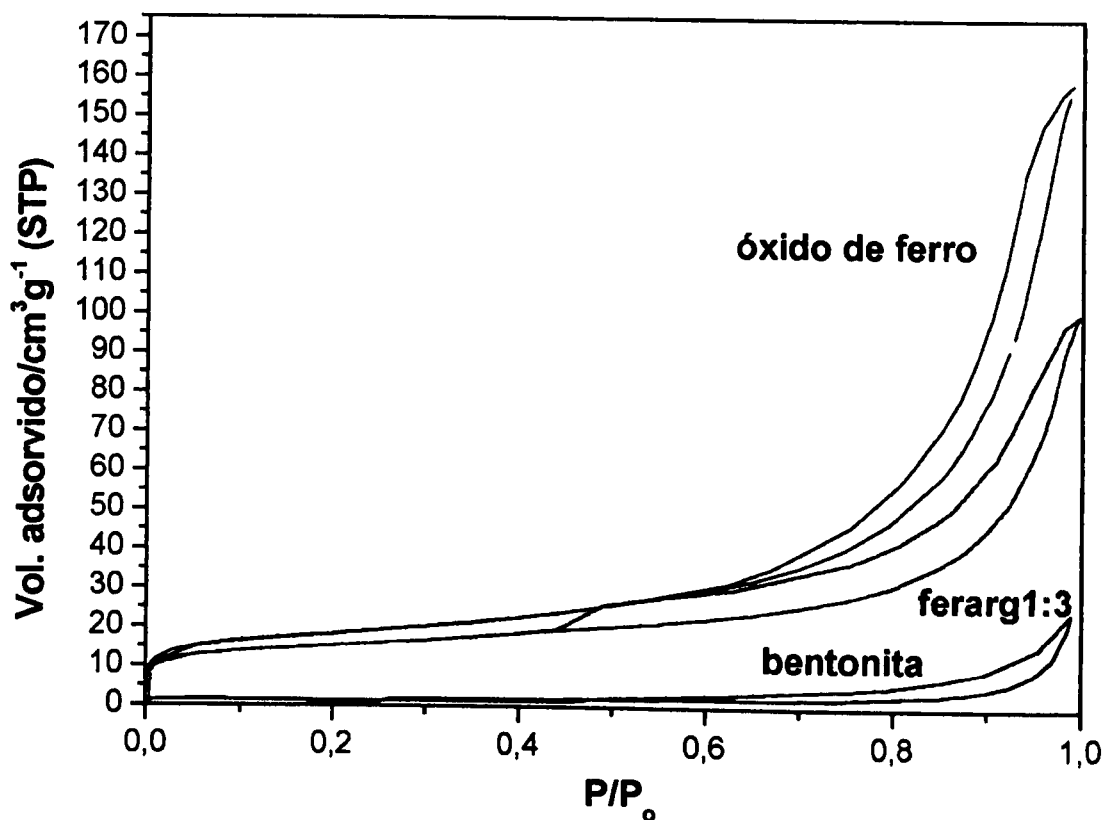
A altas temperaturas o  $Fe_3O_4$  é reduzido a  $Fe^0$  (Eq. 6.3):



Medidas de magnetização do composto reduzido a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  mostrou um aumento de 8 para  $13\text{ J T}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ , provavelmente devido à redução de parte de íons  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  com formação de magnetita. Isto mostra que um tratamento controlado do óxido de ferro com  $H_2$  pode se feito para a obtenção de magnetita e conseqüente aumento da magnetização dos materiais.

#### *Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$*

Tendo em vista a utilização dos compostos de argila como adsorventes de contaminantes, faz-se necessário o estudo das propriedades texturais destes materiais. Deste modo, foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para alguns compostos. A Figura 6.9 mostra as histereses de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto de argila ferarg 1:3 e dos seus precursores argila e óxido de ferro.



**Figura 6.9:** Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para o composto de argila ferarg 1:3, óxido de ferro isolado e da argila precursora (bentonita)

As isotermas dos óxidos de ferro isolado e do composto ferarg 1:3 mostram que os materiais apresentam baixa adsorção de nitrogênio a baixas pressões, com um aumento brusco de adsorção a pressões mais elevadas no caso das amostras óxido de ferro e ferarg 1:3. Por isso, pode-se classificar as isotermas como tipo II segundo a classificação BDDT [121], típica de materiais não porosos. A isoterma da Figura 6.9 mostra a baixa capacidade de adsorção de  $N_2$  pela bentonita pura devido à sua baixa área superficial específica e porosidade. A Figura 6.9 sugere ainda que grande parte da área superficial específica presente no composto ferarg 1:3 é devido à presença do óxido de ferro, tendo em vista a baixa adsorção de  $N_2$  da argila precursora (bentonita) mostrado em sua isoterma. Os dados de área específica BET, área e volume de microporos são mostrados na Tabela 6.6.

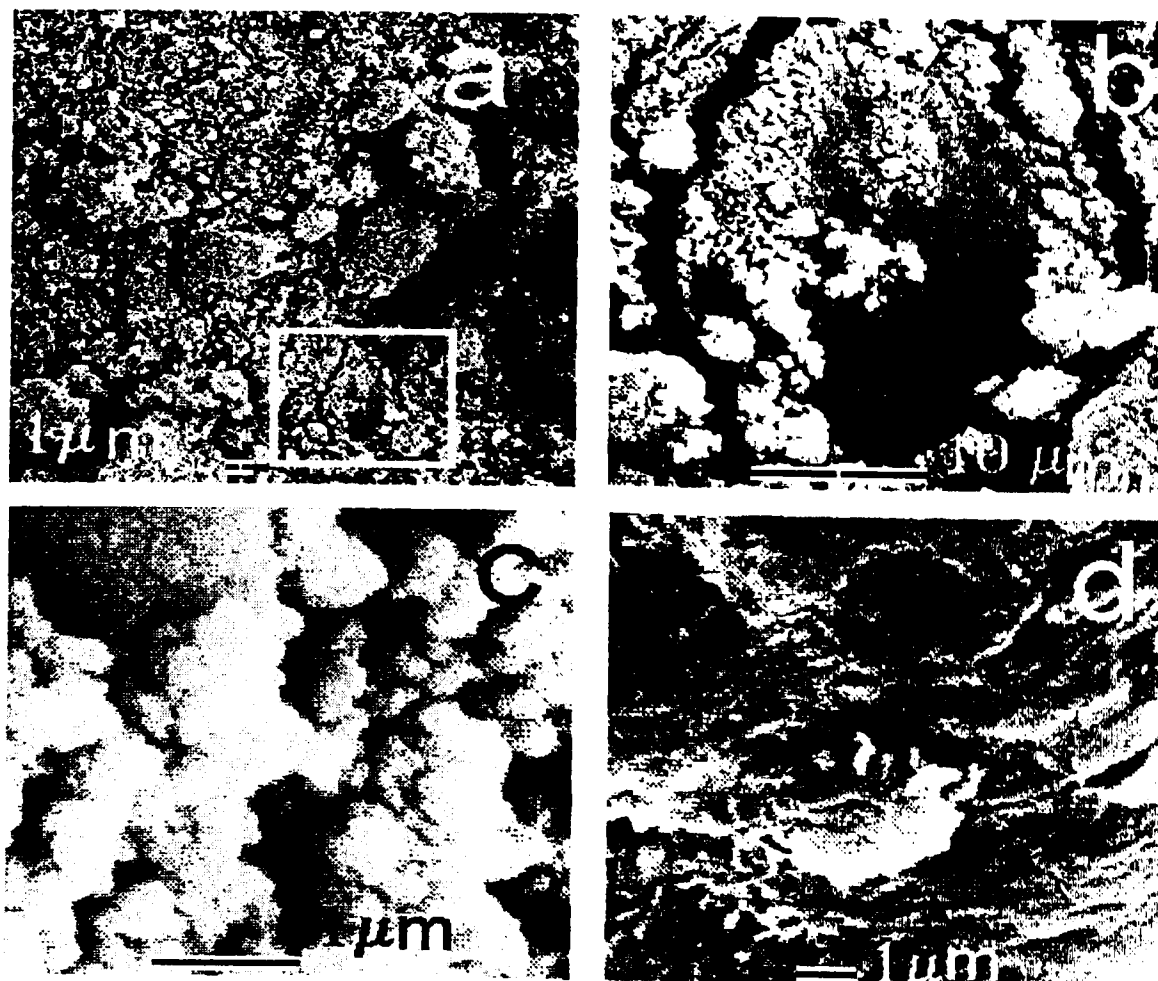
**Tabela 6.6:** Dados de área superficial específica BET,  $\text{área}_{\text{micro}}$  e  $\text{Vol}_{\text{microp.}}$  para o compósito de argila e óxido de ferro.

<i>Amostra</i>	<i>Área BET/ <math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math></i>	<i>Área<sub>micro</sub>/ <math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math></i>	<i>Vol<sub>microp.</sub>/ <math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math></i>
<b>Ferarg 1:3</b>	58	19	0,008
<b>Óxido de ferro</b>	66	23	0,010

### *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A morfologia dos compósitos de argila/óxido de ferro bem como do óxido de ferro puro foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas destes materiais são mostradas na Figura 6.10.

A Figura 6.10a mostra uma visão geral dos compósitos de argila. Na Figura 6.10b pode-se observar pequenos agregados de cor branca suportados na superfície lisa da argila, indicando a formação do compósito. As Figuras 6.10c-d mostram detalhes do óxido de ferro e da argila pura utilizados na obtenção dos compósitos. Nas micrografias está evidente a diferença de porosidade apresenta pela argila e pelo óxido de ferro, formadores do compósito. O óxido de ferro, visivelmente mais poroso, após ser depositado na superfície da argila provoca a formação de um material com valor de área específica maior que o da argila pura, como mostrou as análises adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ .



**Figura 6.10:** Micrografia do compósito contendo argila (ferarg 1:3) em 6.10a e 6.10b, bem como do óxido de ferro (6.10c) e da argila bentonita (6.10d). (Micrografias obtidas no lab. De microanálises do consórcio Física/Geologia/Química/CDTN-UFMG)

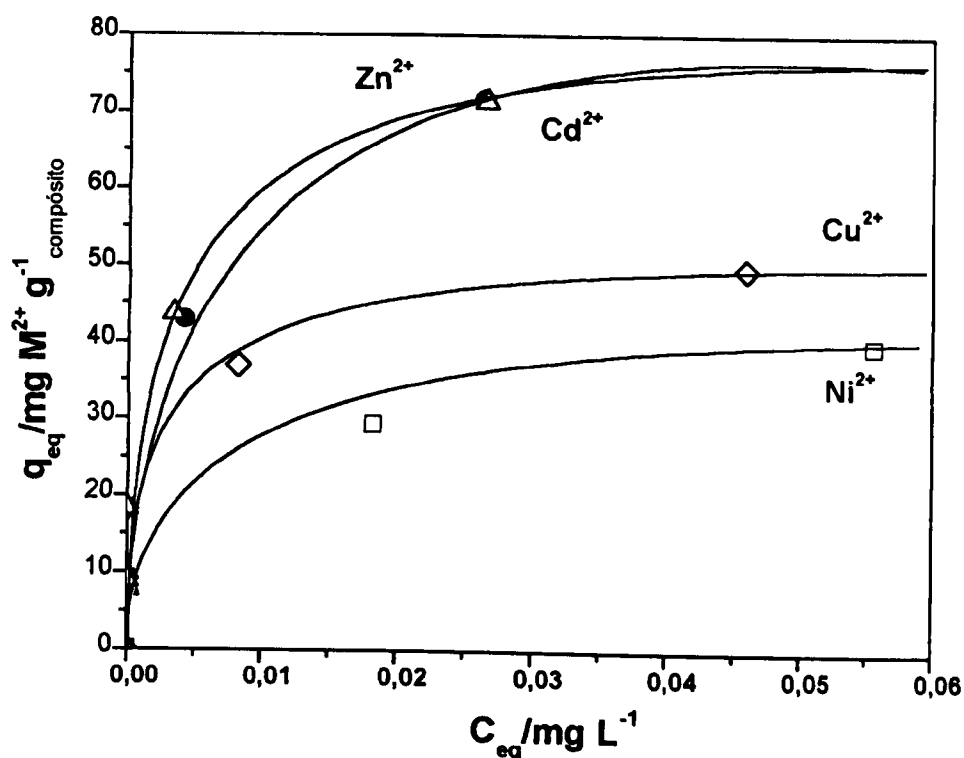
### 6.3 – COMPÓSITOS MAGNÉTICOS: TESTES ADSORÇÃO

Os compósitos argila/óxido de ferro foram testados como adsorventes de contaminantes metálicos.

#### *Adsorção de cátions metálicos*

Estudou-se a adsorção dos íons metálicos  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de soluções aquosas pelo compósito argila/óxido de ferro, ferarg 1:3. As isotermas de adsorção são mostradas na Figura 6.11. Pode-ser observar que a capacidade de adsorção aumenta na seguinte ordem:

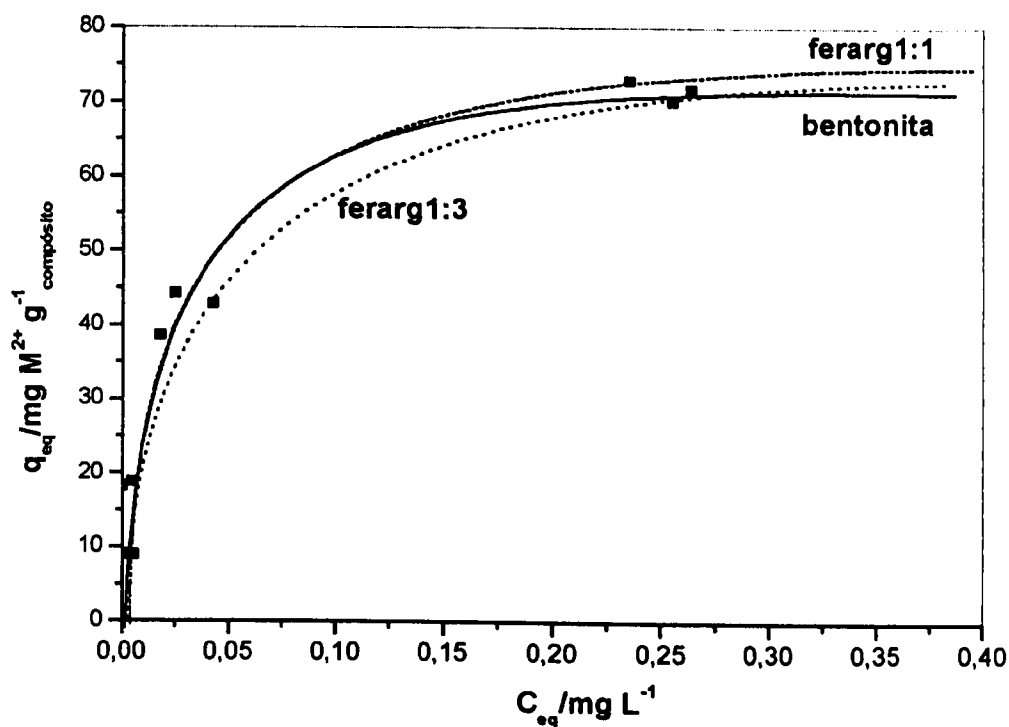
$\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+}$ . Para concentrações dos cátions metálicos acima de 0,03 mg/L o adsorvente sofre saturação, mostrando capacidade de adsorção de aproximadamente 40, 50, 74 and 75 mg/g<sub>compósito</sub> de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente.



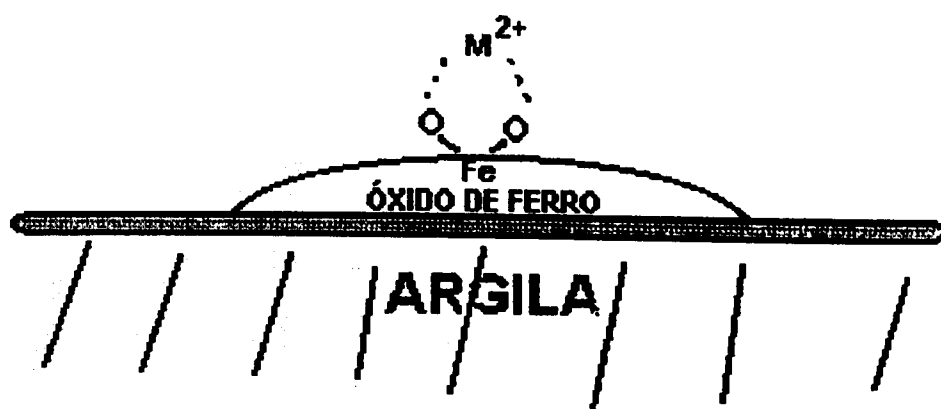
**Figura 6.11:** Isotermas de adsorção dos  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando o compósito ferarg 1:3

O efeito da presença do óxido de ferro na capacidade de adsorção da argila foi testado para o cátion  $\text{Zn}^{2+}$  em solução aquosa. É interessante observar na Figura 6.12 uma capacidade de adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  similar para os compósitos argila/óxido de ferro com razões de (1:1), (3:1) e também da bentonita pura. Estes resultados mostram que a presença de óxido de ferro no compósito não inibe a adsorção dos metais, indicando ainda que o próprio óxido de ferro pode estar atuando como adsorvente do metal. Um possível esquema de adsorção de metais seria a interação com os oxigênios superficiais do óxido de ferro, como ilustrado na Figura 6.13.



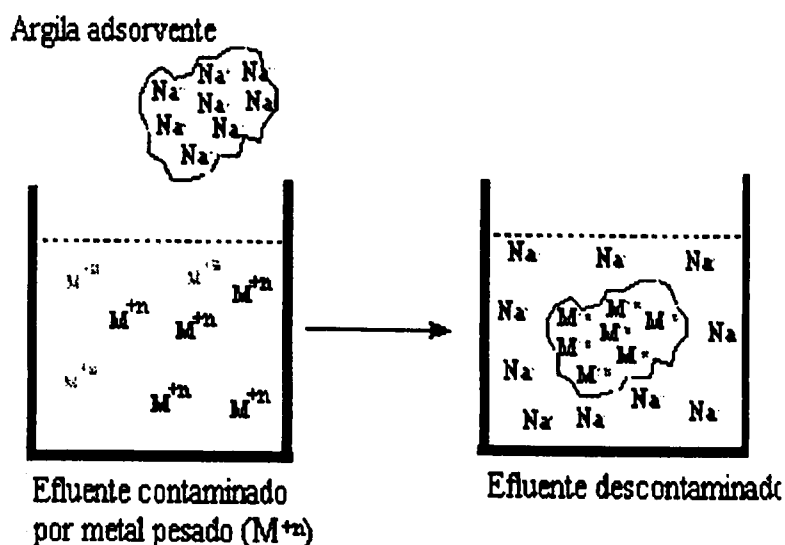


**Figura 6.12:** Isotermas de adsorção de  $Zn^{2+}$  utilizando o composto ferarg 1:3, ferarg 1:1 e argila precursora dos compostos



**Figura 6.13:** Esquema de uma possível adsorção de metais por óxidos de ferro

Um esquema do processo de troca catiônica durante a eliminação de metais é mostrado na Figura 6.14. Neste esquema, uma argila contendo ions sódio como cátion compensador de carga é colocado em contato com uma solução contendo o metal a ser eliminado.



**Figura 6.14:** Esquema do processo de troca iônica durante a eliminação de contaminantes metálicos pela argila

#### 6.4 – CONCLUSÕES – COMPÓSITOS ARGILA/ÓXIDO DE FERRO E CARVÃO ATIVADO/ÓXIDO DE FERRO COMO ADSORVENTES

Nesta parte do trabalho, foi sintetizado, de maneira simples e rápida, compósitos magnéticos de carvão ativado ou argila com óxido de ferro. Os resultados de caracterização por medidas de magnetização, DRX, espectroscopia Mössbauer e TG sugerem que a fase de óxido de ferro formada foi principalmente a maghemita, com pequenas quantidades de goethita. Experimentos de redução controlada com  $H_2$ , mostraram que as fases de óxido de ferro presentes podem ser reduzidas seletivamente para formar magnetita, que mostra maior magnetização, tornando os materiais mais facilmente separáveis do meio. Observou-se pelos testes de adsorção que a presença de óxido de ferro formando os compósitos não prejudica significativamente a capacidade de adsorção dos materiais, sendo no caso dos compósitos de argila/óxido de ferro a presença do óxido de ferro auxilia na adsorção de metais.

É importante ressaltar ainda que os trabalhos referentes aos compósitos foram publicados na revista *Journal Chemical Education* na forma de práticas para curso de graduação, onde foi ressaltado a facilidade de preparação e utilização desses compósitos na área da Química ambiental.

## 7 - MONOLITOS, A BASE DE ARGILA, PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS

### RESUMO

Monolitos têm sido extensivamente investigados como suportes catalíticos em aplicações ambientais e industriais nos últimos anos. Nesta parte do trabalho, uma aplicação inédita para suportes monolíticos baseados em argilas é estudada, isto é, sua utilização para a degradação de contaminantes em meio aquoso. Os monolitos foram impregnados com óxidos de ferro para se obter materiais com 10, 20 e 30 % em massa do óxido e tratados com  $H_2$  nas temperaturas 200, 300 e 400 °C por 1 h. Esses tratamentos sob  $H_2$  se devem ao fato de que óxidos de ferro apresentam baixa atividade na degradação de contaminantes, porém possuem elevada atividade após tratamento com  $H_2$  devido à formação do composto  $Fe_3O_4/Fe^0$ . Os monolitos foram caracterizados por adsorção/dessorção de  $N_2$  e as fases de ferro foram determinadas por difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia Mössbauer. Os monolitos impregnados e reduzidos foram testados como catalisadores em duas reações: (i) decomposição de  $H_2O_2$  e (ii) degradação do corante têxtil reativo Vermelho Drimarem, apresentando elevada atividade em ambas as reações.

## 7.1 – PREPARAÇÃO DOS MONOLITOS CONTENDO O COMPÓSITO $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ PARA A OXIDAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM PRESENÇA DE $\text{H}_2\text{O}_2$

Os monolitos foram impregnados com óxido de ferro e tratados em várias temperaturas sob fluxo de  $\text{H}_2$  para formar em sua superfície o composto  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Isto foi feito porque em trabalhos recentes em nosso grupo descobriu-se que a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) quando tratada termicamente com  $\text{H}_2$  forma ferro metálico na superfície daquele óxido, proporcionando uma significativa melhora na atividade para a degradação de contaminantes orgânicos, como por exemplo, corantes têxteis reativos [158]. De acordo com estes trabalhos, o peróxido de hidrogênio sofre ativação por transferência de um elétron do  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície da magnetita com formação do radical  $\cdot\text{OH}$ , em um sistema do tipo Fenton heterogêneo (Eq. 7.1). O radical produzido, espécie intermediária, pode então reagir com o contaminante provocando a degradação do mesmo. A presença de  $\text{Fe}^0$  proporciona maior eficiência a este processo pois atua como um doador de elétrons para a regeneração do  $\text{Fe}_{\text{sup}}^{2+}$  via redução do  $\text{Fe}_{\text{sup}}^{3+}$  formado, conforme ilustrado nas equações abaixo:



A Figura 7.1 ilustra a formação do composto  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$  nos canais do monolito, após tratamento com  $\text{H}_2$ , e sua atuação na produção do radical  $\cdot\text{OH}$ .

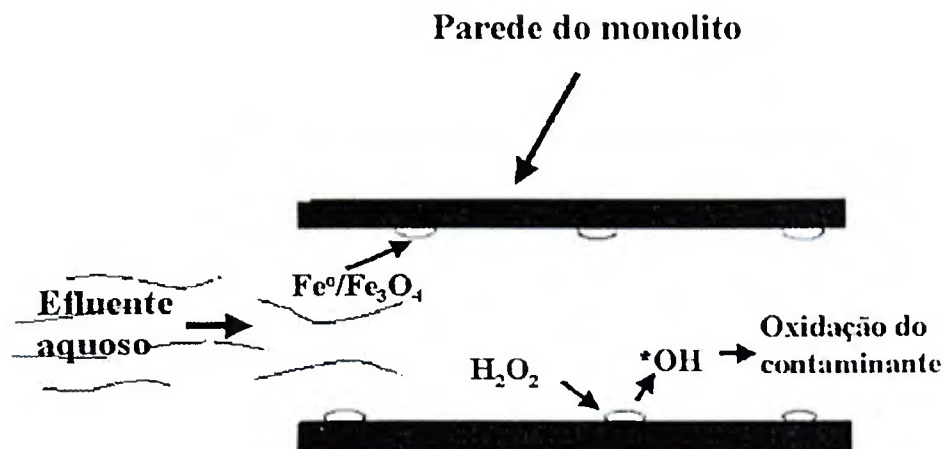


Figura 7.1: Esquema do processo de formação do radical  $\cdot\text{OH}$  nos canais do monolito.

## 7.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 7.2 mostra as fotos dos catalisadores monolíticos durante as etapas de preparação. A Figura 7.2a mostra o monolito, de 1 cm de lado, sem impregnação. Os monolitos após impregnação com 30 % em massa de Fe e este mesmo monolito após tratamento com  $\text{H}_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h são os das Figuras b e c, respectivamente.

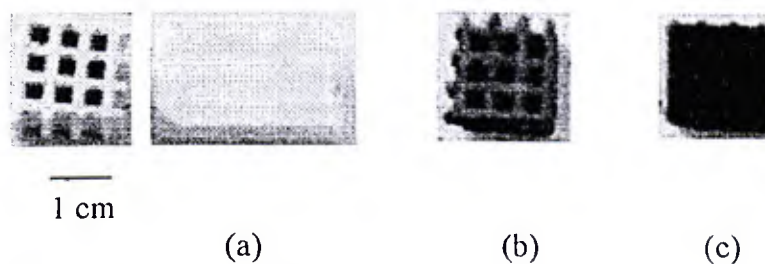
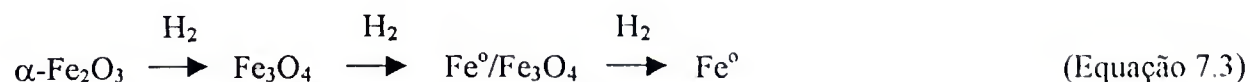


Figura 7.2: Foto dos diferentes estágios de preparação dos monolitos. (a)-monolito original sem impregnação; (b)-monolito após impregnação com Fe; (c)-monolito após impregnação e tratamento térmico com  $\text{H}_2$ .

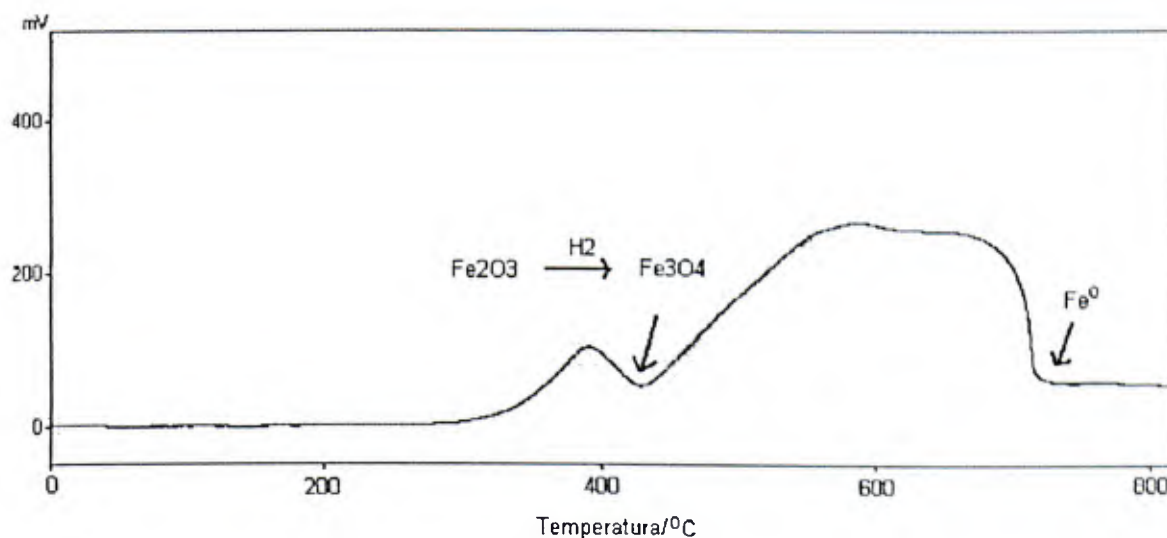
### *Temperatura de tratamento com $\text{H}_2$*

Para a obtenção das fases de ferro desejadas, pelo tratamento sob fluxo de  $\text{H}_2$ , foi feito inicialmente análise de redução a temperatura programada (RTP) para se determinar as

temperaturas em que ocorrem as reduções de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) e ferro metálico, de acordo com a equação abaixo:



A Figura 7.3 mostra o perfil RTP de uma hematita padrão, indicando as temperaturas em que as amostras devem ser tratadas com  $\text{H}_2$  para a formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}^\circ$ . Assim, com o tratamento a temperaturas próximas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , nas condições da análise RTP (razão de aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) deve ocorrer principalmente a formação de magnetita. Por outro lado a total conversão em ferro metálico deverá ocorrer em temperaturas próximas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 7.3:** Perfil RTP de uma hematita padrão.

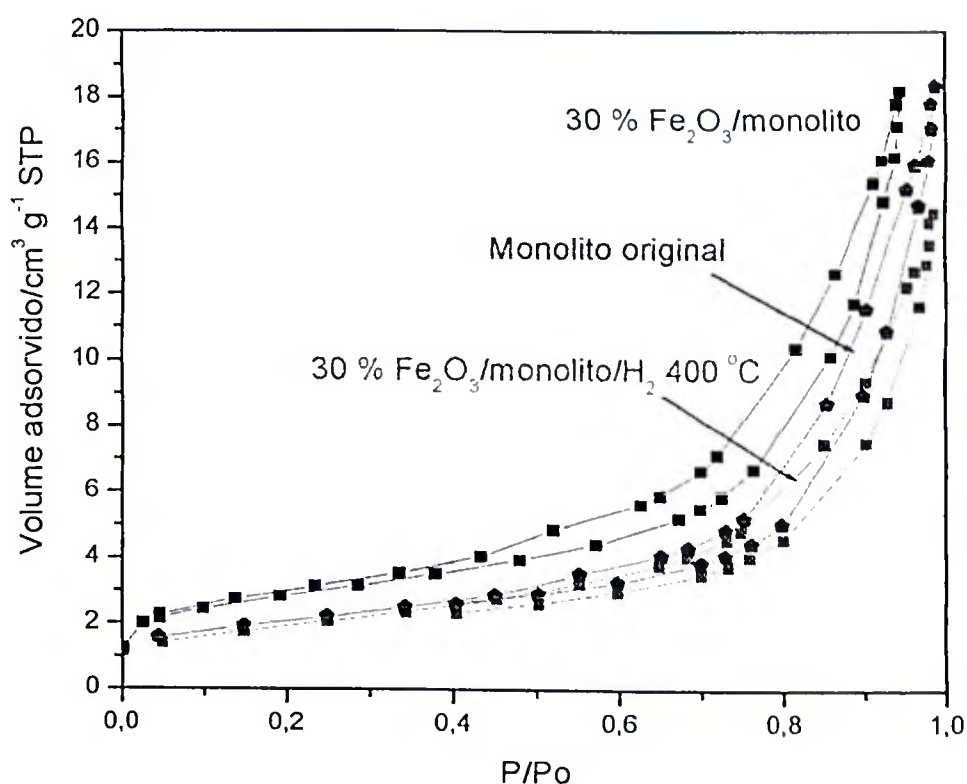
### *Adsorção/dessorção de $\text{N}_2$*

A Tabela 7.1 mostra os dados da análise de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  dos catalisadores monolíticos.

**Tabela 7.1:** Dados de análise de adsorção de  $N_2$  para o monolito original, monolito impregnado com 30 % em massa de  $Fe_2O_3$ , amostra impregnada com 30 % de  $Fe_2O_3$  e tratada com  $H_2$  por 1 h a 400 °C e amostra impregnada com 10 % de  $Fe_2O_3$  e tratada com  $H_2$  por 1 h a 400 °C.

<i>Amostra</i>	<i>Área BET/m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></i>
Monolito original	62
30 % $Fe_2O_3$ /monolito	76
30 % $Fe_2O_3$ /monolito/ $H_2$ 400 °C	60
10 % $Fe_2O_3$ /monolito/ $H_2$ 400 °C	63

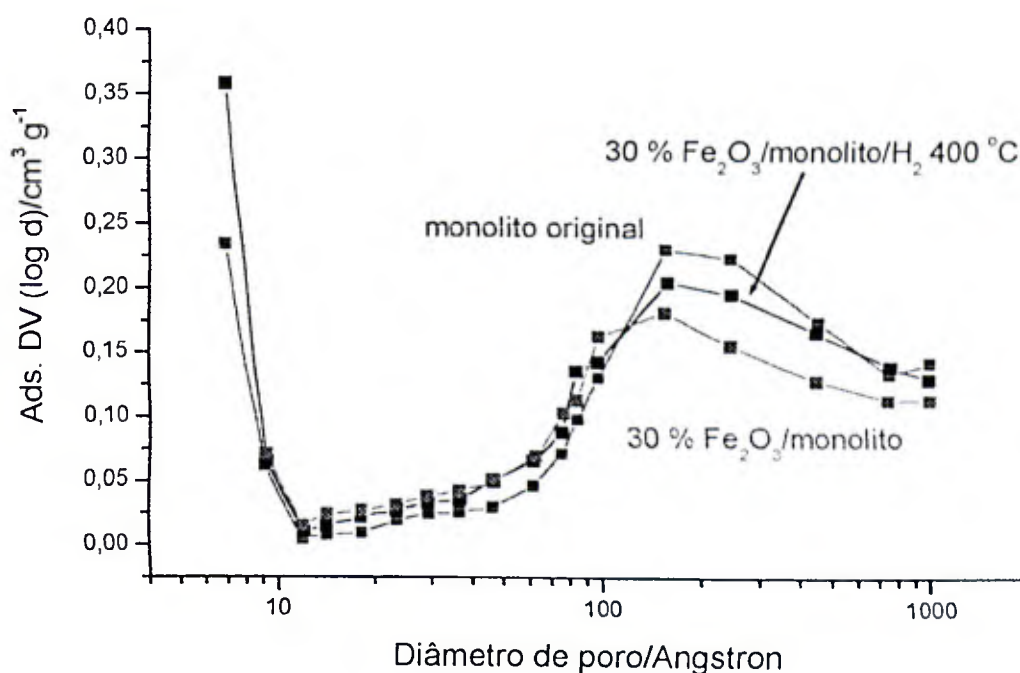
A Tabela 7.1 mostra que a incorporação da fase ativa nos suportes monolíticos leva a um ligeiro aumento na área específica após a impregnação do monolito original com 30 % em massa de  $Fe_2O_3$ , variando de 62 para 76  $m^2 g^{-1}$ . Por outro lado, o tratamento com  $H_2$  leva a uma redução para aproximadamente 60  $m^2 g^{-1}$ . A Figura 7.4 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para os monolitos.



**Figura 7.4:** Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para os monolitos.

Pode-se observar nas isotermas da Figura 7.4 que o processo de impregnação faz com que a amostra adsorva maior quantidade de  $N_2$  em torno o intervalo de pressão relativa  $P/P_0$ , justificando o aumento de área específica após a impregnação, mostrado na Tabela 7.1.

Os perfis das distribuição de poros dos monolitos determinados pelo método BJH são mostrados na Figura 7.5. Nessa figura, observa-se que os processos de impregnação e redução não causam significativas alterações nas características porosas dos materiais. A distribuição de poros indica também que os materiais apresentam poros na região de mesoporos, aqueles de diâmetros entre 20-500 Å, tendendo a macroporos ( $> 500$  Å), porém para a determinação de macroporos faz-se necessário a utilização de outra técnica de caracterização, diferente do método BET.

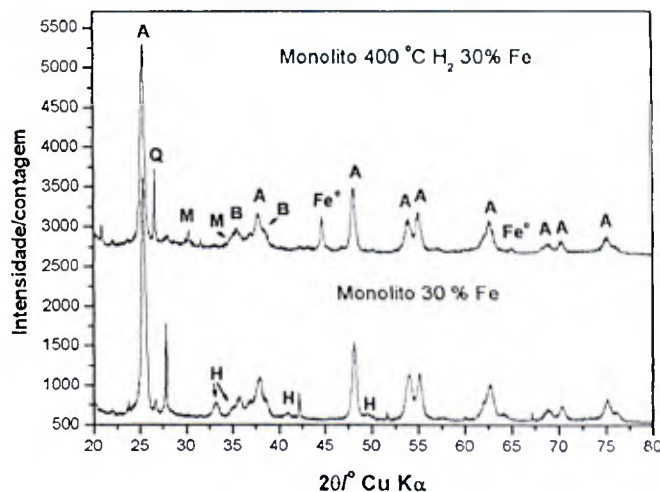


**Figura 7.5:** Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para os monolitos.

### *Difratometria de raios-X (DRX)*

A Figura 7.6 apresenta as análises DRX das amostras antes e após a impregnação com Fe.



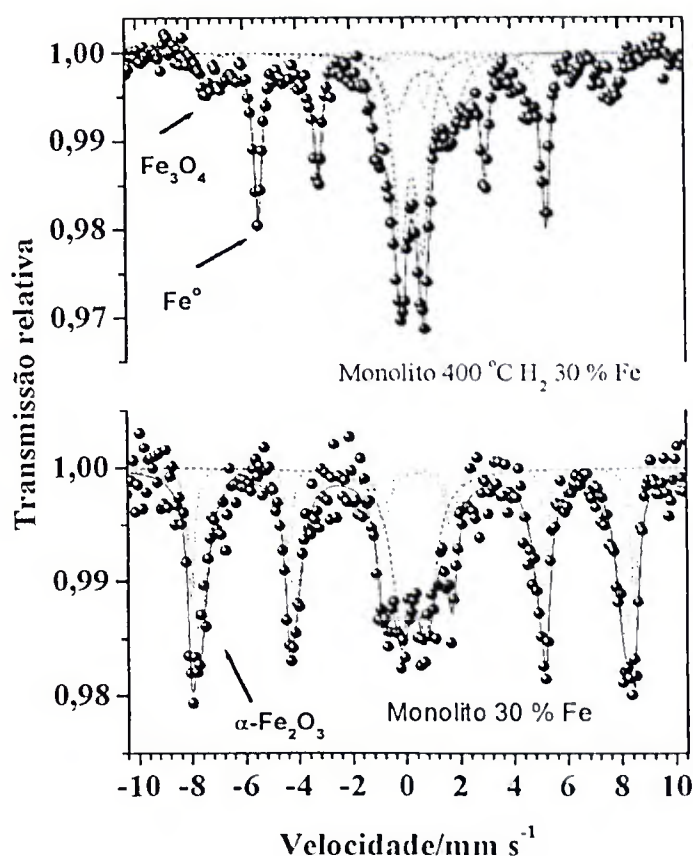


**Figura 7.6:** DRX dos monolitos impregnado e tratado com H<sub>2</sub> a 400 °C (A=anatásio, B=bentonita, M=Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sup>o</sup>=ferro metálico, Q=quartzo e H=α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

O DRX mostra a formação da fase hematita após a impregnação do monolito com Fe. Após o tratamento com H<sub>2</sub>, porém, são formadas as fases magnetita e ferro metálico, mostrados na Figura 7.6. As demais reflexões referentes ao anatásio, bentonita e quartzo (impureza) correspondem ao material utilizado para a preparação do monolito.

### *Espectroscopia Mössbauer*

Os espectros Mössbauer obtidos a partir das paredes externas dos monolitos são mostrados na Figura 7.7.



**Figura 7.7:** Espectro Mössbauer das paredes do monolito após impregnação com 30 % em massa de Fe e após redução com H<sub>2</sub> a 400 °C por 1 h.

Os parâmetros Mössbauer indicam a presença da fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) no monolito após a impregnação com 30 % em massa de óxido de Fe. Os valores de campo hiperfino ( $B_{\text{hf}} = 51,1$  tesla), deslocamento isomérico ( $\delta = 0,31$  mm s<sup>-1</sup>) e deslocamento quadrupolar ( $\Delta = -0,21$  mm s<sup>-1</sup>) são típicos de hematita. Porém, o tratamento térmico com H<sub>2</sub> causou a redução desta espécie para as fases magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e ferro metálico, conforme mostra os dados do ajuste Mössbauer para a amostra tratada, apresentados na Tabela 7.2. A magnetita apresentou os parâmetros:  $B_{\text{hf}}^{\text{oct}} = 45,0$  e  $B_{\text{hf}}^{\text{tet}} = 47,0$  tesla;  $\delta^{\text{oct}} = 0,65$  e  $\delta^{\text{tet}} = 0,35$  mm s<sup>-1</sup>. O ferro metálico foi identificado pelo valor de  $B_{\text{hf}} = 33,2$  tesla. Além disso, o duplete central, presente em ambas as amostras, com  $\delta = 0,36$  mm s<sup>-1</sup> e  $\Delta = 0,92$  mm s<sup>-1</sup> referem-se ao Fe<sup>3+</sup> presente na argila precursora do monolito. Os dados dos ajustes Mössbauer estão listados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2: Dados dos ajustes dos espectros Mössbauer

<i>Amostras</i>	<i>Atribuição</i>	<i>B<sub>hf</sub>/Tesla</i>	<i>δ/mm s<sup>-1</sup></i>	<i>Δ/mm s<sup>-1</sup></i>
<b>Monolito</b> <b>30 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,1	0,31	-0,21
	Fe <sup>3+</sup> (dupleto)	-	0,36	0,92
<b>Monolito</b> <b>30 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45,0	0,65	-
		47,0	0,35	-
<b>H<sub>2</sub>/400 °C</b>	Fe <sup>0</sup>	33,2	0,10	-
	Fe <sup>3+</sup> (dupleto)	-	0,36	0,92

### *Testes de atividade*

Para os testes de atividade dos monolíticos, via sistema Fenton heterogêneo, foi estudado inicialmente a cinética de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A Figura 7.8 apresenta os testes de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O monolito mais ativo na decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi aquele impregnado com 30 % de Fe em massa e tratado sob fluxo de H<sub>2</sub> a 400 °C durante 1 h. Isto se deve provavelmente às fases de Fe presentes nessa amostra formadas após o tratamento térmico. O tratamento térmico sob fluxo de H<sub>2</sub> a 400 °C por 1 h causou a redução de hematita, produzidas no processo de impregnação, formando as fases magnetita e ferro metálico, conforme indicaram as análises por DRX e espectroscopia Mössbauer. Costa *et al.* [158] mostraram que a presença dessas duas fases proporciona um efeito sinérgico para a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e degradação de compostos orgânicos.

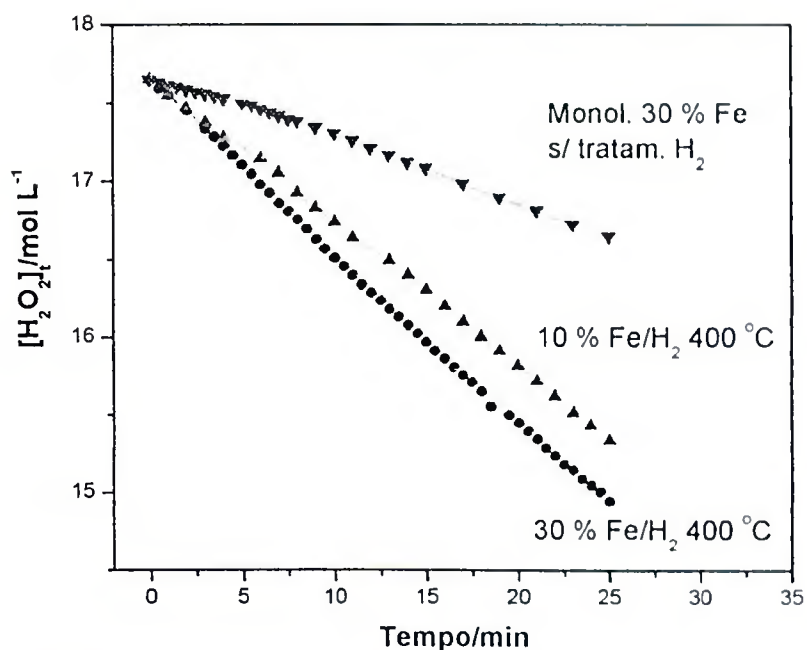


Figura 7.8: Decomposição de  $H_2O_2$ .

Os monolitos foram testados na degradação do corante têxtil Vermelho Drimaren, sendo monitorado por espectroscopia UV/Vis. Os perfis de degradação são mostrados na Figura 7.9. O material mais ativo na degradação do corante foi também aquele contendo 30 % de Fe em massa e tratado com  $H_2$  a 400 °C.

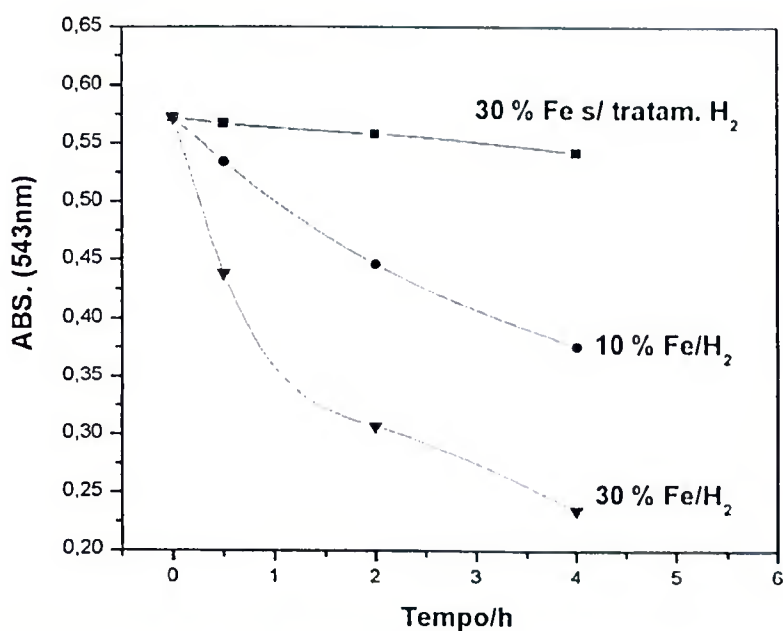
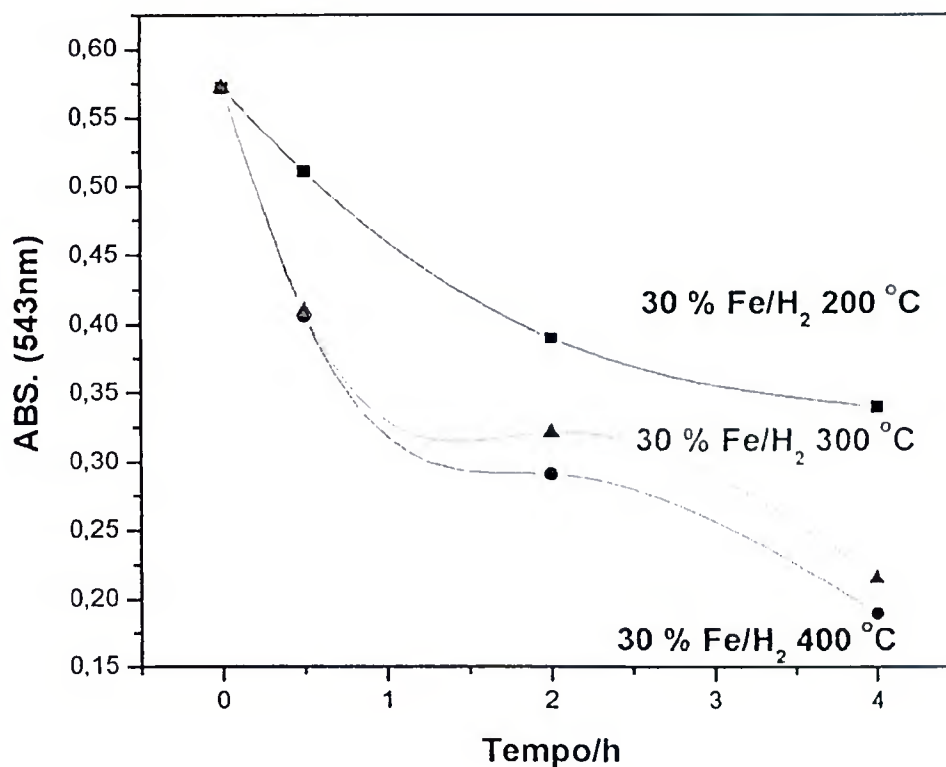


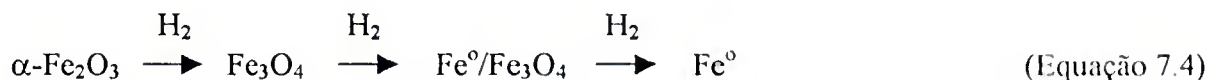
Figura 7.9: Degradação do corante Vermelho Drimaren em presença de  $H_2O_2$ .

Os monolitos 30 % tratados com  $H_2$  em temperaturas abaixo de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $200$  e  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) apresentaram menor eficiência na degradação do corante. Dados de DRX e espectroscopia Mössbauer para estes catalisadores mostraram a presença de hematita e mistura dos óxidos de ferro hematita/magnetita para os catalisadores tratados com  $H_2$  a  $200$  e  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. A Figura 7.10 mostra que as amostras tratadas com  $H_2$  em temperaturas menores que  $400\text{ }^\circ\text{C}$  apresentam menor atividade na degradação do corante Vermelho Drimarem.



**Figura 7.10:** Atividade de decomposição de Vermelho Drimarem para o monolito impregnado com Fe (30 % em massa) e tratado com  $H_2$  em diferentes temperaturas.

As atividades dos monolitos para a decomposição de  $H_2O_2$  e degradação do composto orgânico estão relacionadas, como dito anteriormente, com as fases de ferro presente após a impregnação e tratamento com  $H_2$ . O processo de redução da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) formada na impregnação, dependendo do tempo e da temperatura de tratamento, pode formar  $Fe_3O_4$ , o composto  $Fe^0/Fe_3O_4$  ou ainda  $Fe^0$  metálico puro, de acordo com a equação abaixo:



Trabalhos em nosso grupo [158] mostraram que a fase desejada deve ser aquela formada pelo compósito  $\text{Fe}^\circ/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pois apresenta maior atividade no sistema Fenton heterogêneo comparado às fases isoladas  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}^\circ$ .

Assim, pode-se propor um mecanismo simplificado via formação do radical  $^*\text{OH}$  a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}_{\text{sup}}^{2+}$ . O radical formado pode tomar dois caminhos: (i) reagir com outra molécula de peróxido de hidrogênio produzindo o radical  $\text{HOO}^*$ , que em presença de  $\text{Fe}_{\text{sup}}^{3+}$  pode levar à formação de  $\text{O}_2$  ou (ii) reagir com o contaminante orgânico, provocando sua oxidação. A Figura 7.11 apresenta um mecanismo simplificado desse processo.

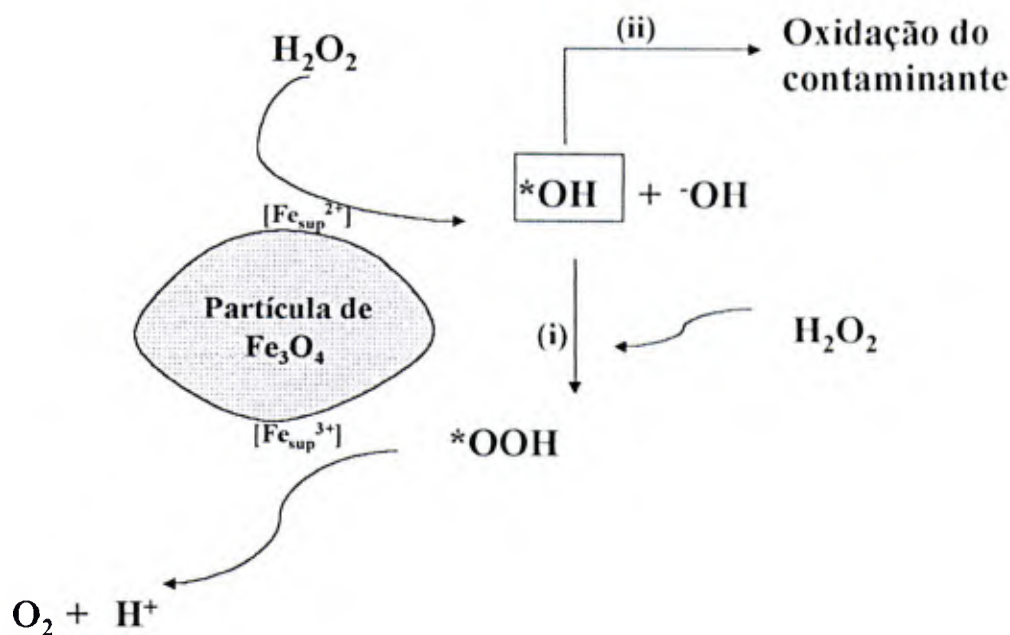


Figura 7.11: Mecanismo para a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e oxidação do contaminante orgânico.

### 7.3 - CONCLUSÃO: MONOLITOS

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que após a impregnação com óxido de ferro (30 % em massa) e tratamento térmico em  $\text{H}_2$  (400 °C por 1 h) com a formação das fases ativas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^\circ$ , torna os catalisadores com elevada atividade para a degradação do

corante reativo Vermelho Drimarem. Os resultados são comparáveis aos obtidos por outros materiais como óxidos de ferro ou carvão ativado, normalmente utilizados para ativação de  $H_2O_2$  na degradação de compostos orgânicos. Porém, é importante ressaltar que o processo deve ser otimizado visando o tratamento em fluxo de efluentes contaminados.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] Gomes, F. C., *Argilas-O que são e para que servem*, Ed. Fund. Calouste Gulbenkian (1966).
- [2] Santos, S. P., *Revista Brasileira de Engenharia Química*, 11 (1988) 35.
- [3] Mackenzie, R. C., *Clays and Clay Minerals*, 6 (1965) 123.
- [4] Bailey, S. W., Brindley, G. W., Johns, W. O., Martin, R. T. e Ross, M., *Clays and Clay Minerals*, 19 (1971) 129.
- [5] Mott, C. J. B., *Catalysis Today*, 2 (1988) 199.
- [6] Sapag, K. M., *Tese de Doutorado, Universidade Autônoma Madri, Madri, Espanha* (1997).
- [7] Pinnavaia, T. J., *Science*, 220 (1983) 365.
- [8] Shabtai, J., *Chem. Ind.*, 61 (1979) 734.
- [9] Lahav, N., White, D. e Chang, S., *Science*, 201 (1978) 67.
- [10] Ryland, L. B., Tanale, M. W. e Wilson, J. N., “*Catalysis*”, P.H.Emmett Ed., N.Y., 1960.
- [11] Chianelli, R. R., Lyons, J. E. e Mills, G. A., *Catalysis Today*, 22 (1994) 361.
- [12] Pergher, S. B. C., Corma, A. e Fornés, V., *Química Nova*, 22 (1999) 649.
- [13] Santos, P. S., Coelho, A.C.V., *B. Téc. Petrobrás*, 31 (1988) 143.
- [14] Vaughan, D. E. W., Lussier, R. J. e Magee, J. S., *U. S. Patent* 4, 176, 090 (1979).
- [15] Mitchell, I. V., *Elsevier Applied Science*, London (1990).
- [16] Pergher, S. B. C., *Dissertação de Mestrado, U.E.M., Maringá, PR* (1993).
- [17] Pergher, S. B. C., *Tese de Doutorado, UPV-ITQ-CSIC, Valência, Espanha* (1997).
- [18] Huerta, L., Meyer, A., Choren, E., *Microp. Mesop. Mat.*, 57 (2003) 219.
- [19] Barrer, R. M. e Mackenzie, N., *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 560.
- [20] Preisinger, A., *Clays and Clay Minerals*, 6 (1957) 61.
- [21] Barrer, R. M. e MacLeod., *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1290.
- [22] Mortland M. M. e Clementz, D. M., *Clays and Clay Minerals*, 22 (1974) 223.
- [23] Traylor, M. F., Mortland M. M. e Pinnavaia, T. J., *Clays and Clay Minerals*, 26 (1978) 318.
- [24] Kijima, T., Tanaka, J. e Goto, M., *Nature*, 45 (1984) 310.
- [25] Burch, R., *Catalysis Today*, 2 (1988) 185.
- [26] Brindley, G. W. e Semple, R. E., *Clays and Clay Minerals*, 12 (1977) 229.
- [27] Lahav, N., Shani, U., Shabtai, J., *Clays and Clay Minerals*, 26 (1978) 107.
- [28] Occelli, M. L. e Tindwa, R. M., *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983) 22.



- [29] Bartley, G. J. J., *Catalysis Today*, 2 (1988) 233.
- [30] Occelli, M. L., Landau, S. D. e Pinnavaia, T. J., *J. Catal.*, 90 (1984) 256.
- [31] Malla, P. B. e Komarneni, S., *Clays and Clay Minerals*, 38 (1990) 363.
- [32] Bagshaw, S. A. e Cooney, R. P., *Chem. Mat.*, 5 (1993) 1101.
- [33] Chevalier, S., Franck, R., Lambert, J. F., Barthomeuf, D. e Suquet, H., *Appl. Catal.*, A 110 (1994) 153.
- [34] Gil, A., Massinon, A. e Grange, P., *Microp. Mat.*, 4 (1995) 369.
- [35] Mokaya, R. e Jones, W., *J. Catal.*, 153 (1995) 76.
- [36] Yamanaka, S. e Hattori, M., *Catalysis Today*, 2 (1988) 261.
- [37] Yamanaka, S. e Brindley, G. W., *Clays and Clay Minerals*, 26 (1978) 21.
- [38] Sterte, J., *Clays and Clay Minerals*, 34 (1986) 658.
- [39] Castillo, H. L. e Grange, P., *Appl. Catal. A*, 103 (1993) 23.
- [40] Auer, H. e Hofmann, H., *Appl. Catal. A*, 97 (1993) 23.
- [41] Tzou, M. S. e Pinnavaia, T. J., *Catalysis Today*, 2 (1988) 243.
- [42] Sterte, J., *Catalysis Today*, 2 (1988) 233.
- [43] Pinnavaia, T. J., *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*; Setton, R. Ed; ( 1986) 151.
- [44] Pinnavaia, T. J., Tzou, M. S., Landau, S. D. e Raythatha, R. H., *J. Mol. Catal.*, 27 (1984) 195.
- [45] Fuentes, G. A., 1º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, Caracas, Venezuela (1993).
- [46] Jie, G. J., Ze, M. E. e Zhiquing, Y., *Eur. Pat. Appl.*, 197012 (1986).
- [47] Bradley, S. M. e Kydd, R. A., *Catal. Lett.*, 8 (1991) 185.
- [48] Figueras, F., *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 30 (1988) 457.
- [49] Fripiat, J. J., *Trans. 9º Int. Congr. Soil Sci.*, 1 (1968) 691.
- [50] Ming-Yuang, H., Zhonghui, L. e Enze, M., *Catalysis Today*, 2 (1988) 321.
- [51] Tichit, D., Fajula, F., Figueras, F., Bousquet, J. e Gueguen, C., *Catalysis by Acids and Bases*, Imerlik, B., Ed., (1995) 351.
- [52] Vaughan, D. E. W., Lussier, R. J. e Magee, J. S., *U. S. Patent 4248739* (1979).
- [53] Tichit, D., Fajula, F., Figueras, F., Ducourant, B., Mascherpa, G. e Gueguen, C., Bousquet, J., *Clays clay Miner.*, 36 (1988) 369.
- [54] Occelli, M. L., *Catalysis Today*, 2 (1998) 339.
- [55] Gil, A., Gandia, L. M. e Vicente, M. A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 42 (2000) 145.

- [56] Boudali, L. K., Ghorbel, A. e Figueras F., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IIC – Chemistry*, 4 (2001) 67.
- [57] Klissurski, D., Petridis, D. e Abadzhieva, N., *Applied Clay Science*, 10 (1996), 451.
- [58] De Stefanis, A., Dondi, M. e Perez, G., *Chemosphere*, 41 (2000) 1161.
- [59] Barrault, J., Abdellaoui, M. e Gangas, N. H., *Applied Catalysis B: Environmental*, 28 (2000) 1225.
- [60] Barrault, J., Tatibouet, J. M. e Papayannakos, N., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IIC – Chemistry*, 10 (2000) 773.
- [61] Barrault, J., Bouchoule, C. e Trabelsi, M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 15 (1998) 269.
- [62] Long, R. Q. e Yang, R. T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 (2000) 87.
- [63] Yahiro, H., Nakai, T. e Yamanaka, S., *J. Catalysis*, 187 (1999) 249.
- [64] Long, R. Q. e Yang, R. T., *J. Catalysis*, 186 (1999) 254.
- [65] Long, R. Q. e Yang, R. T., *J. Catalysis*, 190 (2000) 22.
- [66] Long, R. Q. e Yang, R. T., *J. Catalysis*, 196 (2000) 73.
- [67] Louloudi, A. e Papayannakos, N., *Applied Catalysis A: General*, 204 (2000) 167.
- [68] Ding, Z., Zhu, H. Y., Lu, G. Q. e Greenfield, P. F., *J. Coll. Interf. Sci.*, 209 (1999) 193.
- [69] Ding, Z., Zhu, H. Y., Lu, G. Q. e Greenfield, P. F., *J. Coll. Interf. Sci.*, 238 (2001) 267.
- [70] Sychev, M., Kodentsov, A., Eugene, M. O. e Van Santen, A., *J. Catalysis*, 168 (1997) 245.
- [71] Choudary, B. M., Swapna, V. e Bhuma, V., *Tetrahedron*, 48 (1992) 953.
- [72] Storaro, L., Ganzerla, R. e Lenarda, M., *J. Mol. Catal.*, 115 (1997) 329.
- [73] Lenarda, M., Storaro, L., Ganzerla, R. e Zanoni, R., *J. Mol. Catal.*, 97 (1995) 139.
- [74] Frost, A. A. e Pearson, R. G., *Kinetics and Mechanism: A Study of Homogeneous Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., London (1961).
- [75] Sare, E. J. e Lavanish, L. J. M., *US Patent*, 4,065,543 (1977).
- [76] Christian, J. G., *Int. J. Air Water Poll.*, 9 (1965) 1.
- [77] Manzer, L. E., *Science*, 249 (1990) 31.
- [78] Norstrom, R. J., Simon, M. e Muir, D. C. G., *Environ. Sci. Tech.*, 22 (1988) 1063.
- [79] Josephson, J., *Environ. Sci. Tech.*, 18 (1984) 223.
- [80] Zurer, P., *Chem. Eng. News*, 30 (1994) 13.
- [81] Hanson, D., *Chem. Eng. News*, 12 (1990) 4.

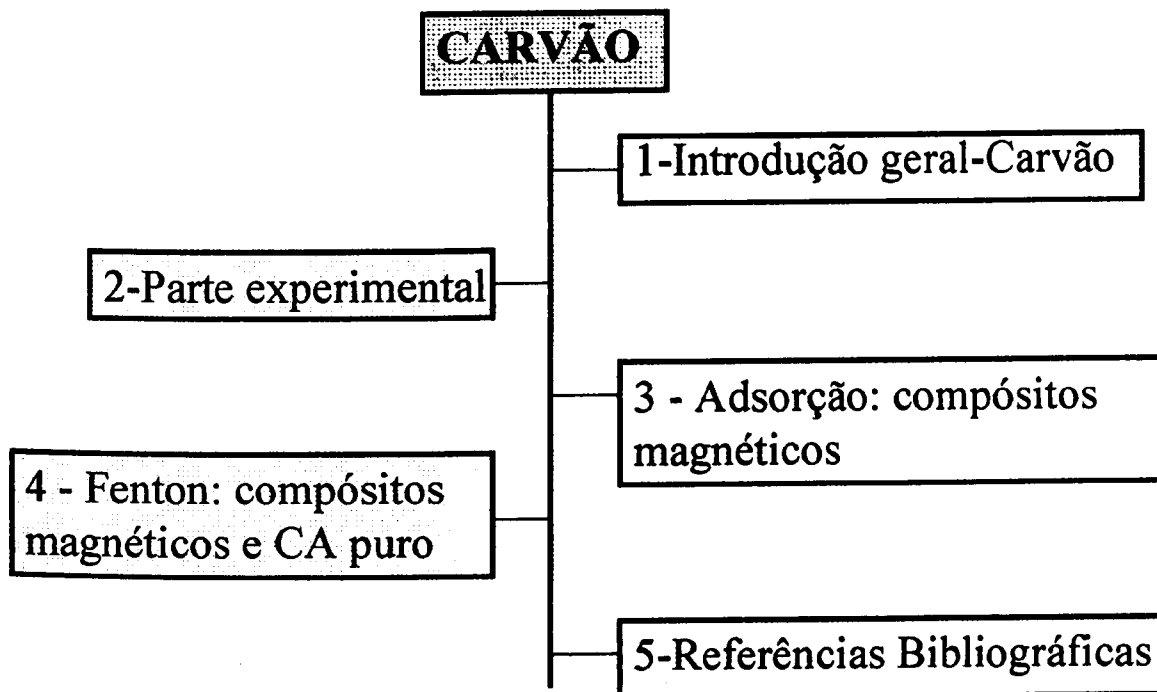
- [82] Norstron, R. J., Simon, M., Muir, D. C. e Schweinsburg, R. E., *Environ. Sci. Tech.*, 22 (1988) 1063.
- [83] Josephson, J., *Environ. Sci. Tech.*, 18 (1984) 222A.
- [84] Mendyka, B. e Rutkowski, J. D., *Environ. Prot. Eng.*, 10 (1984) 5.
- [85] Patnaik, P., A., *Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*, von Nostrand Reinhold Pub., NY, 1992, p. 332.
- [86] Layman, P., *Chem. Eng. News*, 12 (1990) 5.
- [87] Hester, R. E. e Harrison, R. M. (eds), *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, The Royal Soc. Chem., Herts, UK, 1995.
- [88] Mendyka, B. e Rutkowski, J. D., *Environ. Prot. Eng.*, 10 (1984) 5.
- [89] Wang, Y., Shaw, H. e Farrauto, R. J., in *Catalytic Control of Air Pollution*, R. G. Sylver (ed), *Am. Symp. Ser.* 495, New York, 1992, 125.
- [90] Manning, P., *Hazardous Waste*, 1 (1984) 41.
- [91] Hung, S. L. e Pfefferle, L. D., *Env. Sci. Tech.*, 23 (1989) 1085.
- [92] Imamura, S., Tarumoto H. e Ishida, S., *Nippon Kagaku Kaishi*, 1 (1989) 145.
- [93] Subbanna, P., Greene, H. e Desal, F., *Environ. Sci. Tech.*, 22 (1988) 557.
- [94] Stenger, H. G., Buzan, Jr. G. E. e Berty, J. M., *Appl. Catal. B: Enviromental*, 2 (1993) 117.
- [95] Petrosius, S. C., Drago, R. S., Young, V. e Grunewald, G. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6131.
- [96] Imamura, S., Tarumuto, H. e Ishida, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989) 1449.
- [97] L. Storaro; R. Ganzerla; M. Lenarda; R. Zanoni, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 97 (1995) 139.
- [98] Mishra, T. e Parida, K., *Applied Catalysis A: General*, 174 (1998) 91.
- [99] Cruz, R. S., Silva, J. M. S., Arnold, U. e Schuchardt, U., *J. Mol. Catal. A:*, 171 (2001) 251.
- [100] Grzybowska, J. Soczyski, R. Grabowski, L. Keromnes, K. Wcis e T. Bobi, *Applied Catalysis A: General*, 209 (2001) 279.
- [101] Oliveira, L. C. A., Lago, R. M., Rios, R. V. R. A., Souza, P. P., Mussel, W. N. e Fabris, J. D., 12<sup>o</sup> Congresso Internacional de Catálise, Granada, Espanha, 2000.
- [102] J. L. Williams, *Catalysis Today* 69 (2001) 3-9.
- [103] I. M. Lachman, J. L. Williams, *Catalysis Today* 14 (1992) 317-329.

- [104] Cadena, F., Rizvi R., Peters R. W., In Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Twenty-Second Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University, pp. 77.
- [105] Song, K., Sandí, G., Clays and Clay Minerals, 49 (2001) 119.
- [106] El-Nahhal, Y., Undabeytia, T., Polubesova, T., Mishael, Y. G., Nir, S., Rubin, B., Appl. Clay Sci., 18 (2001) 309.
- [107] Lagaly, G., Applied Clay Science, 18 (2001) 205.
- [108] Pal, R., Vanjara, A. K., Separation and Purification Technology, 24 (2001) 167.
- [109] Pires, J., Carvalho A., Carvalho, M. B., Microporous and Mesoporous Materials, 43 (2001) 277.
- [110] Gier, S., Johns, W. D., Applied Clay Science, 16 (2000) 289.
- [111] Barbier, F., Duc, G., Petit-Ramel, M., Colloids and Surfaces, 166 (2000) 153.
- [112] Baird, C., Environmental Chemistry, W. H. Freeman and Company, (1995).
- [113] Hutchinson, T. C. e Meema, K. M., Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environmental, (1987).
- [114] Booker, N. A., Keir, D., Priestley, A., Rithchie, C. D., Sudarmana, D. L. e Woods, M. A., Water Sci. Technol., 123 (1991) 1703.
- [115] K. S. Sing, Technology Profile, Ground Water Monitor, 21 (1994) 60.
- [116] I. Safarik, M. Safarikova, V. Buricova, Sorption of Water Soluble Organic Dyes on Magnetic Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene), Collection, 60 (1995) 1448-1456.
- [117] Orbell, J. D., Godhino, L., Bigger, S. W., Nguyen, T. M. e Ngeh, L. N., Oil Spill Remediation using Magnetic Particles, J. Chem. Educ., 74 (1997) 1446].
- [118] Bayliss, P., Powder Diffraction, 4 (1989) 19.
- [119] Matthes, W., Madsen, T. F. e Kahr, G., Clays Clay Miner., 47 (1999) 617-629.
- [120] Barrer, R. M. e McLeod, D. M., Trans. Faraday Soc., 50 (1954) 980.
- [121] Gregg, S. J. e Sing, K. S. W. H., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Ed.; Academic Press, New York, 1982; Second Edition, 2-4.
- [122] Tennakoon, D.T.B., Jones, W., Thomas, J.M., Ballintines, J.H. e Purnell, L., Solid State Ionics, 24 (1987) 205.
- [123] Tichit D., Fajuja, F. e Figueras, F., Clays Clay Miner., 36 (1988) 369.
- [124] Sun Kou, M.R., Mendioroz, S. e Guijarro, M.I., Thermochemica Acta, 323 (1998) 145.
- [125] Schutz, A., Stone, W.E.E., Poncelet, G. e Fripiat, J.J., Clays Clay Miner., 35 (1987) 251.

- [126] ASTM card, 42-1467-JCPDS-ICDD (1997).
- [127] ASTM card, 02-1217-JCPDS-ICDD (1997).
- [128] ASTM card, 11-1337-JCPDS-ICDD (1997).
- [129] Hurst, N., Gentry, S. J., e Jones, A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24 (1982) 233.
- [130] Shanke, D., Vado, S., Blekkan, E. Z., Hilmen, A. M., Hoff, A., e Holmen, A., *J. Catal.*, 155 (1995) 23.
- [131] Arnoldy, P. e Moulyn, J. A., *J. Catal.*, 93 (1985) 38.
- [132] Hilmen, A. M., Xhanke, D. e Holmen, A., *Catalysis Letters*, 38 (1996) 143.
- [133] Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Lago, R. M., Fabris, J. D. e Mussel, W. N., 22<sup>o</sup> Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Quimica, 1999, Poços de Caldas, Brasil.
- [134] Holen, V. C. e Clark, A., *J. Catal.*, 11 (1968) 305.
- [135] Nishino, A., *Catal. Today*, 10 (1991) 107.
- [136] Heising, C., Zhang, W. e Oyama, S. T., *Appl. Catal. B: Environmental*, 14 (1997) 117.
- [137] Kanungo, S. B., *J. Catal.*, 58 (1979) 419.
- [138] Oliveira, L. C. A., Lago, R. M., Rios, R. V. R. A., Mussel, W. N. e Fabris, J. D., 12<sup>o</sup> Congresso Internacional de Catálise, Granada, Espanha, 2000.
- [139] Oliveira, L. C. A., Lago, R. M., Rios, R. V. R. A., Mussel, W. N. e Fabris, Sixth Latin Conference on Applications of the Mössbauer Effect, Cartagena de Indias, Colômbia, 1998.
- [140] Strohmeier, B. R. e Hercules, D. M., *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 4922.
- [141] Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Vuurman, M. A. e Turek, A. M., *J. Catal.*, 150 (1994) 69.
- [142] Ozkan, U. S., Kumthekar, M. W. e Karakas, G., *Catalysis Today*, 40 (1988) 3.
- [143] Storaro, L., Ganzerla, R. e Lenarda, M., *J. Mol. Catal.*, 115 (1997) 329.
- [144] Li, C. e Chen, Y., *Termochimica Acta*, 256 (1995) 457.
- [145] Gregg, S. J., Sing, K. S. W. H., in *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Ed.; Academic Press, New York, 1982; Second Edition, 2-4.
- [146] Liu, B. e Terano, M., *J. Mol. Catal.*, 172 (2001) 227.
- [147] Ellison, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 80 (1984) 2567.
- [148] Souza, A.P., Tese de doutorado, UFMG, Belo Horizonte, Brasil, (2003).
- [149] Orbell, J. D., Godhino, L., Bigger, S. W., Nguyen, T. M. e Ngeh, L. N., *Oil Spill Remediation using Magnetic Particles*, *J. Chem. Educ.*, 74 (1997) 1446].
- [150] Schutz, A., Ph.D. Tesis, U. C. Louvain, Belgica (1985).

- [151] Knight, W. C., Bentonita, Eng. Mining J., 66 (1898) 491.
- [152] Ríos, E. G., Pat. de Investigación Científica, CSIC, Madri, Espanha (1949)
- [153] El-Akkad, T.M., Flex, N.S., Guimdy, N.M., El-Massry, S.R. e Nashed, S., Termochim. Acta, 59 (1992) 9.
- [154] J.M.D. Coey, O. Cugat, J. MaCauley e J.D. Fabris, Revista de Física Aplicada e Instrumental, 7 (1992) 25
- [155] Ohlweiler, O. A., Química Analítica Quantitativa, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, vol. 2, 1974.
- [156] Oliveira, L. C. A., dissertação de mestrado, Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades de Magnetita Dopada com Manganês ou Magnésio, UFMG, 2000.
- [157] D. Zhao, G.Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang and J. Ren, Preparation and Characterization of Hydroxy-FeAl Pillared Clays, Clays and Clays Minerals, 41 (1993) 317
- [158]. R.C. Costa; J.D. Ardisson; R.A. Rios; L.C.A. Oliveira; C.N. Silva; R.M. Lago Catal. Comm. (2003), no prelo.

## Parte B



**1 - INTRODUÇÃO GERAL: CARVÃO ATIVADO**



## 1.1 – CARVÃO ATIVADO: GENERALIDADES

O carvão ativado (CA) constitui um dos tipos mais importantes de carvão industrial, sendo preparado pela carbonização e ativação de um grande número de matérias primas tais como, casca de coco, madeira, turfa e carvão. O CA faz parte de um grupo de materiais carbonáceos, cuja estrutura e propriedades são similares às do grafite [1, 2]. O CA possui uma estrutura de poros altamente desenvolvida e uma grande área superficial interna, mostrando volume de poros normalmente maior que  $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e com área superficial geralmente maior que  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ele consiste principalmente de carbono (87 – 97 %), mas também contém elementos como hidrogênio, oxigênio, enxofre, nitrogênio, bem como vários outros compostos, originados dos materiais de partida usados em sua produção ou gerados em sua manufatura [3-5].

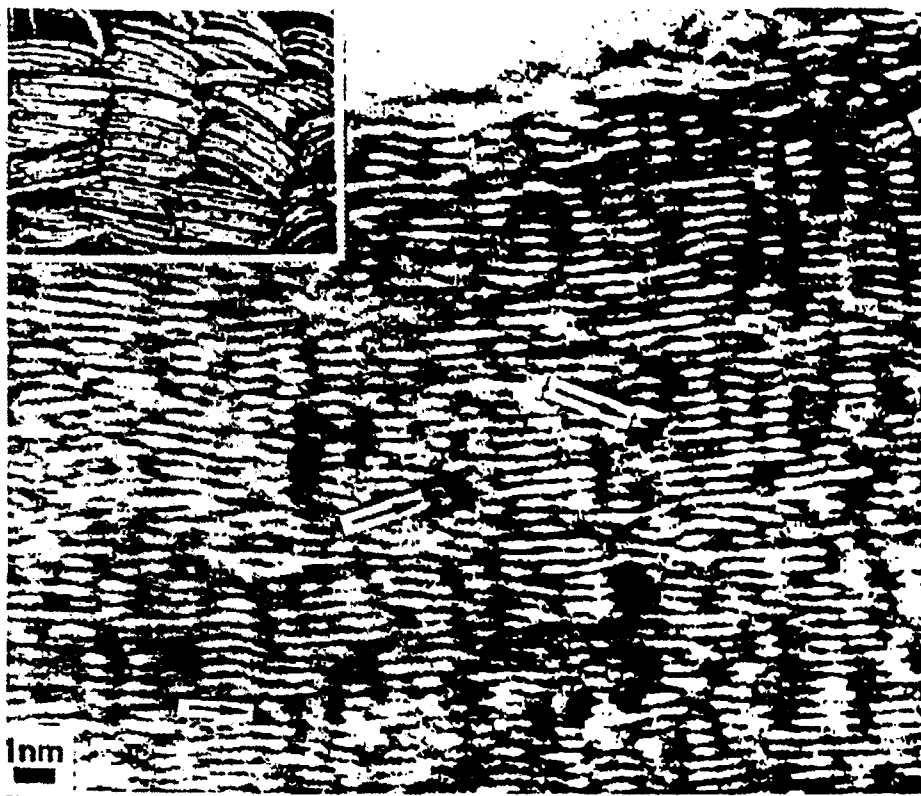
A estrutura de um carvão ativado é formada por uma grande faixa de tamanho de poros. Os poros podem ser classificados de acordo com a IUPAC em três grupos [6]:

macroporos: diâmetro maior que 50 nm

mesoporos:  $\sim 2 < \text{diâmetro do mesoporo} < 50 \text{ nm}$

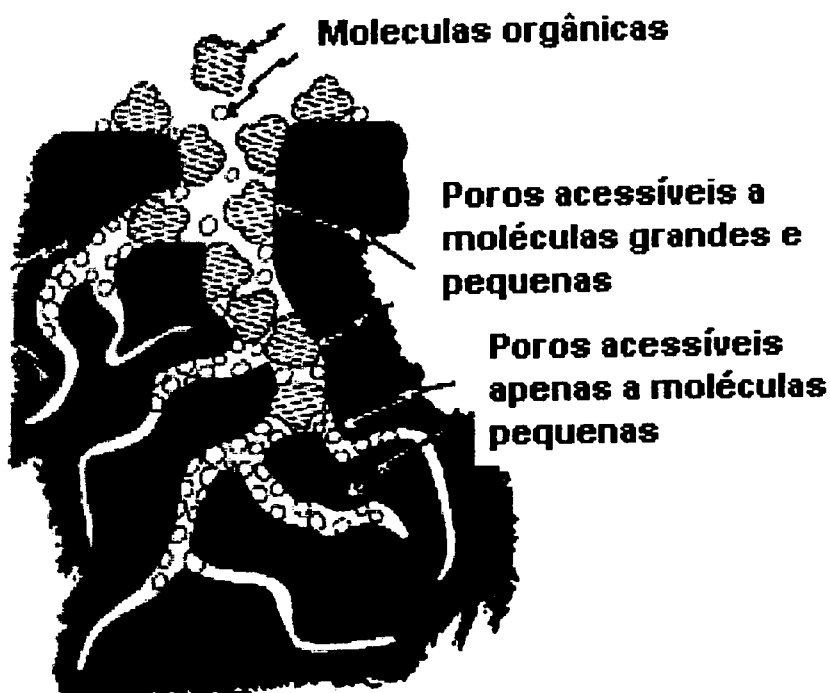
microporos: diâmetro menor que 2 nm

Uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura do carvão ativado pode ser vista na Figura 1.1 [7].



**Figura 1.1:** Imagem da estrutura porosa do carvão por microscopia eletrônica de transmissão [7].

Os macroporos do CA agem como poros de transporte, permitindo que as moléculas a serem adsorvidas alcancem os poros menores situados no interior da partícula de carvão. Os mesoporos são ramificações dos macroporos, e servem de passagem até os microporos. Os microporos constituem a maior parte (pelo menos 90 - 95 %) da superfície interna de uma partícula de CA e, conseqüentemente, a maior parte da adsorção ocorre dentro deles (Figura 1.2).



**Figura 1.2:** Esquema do processo de adsorção de moléculas orgânicas nos poros do carvão ativado.

A capacidade de adsorção de um carvão ativado é definida não somente pela sua estrutura de poros, mas também pela extensão de sua superfície e sua natureza química.

## 1.2 - CONTAMINAÇÃO POR POLUENTES ORGÂNICOS

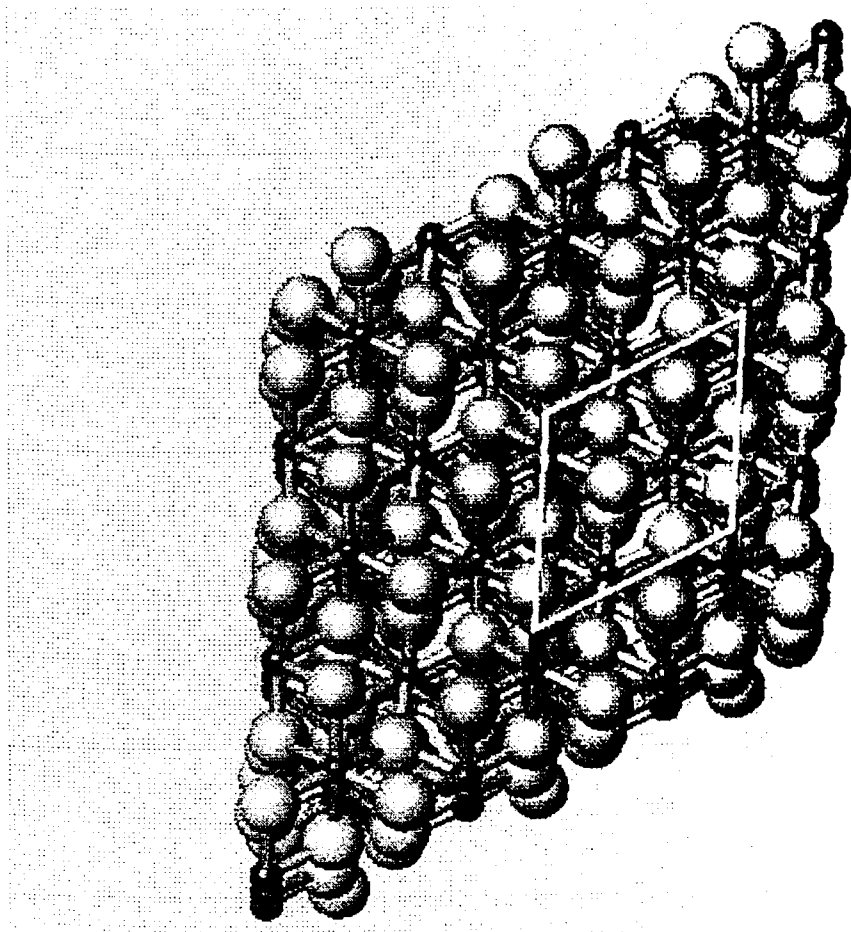
A remoção ou destruição de contaminantes orgânicos em baixas concentrações na água sempre constituiu um problema sério. Entre os métodos empregados estão a destruição oxidativa através dos processos avançados de oxidação com  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , UV e fotocatalisadores [8, 9] ou adsorção em sólidos porosos tais como carvão ativo, zeólitas [10] e argilas [11]. Embora o carvão ativado esteja entre os mais efetivos adsorventes com alta área superficial podendo ser regenerado por dessorção ou combustão térmica, uma fração substancial do carvão é perdida com o ciclo de oxidação. Esta perda do adsorvente representa uma parte econômica considerável em uma aplicação de remediação em grande escala [12]. Nos últimos anos, tem aumentado o interesse no desenvolvimento de

adsorventes recicláveis, para uma eficiente remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas [13].

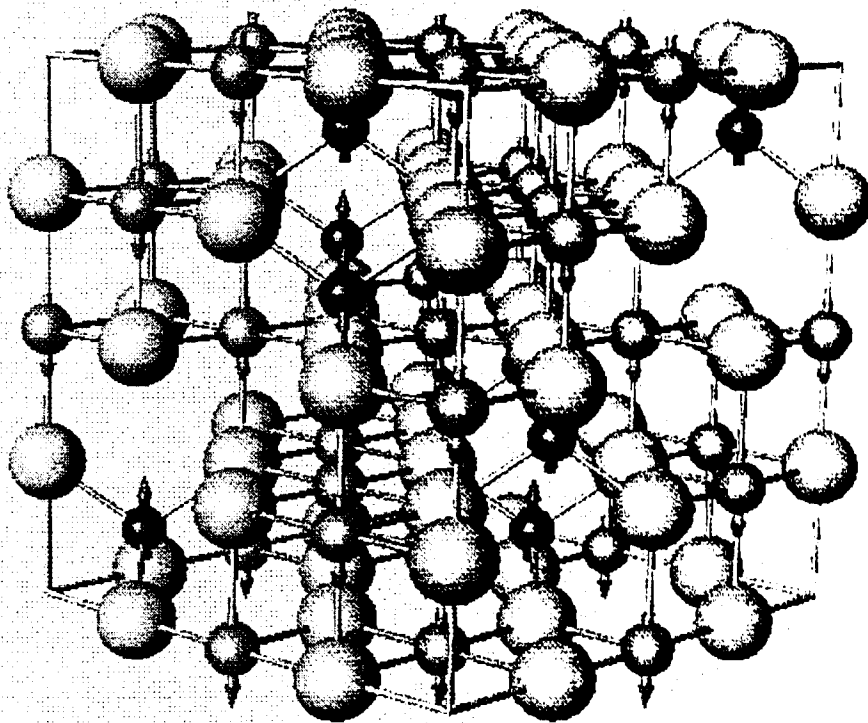
### 1.3 – ADSORVENTES MAGNÉTICOS: COMPÓSITOS CARVÃO/ÓXIDO DE FERRO

Nesta parte do trabalho foram desenvolvidos adsorventes magnéticos a base de carvão ativado e óxido de ferro. Estes adsorventes combinam as propriedades de adsorção do carvão ativado com as propriedades magnéticas de óxidos de ferro para formar compósitos magnéticos adsorventes. Estes compósitos magnéticos podem ser usados como adsorventes de contaminantes em água e, posteriormente, serem removidos do meio por um simples processo magnético de separação. Alguns exemplos desses materiais foram mencionados na seção 1.8 da parte A.

Algumas espécies de óxidos de ferro podem ser formadas na superfície do carvão ativado, tendo em vista as condições utilizadas no preparo dos compósitos. Estas espécies podem ser:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) e  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethita) [18]. Porém, apenas a magnetita e a maghemita são magnéticas, apresentando valor de magnetização de saturação de 100 e 60  $\text{J T}^{-1}\text{kg}^{-1}$ , respectivamente [19]. As estruturas de alguns desses óxidos (hematita e magnetita) estão ilustradas abaixo:



**Figura 1.3:** Estrutura cristalina da hematita. As esferas menores representam os íons  $\text{Fe}^{3+}$  coordenados por átomos de oxigênio (esferas maiores).



**Figura 1.4:** Estrutura cristalina da magnetita. As esferas vermelhas representam os  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédricos, as esferas laranjas representam os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  octaédricos, coordenados por átomos de oxigênio.

**2 – PARTE EXPERIMENTAL**

## **2.1 – SÍNTESE E TESTES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO COMPÓSITOS MAGNÉTICOS CARVÃO ATIVADO/ÓXIDO DE FERRO**

Os compósitos foram preparados a partir da mistura de uma suspensão de carvão ativado (Norit, Aldrich Chemical Company, Inc.) com 400 mL de uma solução de  $\text{FeCl}_3$  (28 mmol) e  $\text{FeSO}_4$  (14 mmol) a  $70^\circ\text{C}$ . Uma solução de  $\text{NaOH}$  (100 mL,  $5 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi adicionada lentamente para a precipitação do óxido de ferro. A quantidade de carvão ativado foi ajustada para se obter compósitos carvão ativado/óxido de ferro nas proporções 1/1, 2/1 e 3/1.

As isotermas de adsorção foram obtidas em experimentos utilizando 50 mg dos compósitos em 50 mL de solução de fenol (concentrações até  $500 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 5), clorofórmio (concentrações até  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ), clorobenzeno (concentrações até  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ), corante Vermelho Drimarem (concentrações até  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Todas as soluções foram deixadas em contato com os adsorventes durante 24 horas e mantidas a  $25^\circ\text{C}$ . As concentrações dos compostos orgânicos fenol, clorofórmio e clorobenzeno foram determinadas utilizando a técnica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry) [19-22]. A concentração do corante Vermelho Drimarem foi medida em um espectrofotômetro UV/Vis Beckman DU 640.

## **2.2 – DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS VIA FENTON HETEROGÊNEO POR COMPÓSITOS CARVÃO ATIVADO/ÓXIDO DE FERRO E CARVÃO ATIVADO PURO**

Os compósitos de carvão ativado/óxido de ferro, descritos no item 2.1 da parte B, utilizados como adsorventes foram tratados com  $\text{H}_2$  ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) nas temperaturas 300, 500, 700 e  $800^\circ\text{C}$  por 1 h visando a formação do compósito  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$  na superfície do carvão ativado. O carvão ativado puro (isento de óxido de ferro) sofreu tratamento idêntico.

Os testes de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $7 \text{ mL}$  a  $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram feitos em um sistema volumétrico em vidro a temperatura ambiente, contendo 30 mg do compósito. A oxidação do corante têxtil Vermelho Drimarem ( $10 \text{ mL}$  concentração de  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ) em



presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com 60 mg do compósito foi monitorada por medidas UV/Vis (Beckman DU 640).

### **3 – ADSORÇÃO: COMPÓSITOS MAGNÉTICOS**

#### **RESUMO**

Nesta parte do trabalho, foi preparada e caracterizada uma nova classe de compósitos baseados em carvão ativado/óxido de ferro visando aplicações ambientais. Estes compósitos magnéticos, combinam as propriedades de adsorção do carvão ativado com as propriedades magnéticas de óxidos de ferro, tais como magnetita e maghemita, para facilitar a separação sem a necessidade de filtração do carvão. Compósitos carvão/ativado óxido de ferro foram preparados com relação em peso de 1:1, 1:2 e 1:3 e caracterizados por medidas de magnetização, DRX, espectroscopia Mössbauer, adsorção N<sub>2</sub>, RTP e MEV. Estes materiais apresentaram elevada capacidade de adsorção para os compostos orgânicos: corante têxtil Vermelho Drimarem, fenol, clorofórmio e clorobenzeno.

### 3.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CARVÃO ATIVADO/ÓXIDO DE FERRO

#### *Magnetização e análises químicas*

A Tabela 3.1 apresenta os valores de magnetização e análise quantitativa de ferro no óxido de ferro preparado sem carvão ativado e nos compósitos óxido de ferro /carvão ativado (fercar) com diferentes proporções. A magnetização de saturação apresentada pelo óxido de ferro ( $61,5 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ), está próximo ao valor encontrado para a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que apresenta segundo a literatura, magnetização de aproximadamente  $60 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  [20]. A determinação do teor de ferro foi feita por titulação dicromatométrica [21].

**Tabela 3.1:** Medidas de magnetização de saturação ( $\sigma$ ) e análise química do óxido de ferro (óxido de ferro) e dos compósitos óxido de ferro/carvão (fercar)

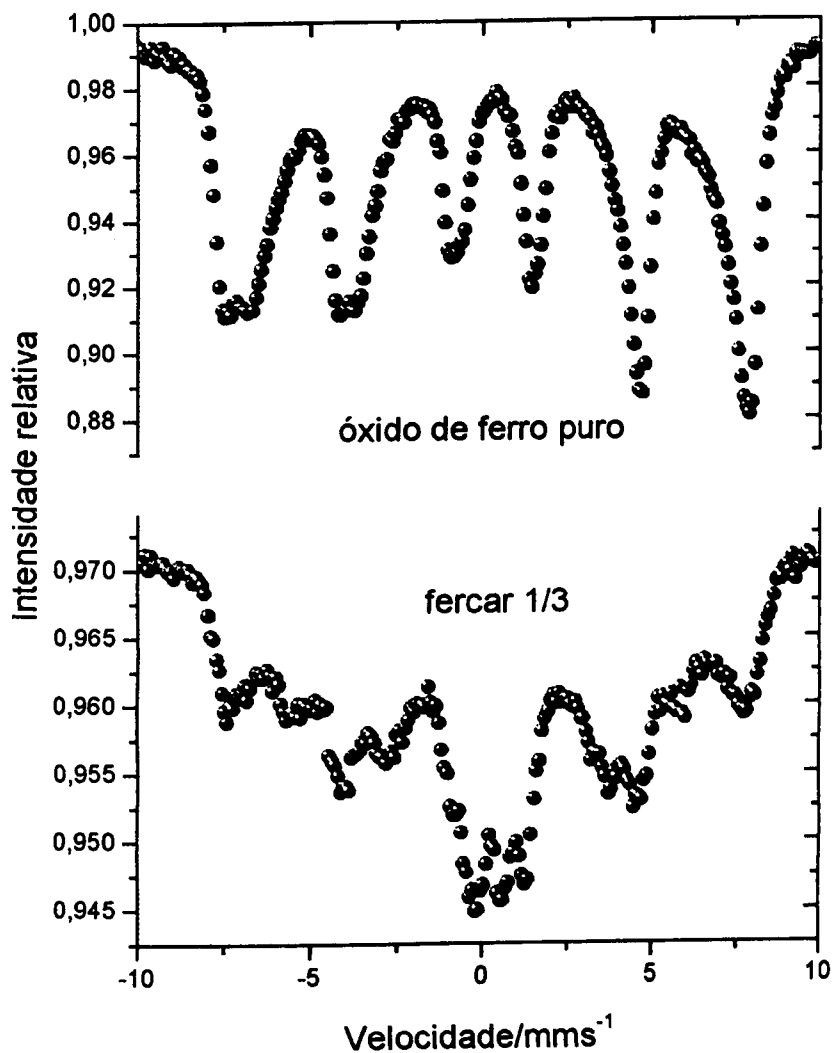
<i>Amostra</i>	$\sigma/\text{J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	<i>FeO/%</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%</i>
<b>Óxido de ferro puro</b>	61,5	10,7	98,5
<b>fercar1:1</b>	20,5	-	47,1
<b>fercar1:2</b>	9,20	-	32,8
<b>fercar1:3</b>	6,61	-	25,4

#### *Espectroscopia Mössbauer*

A Figura 3.1 apresenta os espectros Mössbauer do óxido de ferro isolado e também do compósito com óxido de ferro e carvão na proporção 1:3. O espectro Mössbauer do óxido de ferro puro foi previamente descrito na seção 6.2 da parte A.

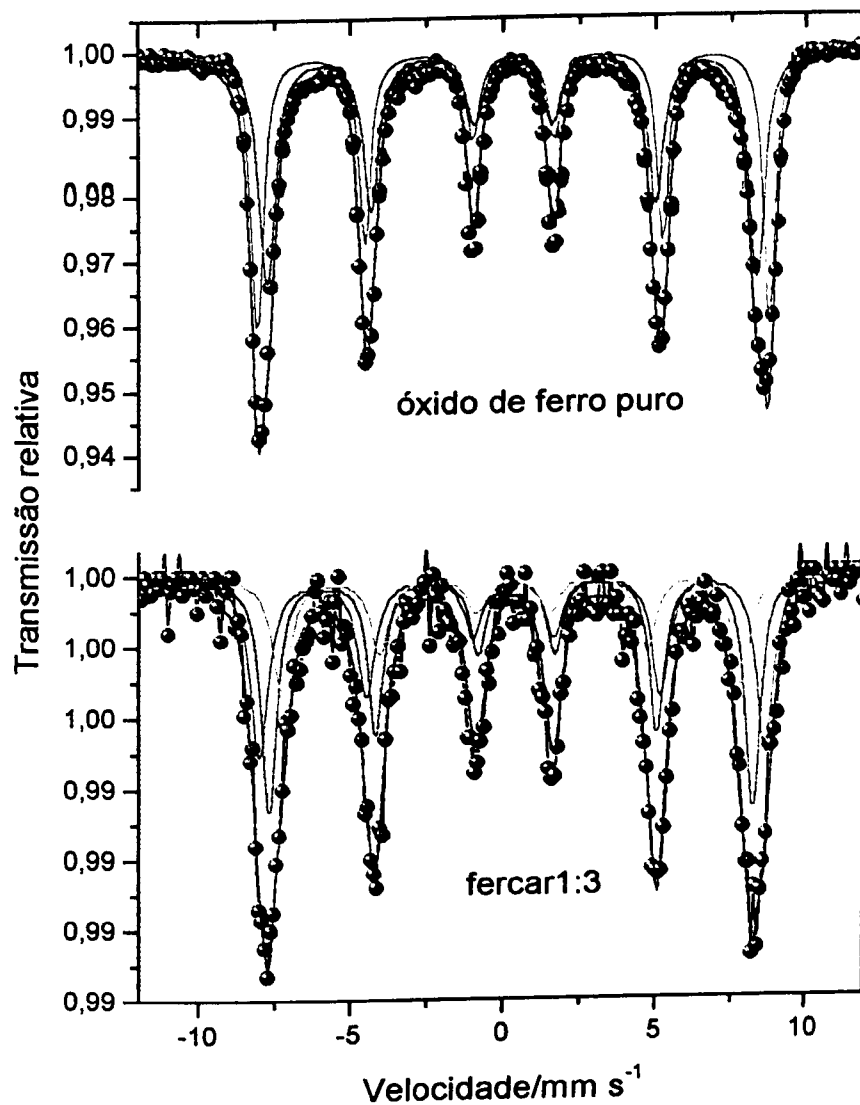
Assim como no compósito com argila, o compósito óxido de ferro/carvão ativado ocorreu a formação de partículas de óxidos de ferro de pequeno tamanho, como sugere a forte relaxação (desvio da linha de base) observado no espectro Mössbauer do compósito de carvão da Figura 3.1. Novamente, este efeito impossibilita o ajuste dos espectros, que

indicaria com mais precisão as fases presentes, sendo necessário medidas a baixa temperatura ( $N_2$  líquido).



**Figura 3.1:** Espectros Mössbauer a temperatura ambiente do óxido de ferro puro precursor e do composto óxido de ferro/carvão ativado (fercar1:3).

A Figura 3.2 mostra os espectros Mössbauer feitos a 80 K do óxido de ferro puro e do composto contendo carvão.



**Figura 3.2:** Espectros Mössbauer a 80 K do óxido de ferro puro utilizado no preparo dos compósitos e do material óxido de ferro/carvão ativado (fercar1:3).

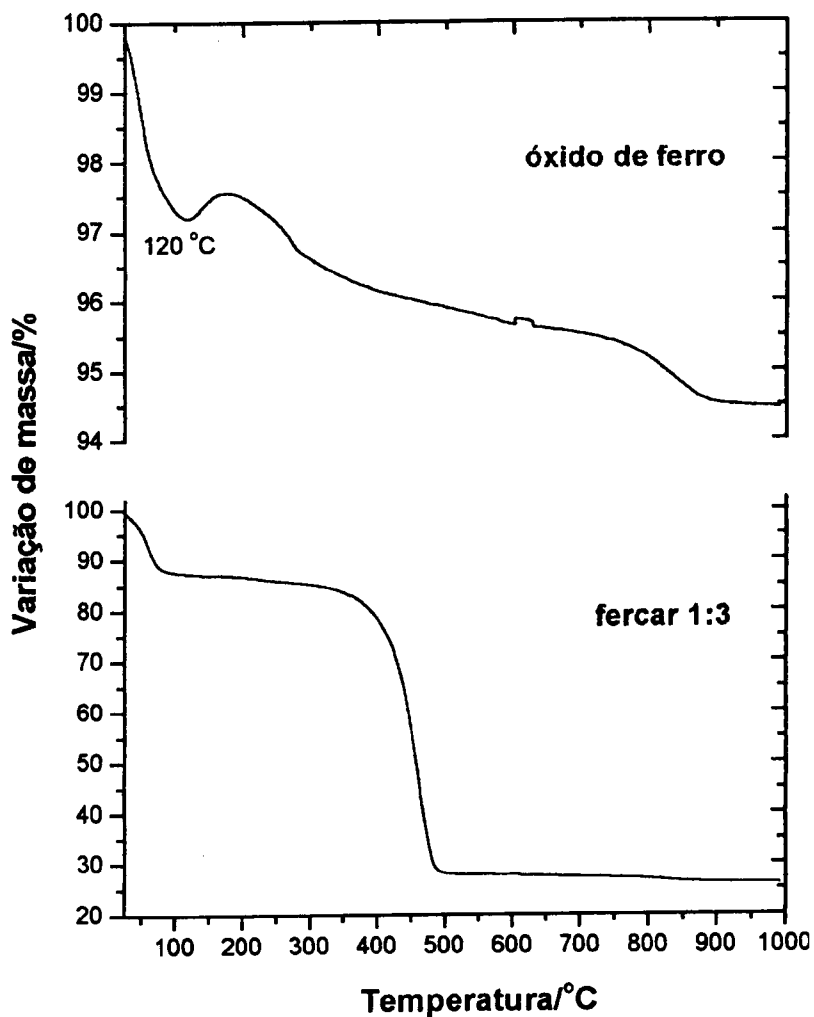
O ajuste do espectro Mössbauer temperatura de N<sub>2</sub> líquido para o óxido de ferro puro foi discutido na seção 6.2 da parte A. Para o compósito óxido de ferro/carvão ativado, foram detectadas as fases maghemita (fase mais abundante) e goethita em menor quantidade. A Tabela 3.2 apresenta os valores dos parâmetros Mössbauer obtidos para o compósito de carvão ativado.

**Tabela 3.2:** Parâmetros Mössbauer para o composto fercar 1:3 ( $B_{hf}$  = campo hiperfino;  $\delta$  = deslocamento isomérico relativo a  $\alpha$ -Fe;  $\epsilon$  = deslocamento quadrupolar e  $AR$  = área relativa espectral;  $Mh^{oct}$  = maghemita em sítio octaédrico.  $Mh^{tet}$  = maghemita em sítio tetraédrico; Gt = goethita e  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  da estrutura da argila).

<i>Amostra</i>	<i>fase</i>	<i><math>B_{hf}/tesla</math></i>	<i><math>\delta/mm\ s^{-1}</math></i>	<i><math>\Delta, \epsilon/mm\ s^{-1}</math></i>	<i>AR/%</i>
<b>Ferarg 1:3</b>	$Mh^{oct}$	51,3	0,45	0,06	20
	$Mh^{tet}$	49,0	0,39	0,02	12
	Gt	48,5	0,46	-0,20	47
	$Fe^{2+}$		1,05	3,34	8
			0,83	1,84	2
	$Fe^{3+}$		0,45	0,75	11

### *Termogravimetria*

A Figura 3.3 apresenta as curvas termogravimétricas feitas em ar, do óxido de ferro e do composto carvão ativado/óxido de ferro 1:3.



**Figura 3.3:** Curvas termogravimétricas em ar do óxido de ferro isolado e do composto com carvão ativado (fercar1:3).

Na Figura 3.3 a amostra do óxido de ferro apresenta perda de massa referente à água fisisorvida (100 °C). Tem-se ainda um ganho de massa iniciando próximo a 120 °C que provavelmente é devido à oxidação de uma pequena quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  presente no óxido.

A amostra fercar 1:3 apresenta uma perda de massa referente a água fisisorvida correspondendo a cerca de aproximadamente 12 % da massa total. Entre 300 - 500 °C ocorre a queima do carvão, restando uma massa residual de aproximadamente 25 % correspondendo ao óxido de ferro utilizado na síntese do composto carvão ativado/óxido

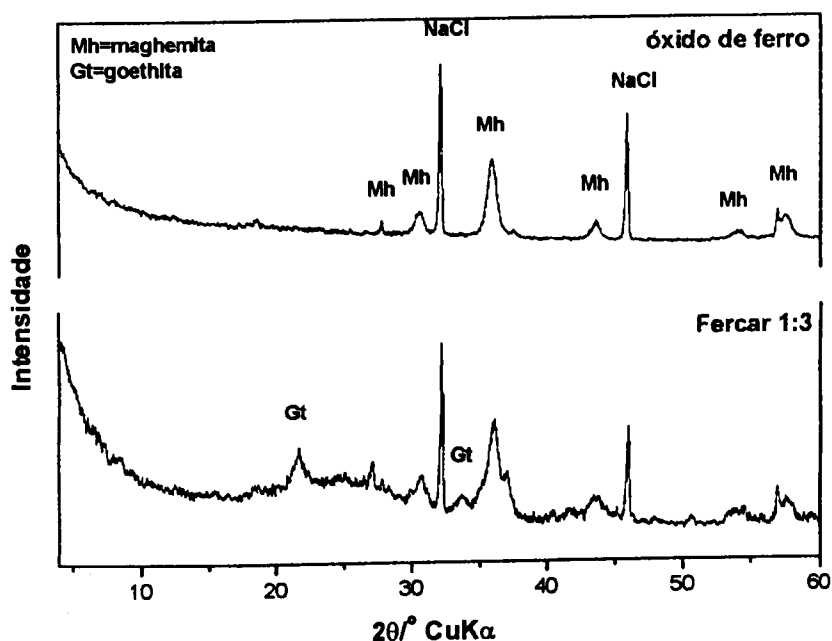
de ferro na proporção 1:3. A Tabela 3.3 mostra as variações de massa mais relevantes das amostras apresentadas na Figura 3.3.

**Tabela 3.3:** Variação de massa com a temperatura para as amostras de óxido de ferro e fercar1:3.

<i>Amostra</i>	<i>T/°C</i>	<i>Varição de massa/%</i>
<b>óxido de ferro</b>	20-100 (água fisissorvida)	-2,8
	118-177 (oxidação Fe <sup>2+</sup> )	+0,4
<b>fercar1:3</b>	20-100 (água fisissorvida)	-11,9
	330-500 (queima carvão)	-57

#### *Difratometria de raios-X*

A Figura 3.4 apresenta os difratogramas de raios-X do óxido de ferro puro e do composto óxido de ferro/carvão ativado (fercar1:3).



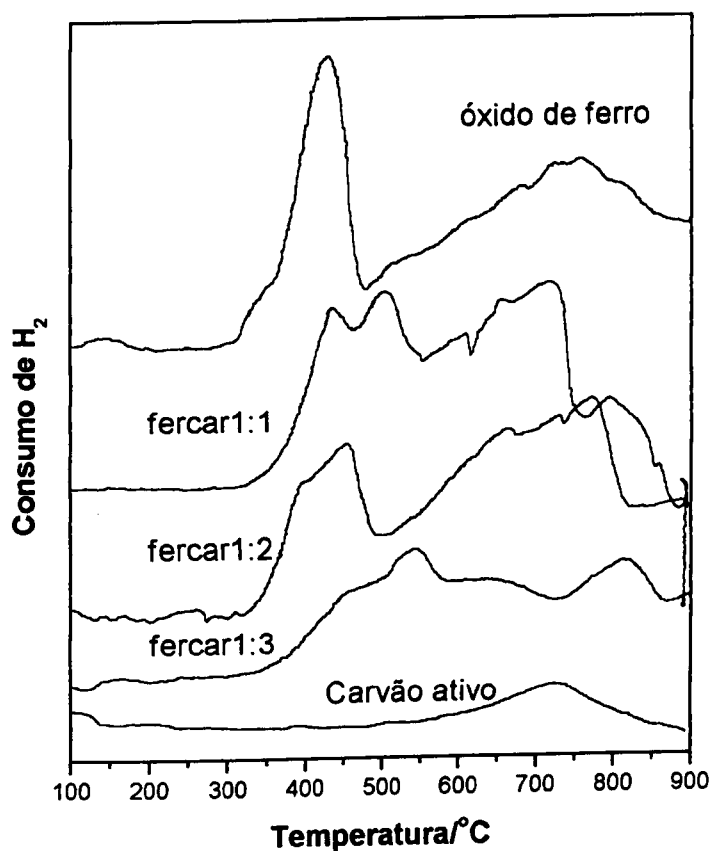
**Figura 3.4:** Difratogramas de raios-X de fercar 1:3 e do óxido de ferro



O difratograma do óxido de ferro puro mostra a presença principalmente de reflexões referentes à maghemita. No caso do composto de carvão ativado, além das reflexões indicando a presença de maghemita, ocorreu a formação também de goethita, conforme mostrou também a espectroscopia Mössbauer.

#### *Redução a temperatura programada (RTP)*

A Figura 3.5 apresenta os perfis RTP para os compostos contendo carvão ativado e argila com as diferentes proporções de óxido de ferro. É também apresentado o perfil RTP do óxido de ferro precursor.



**Figura 3.5:** Perfis RTP para os compostos de carvão fer-car.

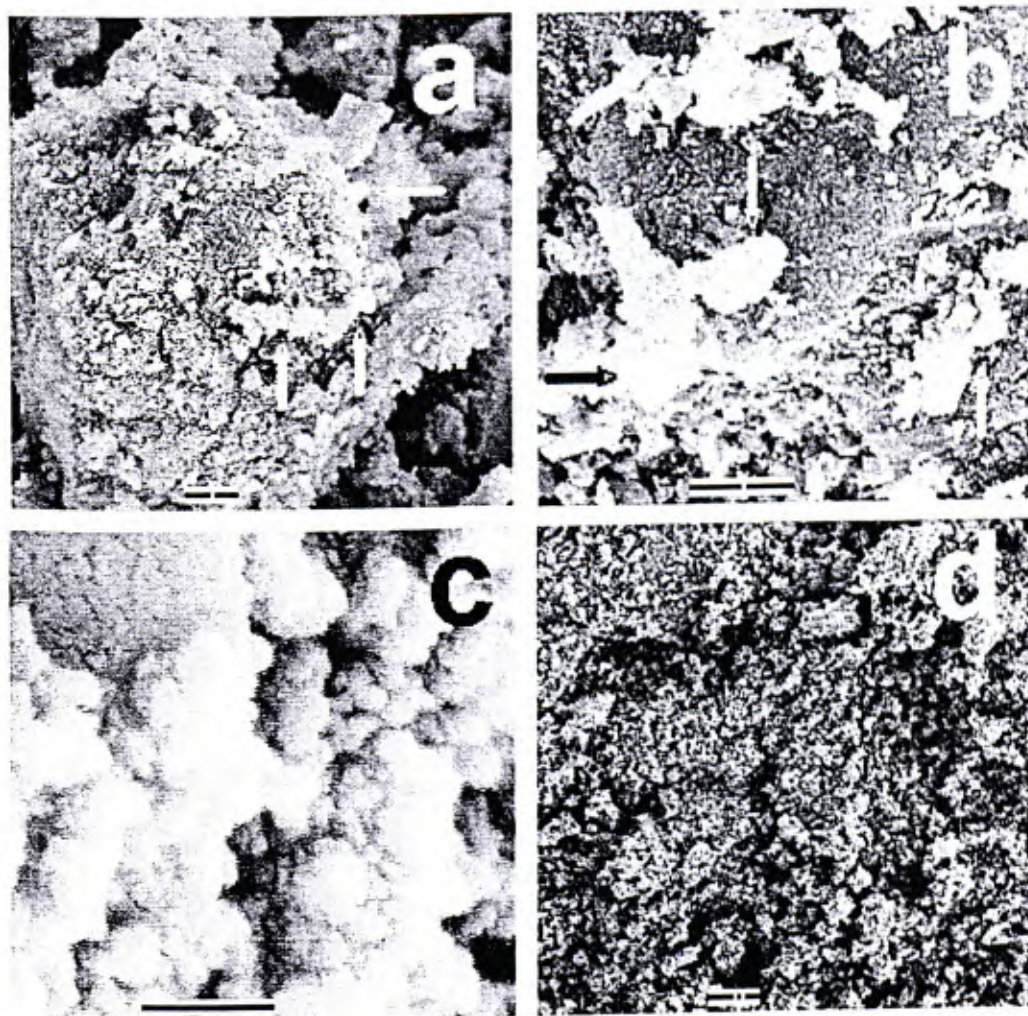
Os perfis RTP dos compósitos de carvão, como no caso dos de argila, mostraram-se bastante complexos. Estes resultados sugerem a presença de diferentes espécies de ferro nos compósitos.

As amostras óxido de ferro/carvão ativado apresentam deslocamento dos picos para maiores temperaturas, indicando que no compósito a redução dos óxidos de ferro é dificultada. Pode-se observar ainda nessas amostras que o ombro em mais baixa temperatura aparece mais pronunciado. O carvão ativado puro apresentou uma banda de redução entre 600 e 900 °C, provavelmente relacionados à formação de sítios redutores, na superfície do carvão, que consomem  $H_2$ .

#### *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A morfologia dos compósitos de carvão ativado/óxido de ferro bem como do óxido de ferro puro foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas destes materiais são mostradas nas Figuras 3.6.

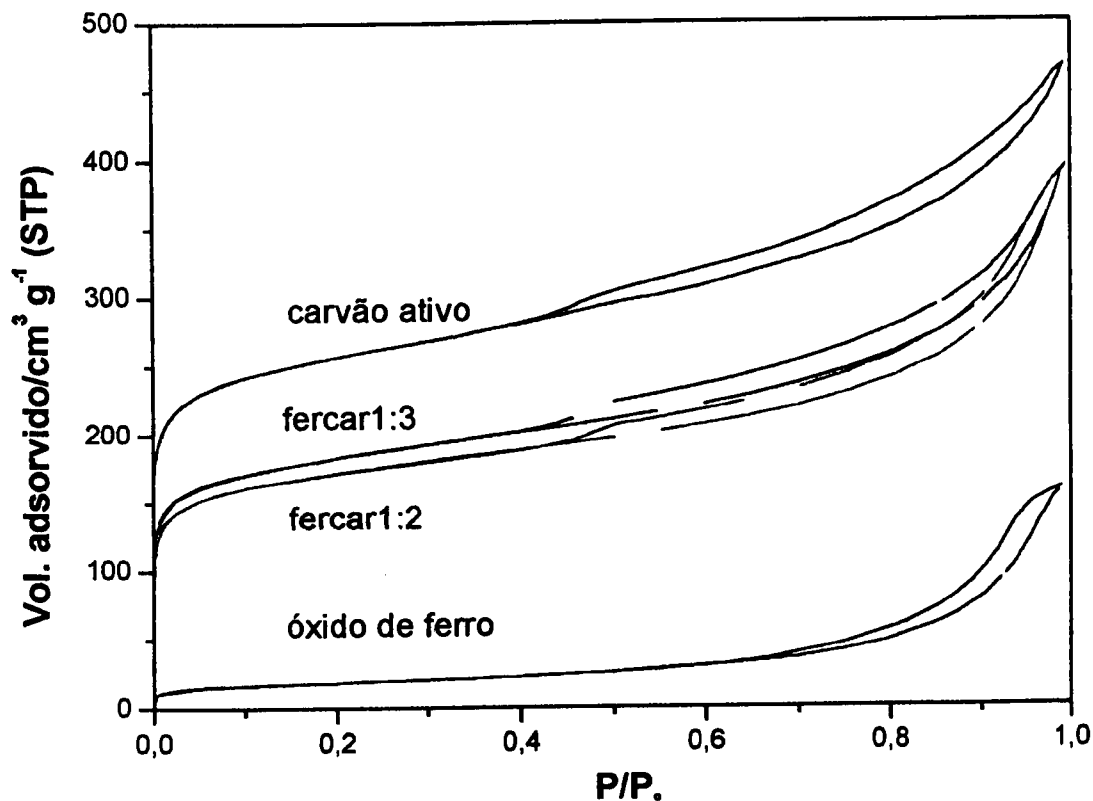
As Figuras 3.6a e 3.6b mostram os detalhes dos agregados de óxidos de ferro, depositados em uma partícula do carvão ativado. Nas Figuras 3.6c e 3.6d estão as micrografias do óxido de ferro e do carvão ativado puros, respectivamente. Pode-se observar nestas micrografias a diferença na natureza textural do óxido de ferro e carvão ativado puros (micrografias c, d). Além disso, os materiais combinados para formar o compósito ferecar mostra o óxido de ferro de aparência esponjosa e de cor mais clara depositado na superfície do carvão ativado (micrografias a, b).



**Figura 3.6:** Micrografia do compósito contendo argila (fercar 1:3) em 3.6a e 3.6b, bem como do óxido de ferro (3.6c) e do carvão ativado (3.6d). As escalas em 3.6a, 3.6c e 3.6d de 1 $\mu$ m e em 3.6b de 10 $\mu$ m.

#### *Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>*

A Figura 3.7 mostra as histereses de adsorção/dessorção de nitrogênio para alguns compósitos de carvão ativado e dos seus precursores carvão ativado e óxido de ferro puros.



**Figura 3.7:** Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para o composto de carvão ativado fercar 1:3 e fercar 1:2, óxido de ferro isolado e do carvão precursor.

As isotermas mostram que a de formação dos compostos causa uma diminuição da adsorção de nitrogênio em todo intervalo de pressão relativa quando comparadas ao carvão ativado puro, provavelmente, devido à presença de óxido de ferro que possui baixa área específica ocupando parte dos poros do carvão ativado.

O carvão ativado puro e também os compostos apresentam uma elevada adsorção a baixas pressões de nitrogênio, não variando muito a adsorção com o aumento da pressão relativa. Isto é típico de materiais microporosos, podendo desta forma classificar suas isotermas com sendo do tipo I, segundo BDDT [22]. Os dados de área específica BET, área e volume de microporos são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Área específica BET,  $\text{área}_{\text{micro}}$  e  $\text{vol}_{\text{microp}}$  para os compósitos de carvão.

<i>Amostra</i>	<i>Área BET/ <math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math></i>	<i>Área<sub>microp</sub>/ <math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math></i>	<i><math>V_{\text{microp}}/ <math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math></math></i>
Óxido de ferro	66	23	0,01
Fercar 1:2	626	398	0,17
Fercar 1:3	658	407	0,18
Carvão ativado	933	629	0,26

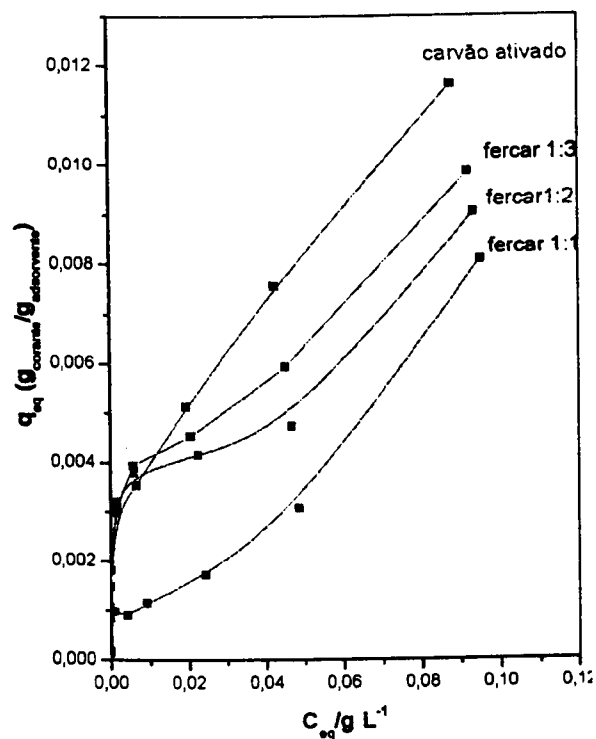
Os dados da Tabela 3.4 mostram que a área superficial específica do carvão ativado diminui de 933 para 658 e 626  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  nos compósitos fercar 1:3 e fercar 1:2, respectivamente. Considerando que nos compósitos fercar 1:3 e 1:2, aproximadamente 75 e 66 % da massa são carvão ativado (o restante é óxido de ferro), a área específica esperada para o CA no compósito seria 700  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (75 % de 933  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) e 616  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (66 % de 933  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ). Estes dados sugerem que a presença do óxido de ferro não está alterando significativamente a área específica e o volume de microporos do carvão ativado.

### 3.2 – ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

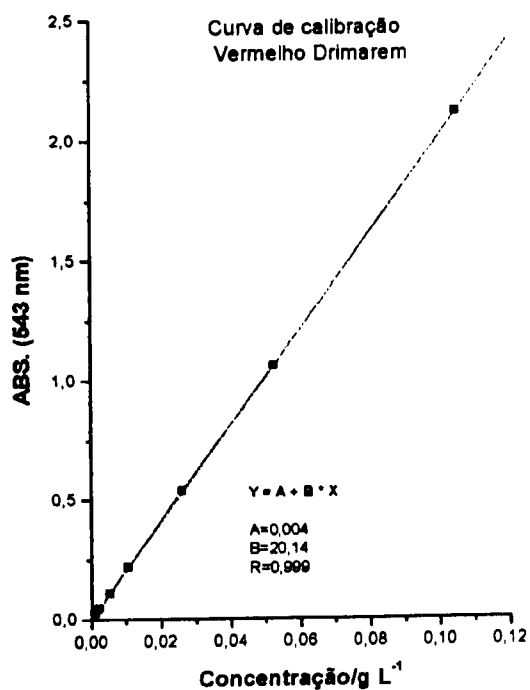
Os compósitos carvão ativado/óxido de ferro foram testados como adsorventes dos contaminantes orgânicos: corante têxtil Vermelho Drimarem, clorofórmio, fenol e clorobenzeno.

As isotermas de adsorção para o corante orgânico Vermelho Drimarem são mostradas na Figura 3.8a. Na Figura 3.8b é mostrada a curva de calibração para o corante, evidenciando a linearidade no intervalo de concentração utilizada nos testes de adsorção.

Pelas isotermas de adsorção pode-se verificar que os compósitos mostram menor capacidade de adsorção comparada ao carvão ativado puro. Observa-se que com o aumento da quantidade de óxido de ferro no compósito, a capacidade de adsorção diminui. No entanto, considerando que os compósitos fercar 1:1, fercar 1:2 e fercar 1:3 possuem 50, 66 e 75 % de carvão ativado, a capacidade de adsorção do CA não parece ser diminuída significativamente pela presença do óxido de ferro no compósito.



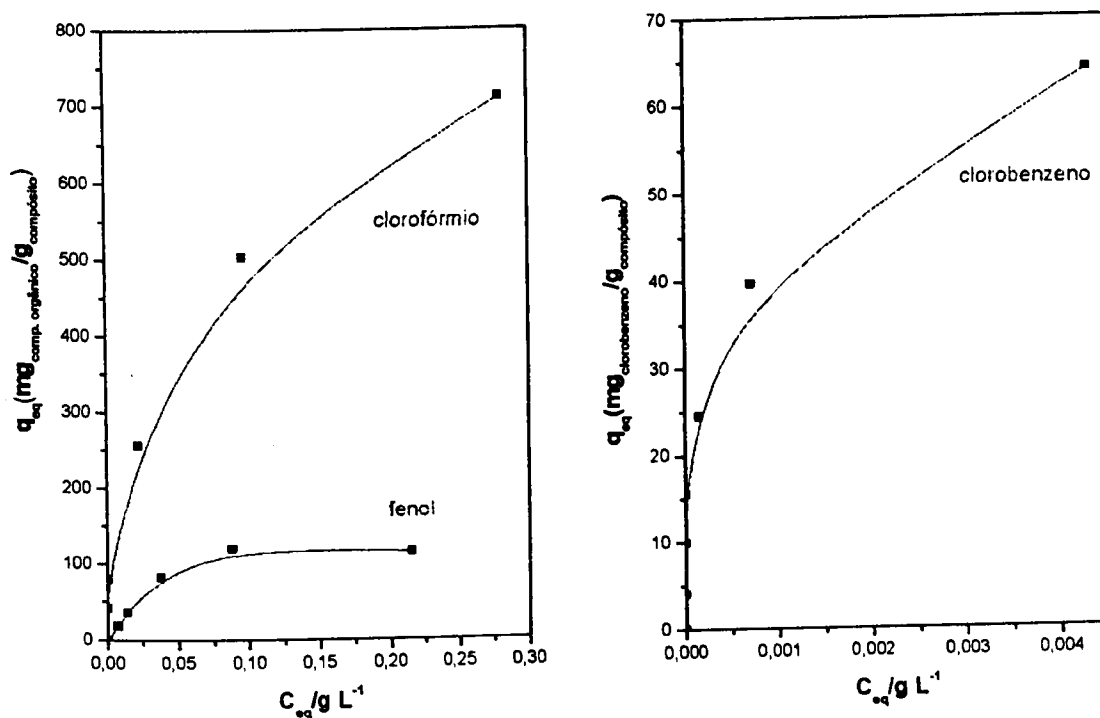
3.8a



3.8b

**Figura 3.8:** Isotermas de adsorção do corante Vermelho Drimarem nos compostos de carvão ativado/óxido de ferro (3.8a) e a curva de calibração para as soluções do corante (3.8b).

O composto carvão ativado/óxido de ferro (fercar 1:3) foi também testado para adsorção de clorofórmio, clorobenzeno e fenol. A Figura 3.9 mostra as isotermas de adsorção para estes compostos.



**Figura 3.9:** Isotermas de adsorção utilizando o composto fercar 1:3

As concentrações mostradas na Figura 3.9 foram determinadas utilizando a técnica MIMS [23]. Pelas isotermas obtidas pode-se observar que o composto fercar 1:3 apresenta uma adsorção para o clorofórmio próximo a 711 mg do composto por grama de composto com tendência a aumentar para maiores concentrações de clorofórmio. Pode-se observar, ainda, uma capacidade de adsorção bem menor no caso de fenol e clorobenzeno, com valores em torno de 120 e 65 mg do composto por grama do adsorvente, respectivamente.

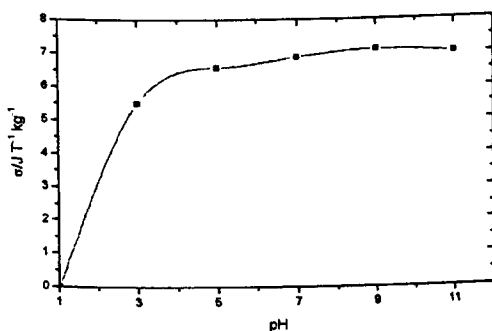
### 3.3 – ESTABILIDADE DO COMPÓSITO EM DIFERENTES pHs

O composto fercar1:3 foi exposto à soluções com diferentes valores de pHs (1, 3, 5, 7, 9 e 11) para avaliar a resistência do material em meios ácido, neutro e básico. Após 72 horas de exposição a essas condições, foram feitas medidas de magnetização e análise química no sólido resultante. Os resultados são mostrados na Tabela 3.5.

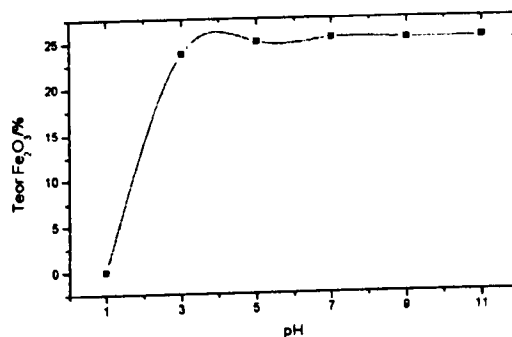
**Tabela 3.5:** Medidas de magnetização de saturação ( $\sigma$ ) e análise do teor de Fe no composto óxido de ferro/carvão ativado na razão 1:3 (fercar 1:3) submetido a diferentes pHs

<i>Amostra</i>	<i>pH</i>	$\sigma/J T^{-1} kg^{-1}$	$Fe_2O_3/\%$
1	1	0	0
2	3	5,50	23,7
3	5	6,57	25,0
4	7	6,87	25,3
5	9	7,10	25,2
6	11	7,00	25,3

Pode-se observar que em soluções muito ácidas (pH = 1) o composto é completamente destruído mostrando magnetização nula devido à dissolução do óxido de ferro. Em pH = 3 ocorre também uma diminuição de magnetização, sugerindo uma ligeira dissolução do óxido de ferro contido no composto. Por outro lado, para valores de pH acima de 5 o material permanece inalterado. A Figura 3.10 apresenta esses dados de forma mais clara.



3.10a



3.10b

**Figura 3.10:** Relação entre a magnetização de saturação (Figura 3.10a) e teor de ferro total (Figura 3.10b) para a amostra fercar1:3 exposta por 72 h a diferentes pHs.



### **3.4 – CONCLUSÕES – COMPÓSITOS CARVÃO ATIVADO/ÓXIDO DE FERRO COMO ADSORVENTES**

Nesta parte do trabalho, foi sintetizado de maneira simples e rápida, compósitos magnéticos de carvão ativado com óxido de ferro. Os resultados de caracterização por medidas de magnetização, DRX, medidas Mössbauer e TG sugerem que a fase de óxido de ferro formada foi principalmente a maghemita, com pequenas quantidades de goethita. Experimentos de redução controlada com  $H_2$ , mostraram que as fases de óxido de ferro presentes podem ser reduzidas seletivamente para formar magnetita, que mostra maior magnetização, tornando os materiais mais facilmente separáveis do meio.

Observou-se pelos testes de adsorção que a presença de óxido de ferro formando os compósitos não prejudica significativamente a capacidade de adsorção dos materiais.

## 4 – PROCESSO DE ADSORÇÃO-DESTRUIÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS UTILIZANDO OS COMPÓSITOS CARVÃO/ÓXIDO DE FERRO NA PRESENÇA DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

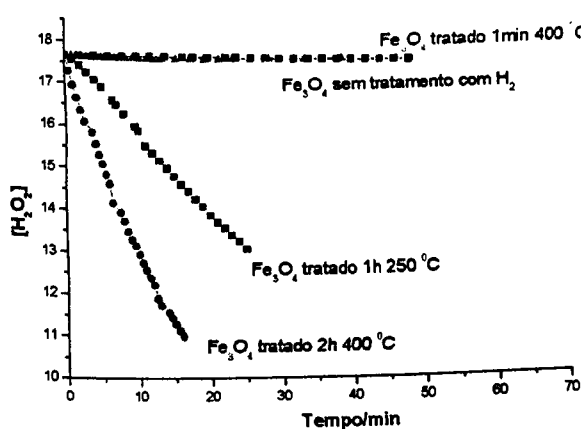
### RESUMO

O compósito carvão ativado/óxido de ferro foi utilizado em um processo combinado “adsorção-oxidação”, onde o contaminante orgânico é adsorvido no carvão e destruído pela oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promovida pelo óxido de ferro suportado. Para aumentar a atividade da oxidação por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o compósito foi tratado termicamente sob atmosfera de H<sub>2</sub> nas temperaturas de 300, 500, 700 e 800 °C e testado na destruição de contaminantes orgânicos. Os valores de magnetização, dados de DRX e espectroscopia Mössbauer mostraram que nas amostras tratadas a 300 e 500 °C com H<sub>2</sub> ocorre a formação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) em maior quantidade. A atividade na decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e degradação de corante têxtil desses materiais não é modificada significativamente com o tratamento, quando comparado com o compósito original carvão ativado/óxido de ferro 3:1 (fercar 1:3). Por outro lado, o tratamento com H<sub>2</sub> a 700 °C resultou em um grande aumento na atividade para a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e para a degradação do corante têxtil Vermelho Drimaren. O carvão ativado puro também foi tratado nas mesmas condições do compósito, caracterizado e testado nas mesmas reações. Os testes de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e degradação de corante sugerem que as fases de ferro presentes no compósito tem pequeno efeito na atividade, sendo que o carvão ativado puro apresenta elevada atividade. Esta elevada atividade foi atribuída a sítios redutores criados com o tratamento com H<sub>2</sub>.

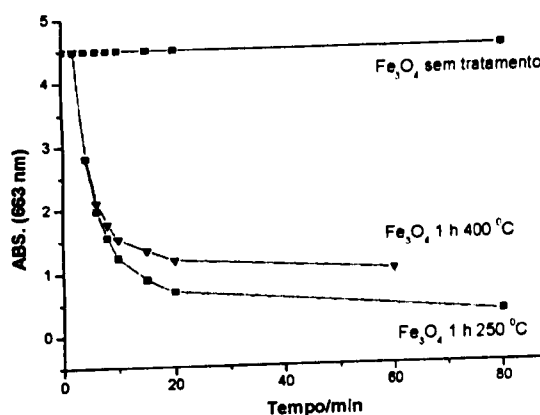
#### 4.1- RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de adsorção-destruição estudado neste capítulo o contaminante é primeiramente adsorvido e pré-concentrado na superfície do carvão ativado. O peróxido de hidrogênio presente no meio é então ativado, levando à oxidação do contaminante na superfície do carvão. Para ativar o  $H_2O_2$ , foi utilizado os compostos de ferro na superfície do carvão ativado.

Em trabalhos preliminares [24], testes com a magnetita,  $Fe_3O_4$ , após tratamento com  $H_2$  em diversas temperaturas, mostraram que esse óxido apresentava considerável aumento na degradação de corantes têxteis reativos através de oxidação via um sistema Fenton heterogêneo. A Figura 4.1 mostra o aumento na decomposição de  $H_2O_2$  e na degradação do corante azul de metileno após o tratamento com  $H_2$  a 250 ou 400 °C [24]. A caracterização desse óxido de ferro tratado termicamente mostrou a presença de Fe metálico, formando o composto  $Fe_3O_4/Fe^0$ . A partir de então, surgiu a idéia de tratar termicamente os compósitos carvão ativado/óxido de ferro utilizados no capítulo anterior, visando utilizar a capacidade de adsorção do carvão ativado aliada às propriedades apresentadas pela presença de Fe metálico. Deste modo, o compósito fercar foi tratado a 300, 500, 700 e 800 °C sob fluxo de  $H_2$ .



(a)



(b)

**Figura 4.1:** Perfil de decomposição de  $H_2O_2$  (a) e degradação do corante azul de metileno (b) pelo óxido de ferro,  $Fe_3O_4$ , após tratamento com  $H_2$  [24].

### Caracterização do Compósito Tratado sob Fluxo de $H_2$

Esta parte do trabalho foi realizada com o compósito fercar 1:3, que foi descrito na seção anterior.

### Difratometria de raios-X

A Figura 4.2 mostra a análise DRX do compósito fercar 1:3 tratado a 500, 700 e 800 °C com  $H_2$  e comparadas à amostra sem tratamento.

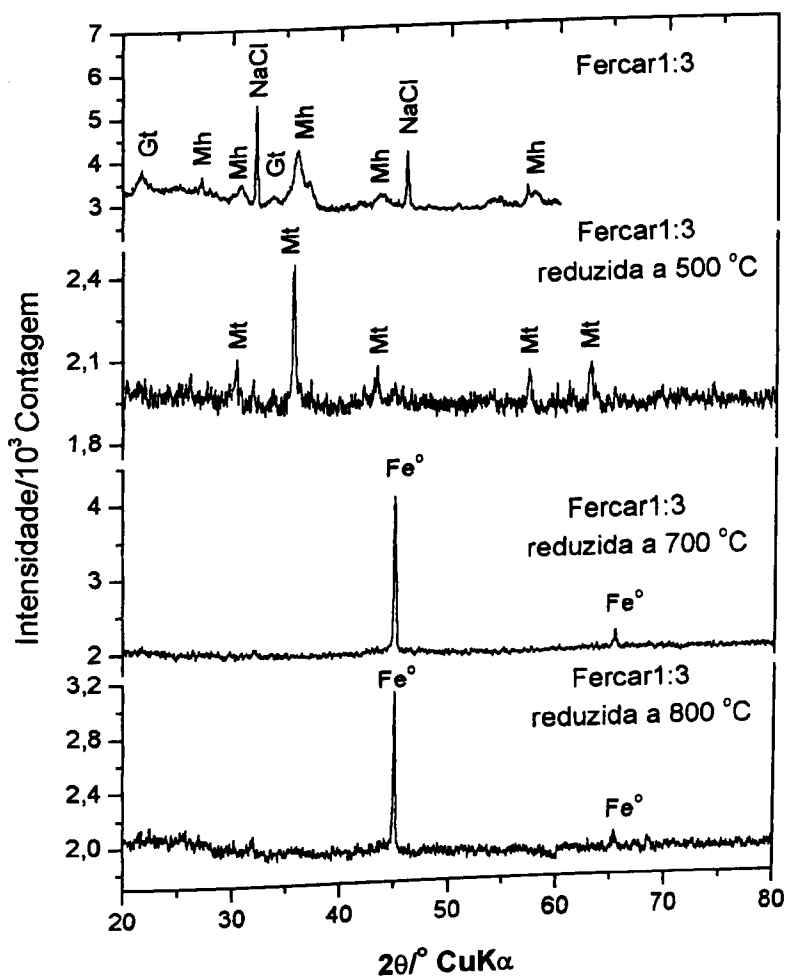


Figura 4.2: DRX das amostras antes e após tratamento com  $H_2$  (Gt=goethita, Mt=magnetita, Mh=maghemita e  $Fe^{\circ}$ =Fe metálico)

A Figura 4.2 mostra os DRX para os compósitos contendo ferro e carvão ativado antes e após o tratamento térmico com  $H_2$  nas temperaturas de 300, 500, 700 e 800 °C.

Os difratogramas de raios-X sugerem que o compósito formado inicialmente é uma mistura de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), com pequena quantidade de goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Observa-se na Figura 4.2, que após a redução a 500°C com  $H_2$ , a fase formada predominantemente é a magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Eq. 4.1):



As análises de DRX dos compósitos reduzidos a 700 ou 800°C sugerem a formação de basicamente ferro metálico,  $\text{Fe}^0$  (Eq. 4.2).



Estes resultados estão de acordo com as medidas de magnetização que aumentam de 7 para 8, 11 e 25  $\text{J T}^{-1} \text{kg}^{-1}$  após o tratamento com  $H_2$  a 300, 500 e 700°C, respectivamente. É interessante observar que a amostra reduzida a 800 °C mostra uma diminuição significativa na magnetização para 17  $\text{J T}^{-1} \text{kg}^{-1}$ .

### *Espectroscopia Mössbauer*

A Figura 4.3 mostra os espectros Mössbauer dos compósitos fercar 1:3 tratado a 300, 500, 700 e 800 °C com  $H_2$  e do compósito sem tratamento.

Uma análise qualitativa dos espectros Mössbauer das amostras tratadas a 300 e 500 °C, mostra a presença dos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) indicando a formação da fase magnetita com o processo de redução com  $H_2$ .

Por outro lado, o compósito tratado a 700 e 800 °C apresentou uma redução total das espécies de ferro presentes para  $\text{Fe}^0$  metálico, como mostram os espectros da Figura 4.3. A Tabela 4.1 apresenta os valores de campo hiperfino ( $B_{\text{hf}}$ ) e área relativa dos sítios, obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer para os compósitos reduzidos a 700 e 800 °C. O valor de  $B_{\text{hf}}$  de 33 T é típico de  $\text{Fe}^0$  metálico. A área do sítio referente ao  $\text{Fe}^0$  metálico na amostra tratada a 800 °C sofre um ligeiro decréscimo quando comparada com a amostra tratada a 700

°C, indicando uma diminuição da quantidade de Fe metálico no compósito reduzido a 800 °C, como sugerido pela diminuição do valor de magnetização. A Tabela 4.1 mostra ainda o aumento nos valores de magnetização ( $\sigma$ ) para os compósitos. A diminuição da magnetização da amostra tratada a 800 °C pode está relacionada à formação de carbeto de ferro, também indicada pelo duplete central presente no espectro Mössbauer dessa amostra.

Tabela 4.1: Valores de magnetização ( $\sigma$ ) e dados Mössbauer para os compósitos reduzidos

Amostra	$\sigma/JT^{-1}kg^{-1}$	$B_H/Tesla$	AR/%
Fercar 1:3 s/ redução	6,6	-	-
Fercar 1:3 300 °C/H <sub>2</sub>	8,0	-	-
Fercar 1:3 500 °C/H <sub>2</sub>	11	-	-
Fercar 1:3 700 °C/H <sub>2</sub>	25	33	98 (Fe <sup>0</sup> )
Fercar 1:3 800 °C/H <sub>2</sub>	17	33	87 (Fe <sup>0</sup> )

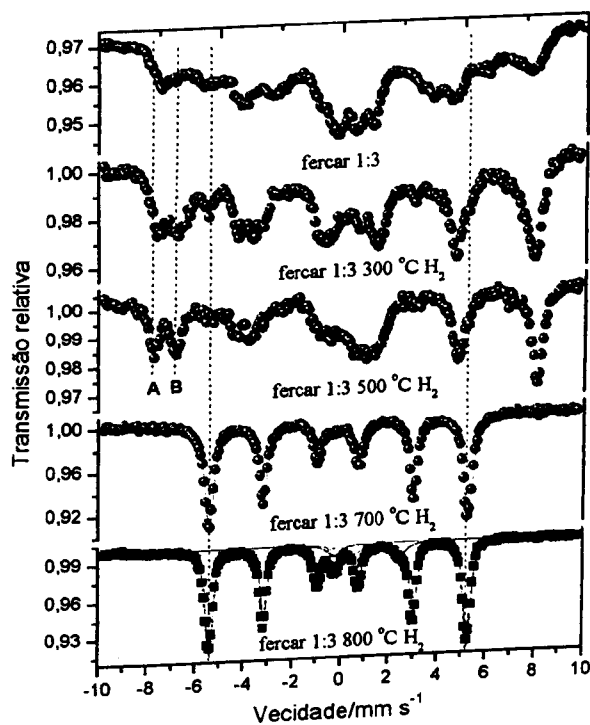
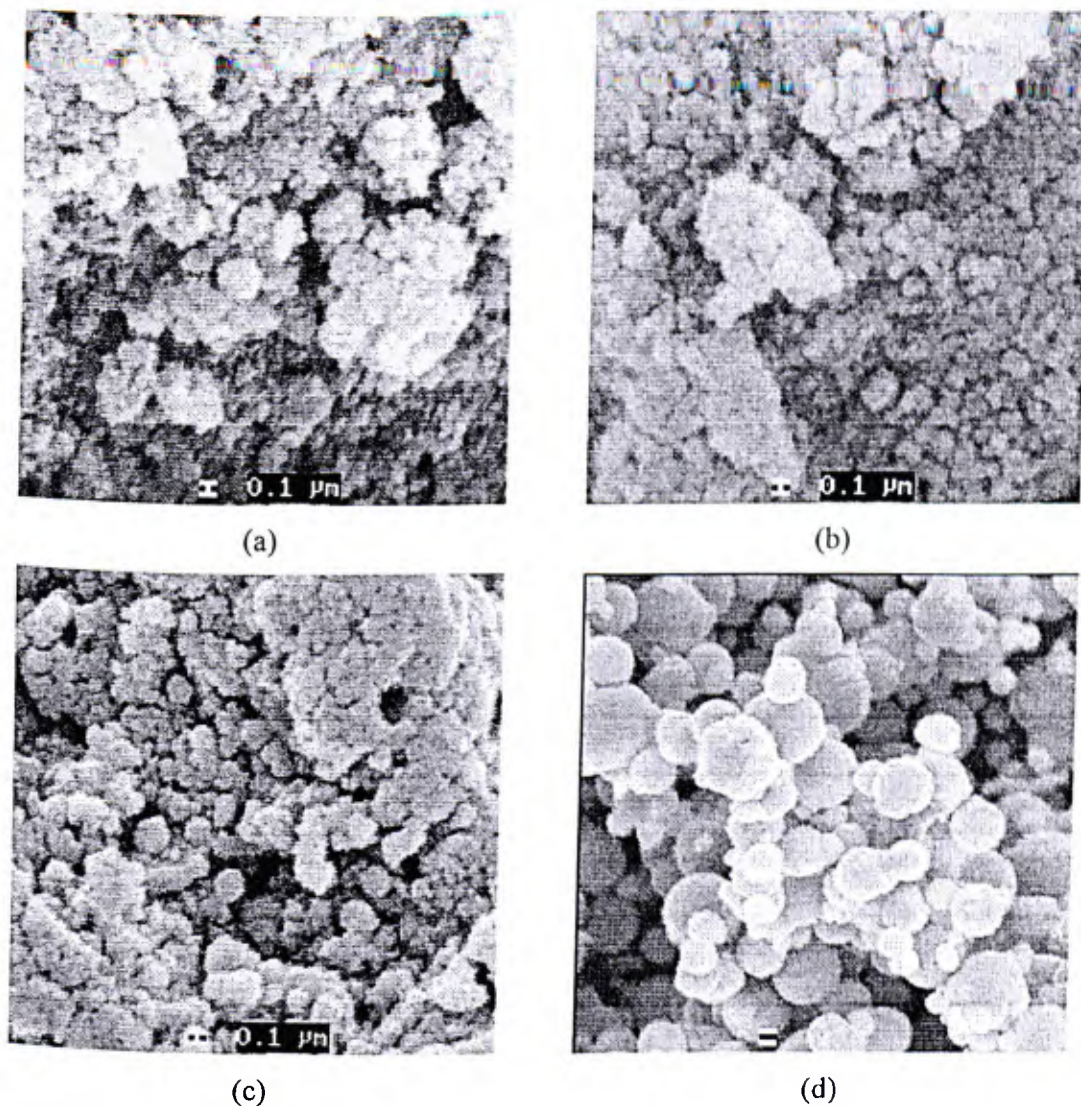


Figura 4.3: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras antes e após o tratamento com H<sub>2</sub> por 1 hora.

*Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A Figura 4.4 mostra as micrografias para os compósitos após o tratamento com  $H_2$ .



**Figura 4.4:** Micrografias dos compósitos reduzidos com  $H_2$  a 300 °C (a), 500 °C (b), 700 °C (c), e Fe metálico padrão (d).

As micrografias da Figura 4.4 apresentam as morfologias dos materiais tratados com  $H_2$  em diferentes temperaturas.

As Figuras 4a e 4b que foram tratadas a 300 e 500 °C apresentam aparência esponjosa, não sendo possível diferenciar as fases carvão ativado e óxido de ferro [25]. Com o aumento

da temperatura (700 e 800 °C) de tratamento com H<sub>2</sub>, ocorre a formação de Fe metálico como mostrado nos difratogramas de raios-X e espectroscopia Mössbauer. No entanto, também não é possível diferenciar essas fases por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4d apresenta a micrografia de uma amostra padrão de Fe metálico.

#### *Propriedades texturais*

A Tabela 4.2 e a Figura 4.5 apresentam os dados texturais e as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o carvão ativado puro, o compósito sem tratamento e tratado com H<sub>2</sub> a 700 °C.

**Tabela 4.2:** Dados texturais dos compósitos de carvão ativado

<i>Amostra</i>	<i>Área BET/ m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></i>	<i>Área<sub>microp</sub>/ m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></i>	<i>Vol<sub>microp</sub>/ cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></i>
<b>Carvão ativado puro</b>	933	629	0,26
<b>Fercar 1:3</b>	658	407	0,18
<b>Fercar 1:3 700 °C/H<sub>2</sub></b>	712	475	0,19

Observa-se que a presença do óxido de ferro (30% em massa) causa uma redução na área superficial e no volume de poros do compósito comparado ao carvão ativado puro e também do material tratado com H<sub>2</sub> a 700°C. De acordo com as isotermas mostradas na Figura 4.5, os materiais apresentam elevada adsorção a baixas pressões de nitrogênio com comportamento típico de materiais microporosos, podendo desta forma serem classificadas como do tipo I, segundo BDDT [22].



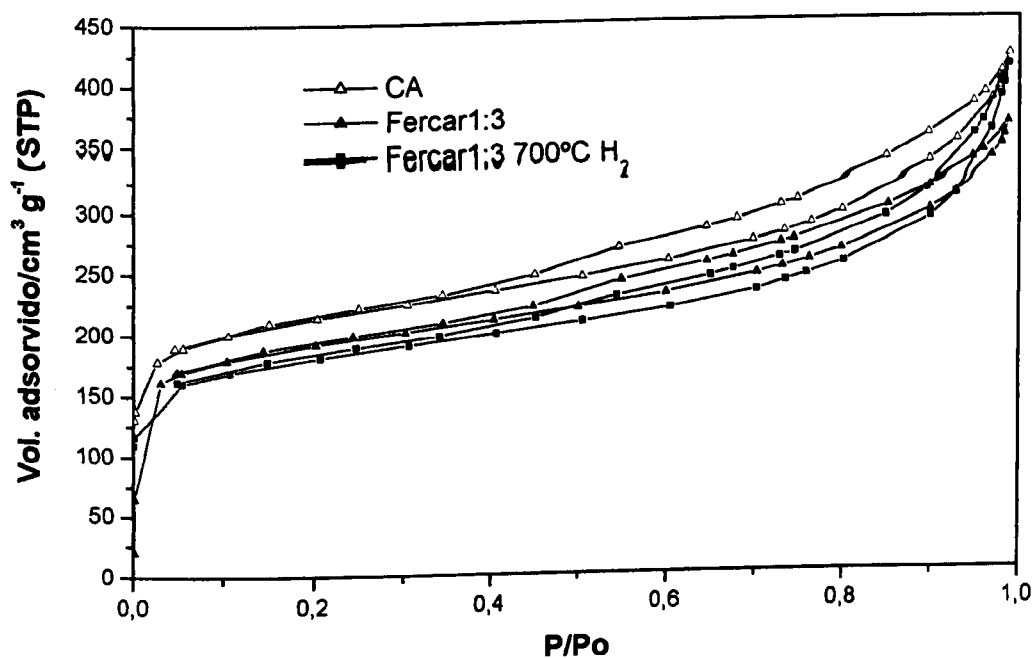


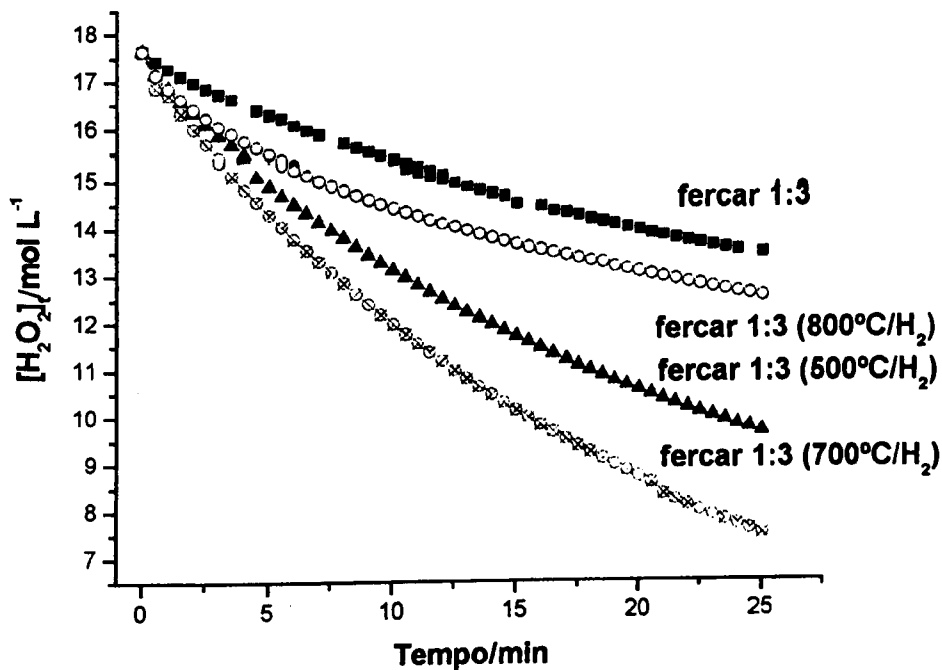
Figura 4.5: Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para os compósitos.

#### 4.2- DECOMPOSIÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PELO COMPÓSITO TRATADO COM H<sub>2</sub>.

Inicialmente foi investigada a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 4.3) pelo compósito fercar 1:3 tratado com H<sub>2</sub>. Os resultados são mostrados na Figura 4.6.

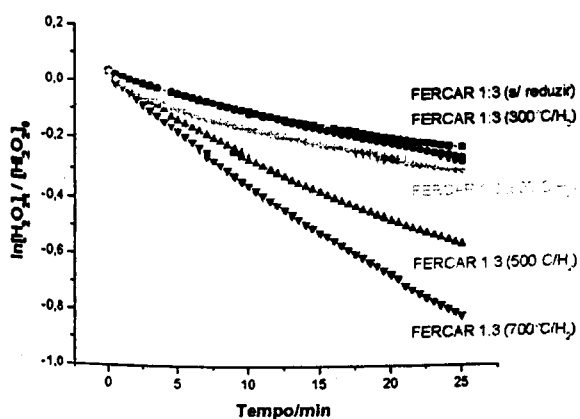


(Equação 4.3)

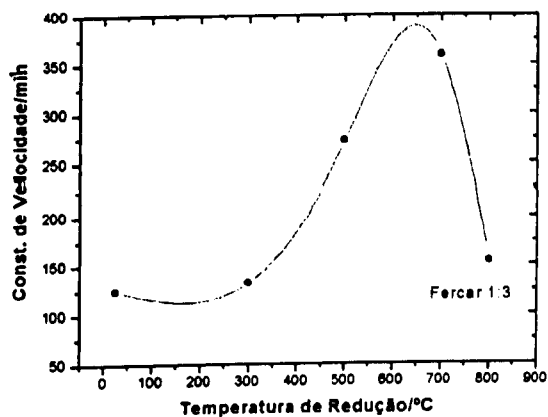


**Figura 4.6:** Decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença do composto tratado com  $\text{H}_2$  em diversas temperaturas.

Pode-se observar que o tratamento do composto fercar 1:3 com  $\text{H}_2$  favorece fortemente a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo que o material tratado a 700 °C apresenta maior atividade de decomposição. A análise cinética (Figura 4.7a) sugere que a decomposição tem uma dependência em 1ª ordem com relação à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , apresentando constantes de velocidade de 0,0154; 0,0272; 0,0359 e 0,0154  $\text{min}^{-1}$  para o composto fercar 1:3 e este tratado a 500, 700 e 800 °C, respectivamente. A Figura 4.7b mostra que constante de velocidade de decomposição aumenta com os tratamentos térmicos até 700 °C, com forte decréscimo em 800 °C.



(a)



(b)

**Figura 4.7:** Cinética de primeira ordem para a decomposição de  $H_2O_2$  (a) e constante de velocidade para os materiais tratados a diferentes temperaturas (b).

O compósito tratado a temperatura mais elevada (800 °C) mostra uma diminuição da atividade, o que pode estar relacionado à formação de uma outra fase de ferro, possivelmente um carbeto de ferro.

Foi investigado também a oxidação do corante têxtil reativo Vermelho Drimarem em presença de água oxigenada (Figura 4.8).

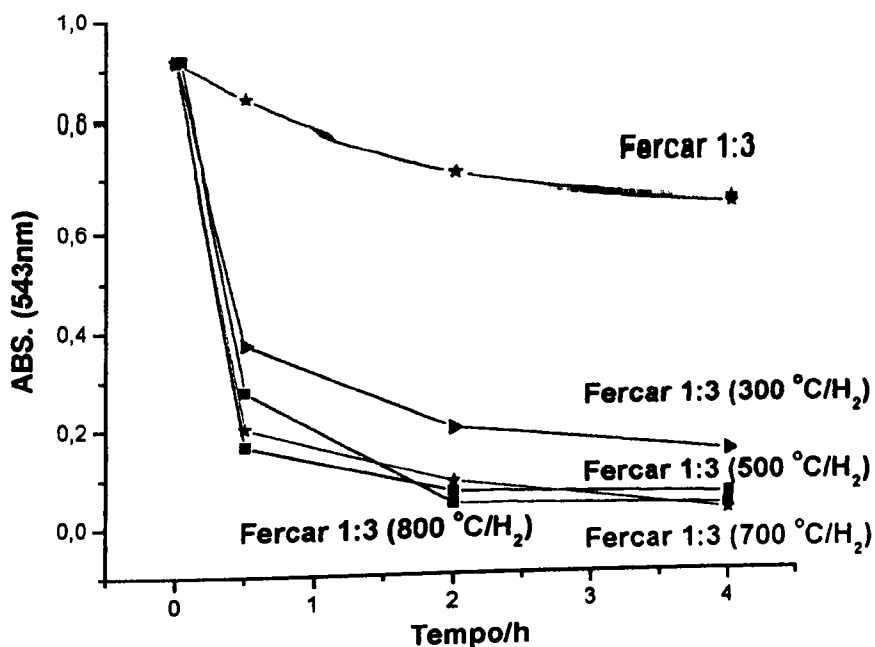
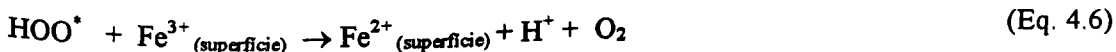
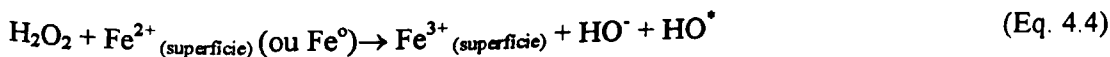
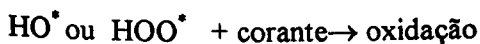


Figura 4.8: Degradação de Vermelho Drimarem, em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pelo composto fercar 1:3 tratado com H<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos mostram que atividade para oxidação do corante depende fortemente da temperatura de redução, aumentando na ordem  $s/trat < 300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{H}_2 < 500\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{H}_2 \approx 700\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{H}_2 \approx 800\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{H}_2$ . De maneira geral, estes resultados sugerem que ambas as reações, decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e oxidação do corante, parecem depender da fase de ferro presente no composto. As fases Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sup>0</sup> parecem favorecer as reações. Estudos preliminares sugerem que a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a oxidação do corante, são processos competitivos e ocorrem *via* o radical HO\* ou HOO\* formados através de um processo tipo Fenton durante a reação (Equações 4.4 - 4.7):

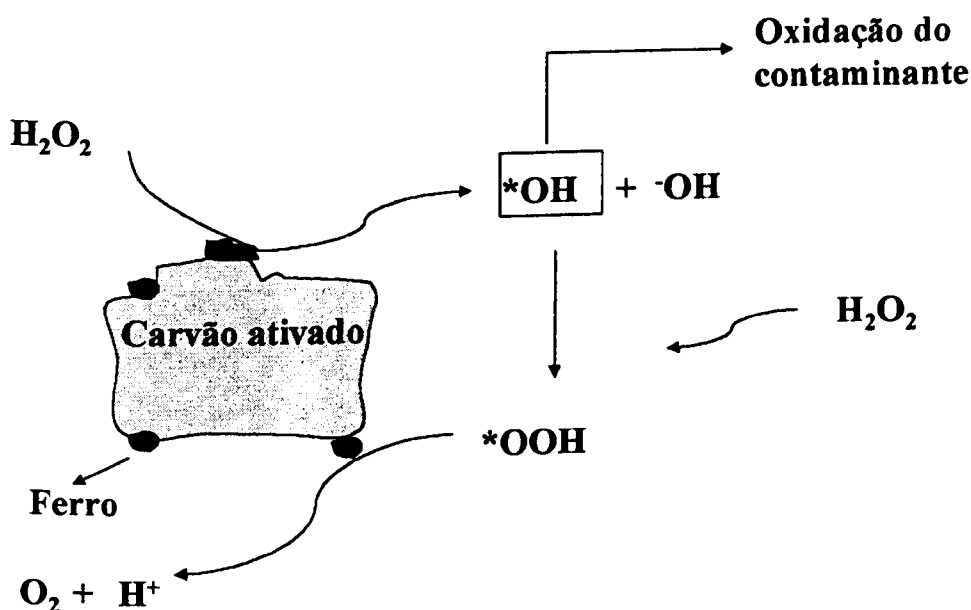




(Eq. 4.7)

A oxidação do corante em meio aquoso (Eq. 4.7) deve ocorrer *via* os radicais formados  $\text{HO}^*$  e  $\text{HOO}^*$  (Eq. 4.4 e Eq. 4.5). É importante considerar também a contribuição do carvão ativado puro na: (i) na ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  que levaria também a geração de radicais e (ii) na adsorção do corante.

Um esquema para as reações de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de oxidação do corante é apresentado na Figura 4.9. Nesse esquema, reações competitivas ocorrem a partir do intermediário comum  $^*\text{OH}$  que leva a: (i) degradação do composto orgânico pelo radical ou (ii) reação de  $^*\text{OH}$  com outra molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  formando  $\text{O}_2$ .



**Figura 4.9:** Esquema do mecanismo de decomposição de água oxigenada na superfície do compósito.

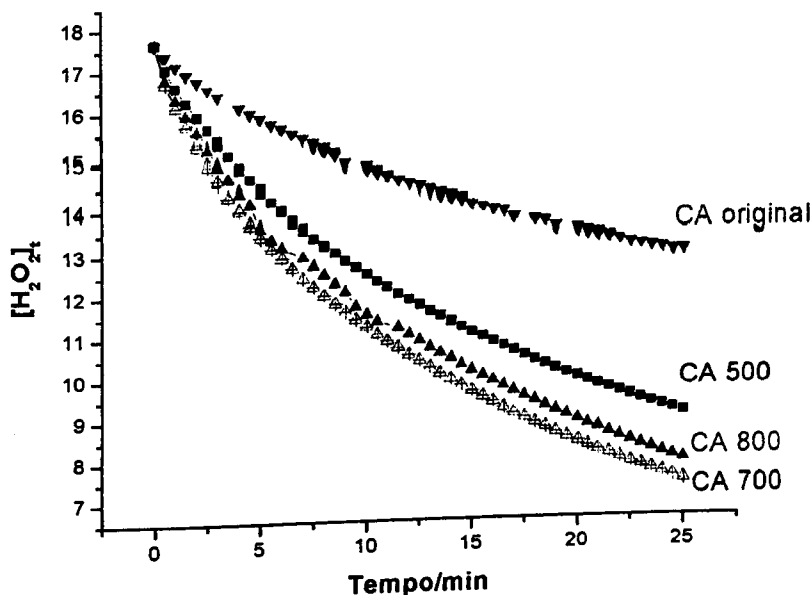
É importante chamar a atenção que o processo de degradação do contaminante pode ocorrer por dois caminhos, de acordo com o esquema da Figura 4.9. No primeiro caminho, o radical  $^*\text{OH}$  oxida o contaminante na solução, enquanto que no segundo caso, o radical degradaria o contaminante adsorvido na superfície do carvão.

### 4.3 – CARVÃO ATIVADO PURO: SUA INFLUÊNCIA NA ATIVIDADE DO COMPÓSITO

Na tentativa de se entender a influência de cada uma das partes do compósito, ou seja, carvão ativado puro e das fases de ferro, formadas com o tratamento térmico sob fluxo de  $H_2$ , o carvão ativado original (sem ferro) foi também tratado termicamente com  $H_2$  nas mesmas temperaturas de tratamento do compósito, ou seja, 300 (CA 300), 500 (CA 500), 700 (CA 700) e 800 °C (CA 800). Estão descritos a seguir os resultados para a decomposição de  $H_2O_2$  e degradação do corante Vermelho Drimarem, bem como a caracterização dos materiais.

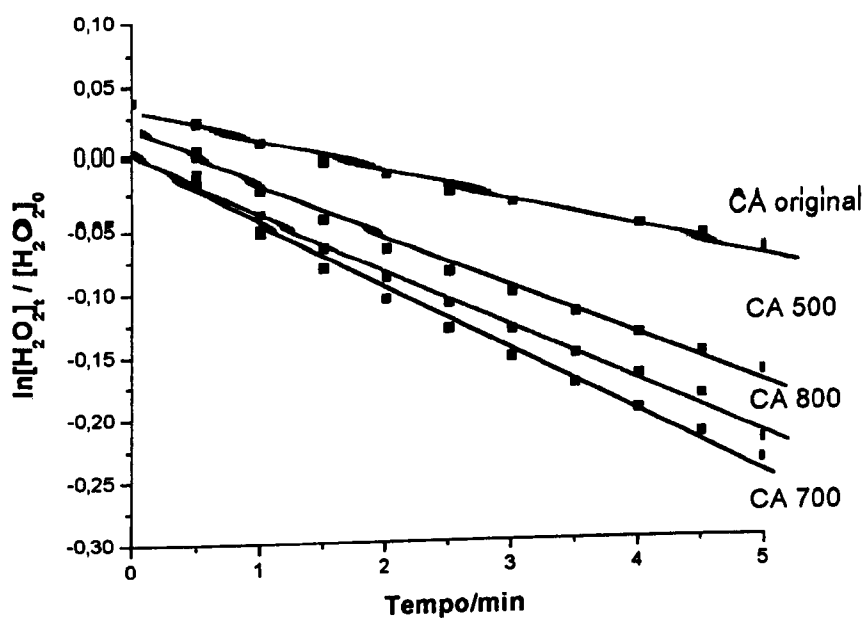
#### Decomposição de $H_2O_2$

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi investigada na presença de carvão ativado tratado em diferentes temperaturas com  $H_2$ . Os resultados são mostrados na Figura 4.10.

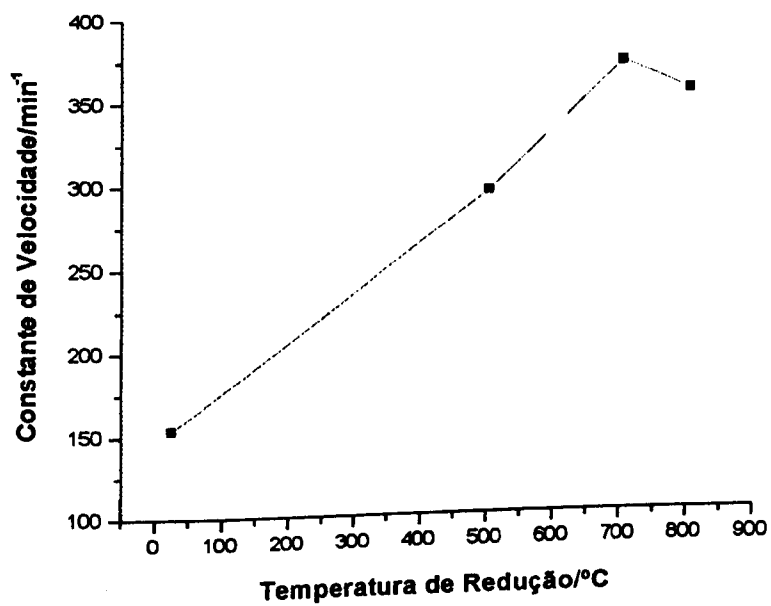


**Figura 4.10:** Decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de carvão ativado tratado com  $H_2$  em diferentes temperaturas.

Pode-se observar que, quando o carvão ativado é tratado com  $H_2$ , a decomposição de  $H_2O_2$  é fortemente favorecida. A análise cinética sugere que a decomposição mostra uma dependência de 1ª ordem (Figura 4.11) com a concentração de  $H_2O_2$ , com constantes de velocidade de 0,0154; 0,0294; 0,0370 e 0,0353  $\text{min}^{-1}$  para o carvão ativado sem tratamento e após tratamento com  $H_2$  a 500, 700 e 800 °C, respectivamente. Pode ser observado na Figura 4.12 que a decomposição em função da constante de velocidade aumenta quase que linearmente até 700 °C, mas decresce com o tratamento a 800 °C.



**Figura 4.11:** Cinética de primeira ordem da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença do carvão ativado tratado com  $\text{H}_2$  em diferentes temperaturas.



**Figura 4.12:** Velocidade de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função do carvão ativado tratado com  $\text{H}_2$  em diferentes temperaturas.



A decomposição foi também estudada na presença de diferentes compostos orgânicos, tais como, fenol, hidroquinona e corante têxtil Vermelho Drimarem diluído (Figura 4.13).

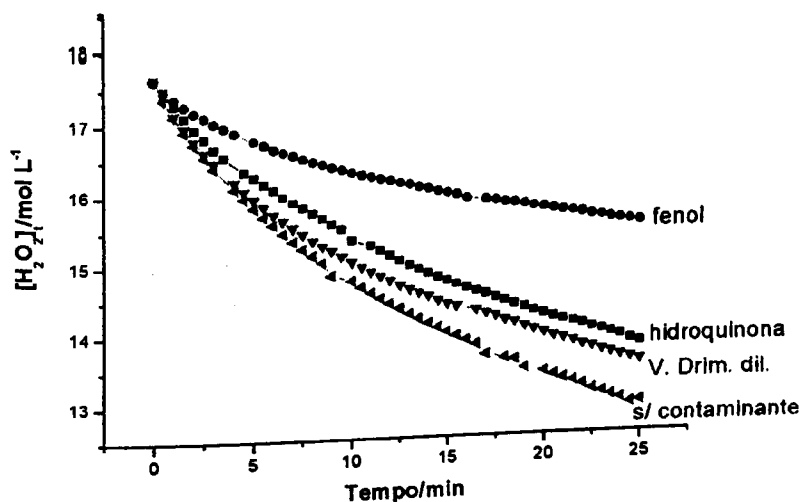
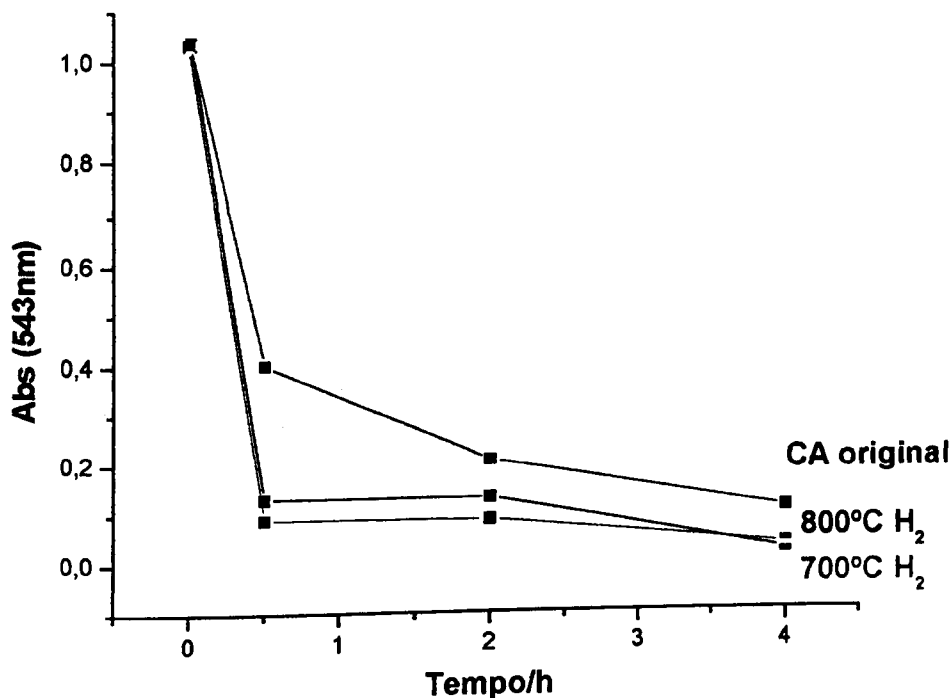


Figura 4.13: Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de fenol, hidroquinona e corante têxtil Vermelho Drimarem na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

Pode-se observar que a decomposição é fortemente inibida especialmente em presença de fenol, seguido pela hidroquinona e o corante Vermelho Drimarem. Este resultado sugere a participação de radicais livres na reação que são formados como intermediários na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mas na presença de outros compostos orgânicos, tais como, o fenol e a hidroquinona são consumidos inibindo a reação de decomposição do peróxido.

#### Oxidação do corante têxtil Vermelho Drimarem

Foi estudada a oxidação do corante têxtil Vermelho Drimarem por  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de carvão ativado tratado com  $\text{H}_2$ . Os resultados para a degradação e para a adsorção (ausência de peróxido de hidrogênio) do corante são mostrados na Figura 4.14.



**Figura 4.14:** Degradação e adsorção de Vermelho Drimarem pelo carvão original, tratado a 700 e 800 °C com H<sub>2</sub>.

A Figura 4.14 mostra que a degradação do corante Vermelho Drimarem em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é acelerada após o carvão ser tratado com H<sub>2</sub> a 700 e 800 °C. Os materiais CA 700 e CA 800 degradam praticamente todo o corante após 30 min de reação, ao passo que, o carvão sem o tratamento com H<sub>2</sub> apresenta efeito semelhante somente após 4 h de reação.

### **Caracterização do carvão ativado puro tratado termicamente**

#### *Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>*

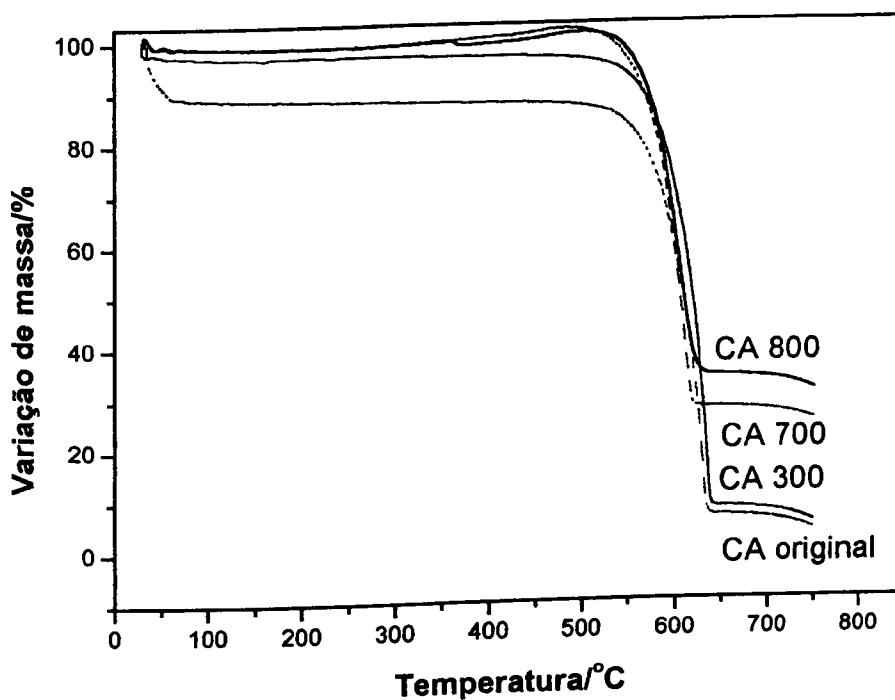
A área específica BET, volume e área de microporos dos materiais são listados na Tabela 4.3. Pode-se observar que o tratamento térmico com H<sub>2</sub> altera as propriedades texturais do carvão ativado, levando a uma diminuição de área específica BET dos materiais.

**Tabela 4.3:** Área específica BET, volume e área de microporos e do carvão original e tratado com H<sub>2</sub> a 300, 700 e 800 °C.

<i>Amostras</i>	<i>Área BET/ m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></i>	<i>Área<sub>microp.</sub>/ m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></i>	<i>Vol<sub>microp.</sub>/ cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></i>
CA Original	933	629	0,26
CA 300	820	517	0,21
CA 700	828	546	0,22
CA 800	811	520	0,21

### *Termogravimetria e DRX*

As curvas termogravimétricas feitas em ar são mostradas na Figura 4.15.



**Figura 4.15:** Análise Termogravimétrica em ar do carvão ativado original e tratado com H<sub>2</sub> a 300, 700 e 800 °C.

Pode-se observar para o carvão original, que a perda de massa ocorrida até 550 °C não é significativa. Após 630 °C, uma perda de massa de 95 % é observada referente à oxidação total do carvão pelo oxigênio do ar. O carvão tratado a 300 °C apresentou resultado semelhante. Por outro lado, dois fatos importantes podem ser observados com os materiais tratados a 700 e 800 °C: (i) tem-se um ganho de massa de 3,2 e 2,2 %, respectivamente, em aproximadamente 360 °C e (ii) a perda de massa após 630 °C, devido à oxidação total decresce fortemente para 76 e 70 %. O ganho de massa a partir de 360 °C está relacionado à incorporação de O<sub>2</sub> através de processos de quimissorção. Esta quimissorção de O<sub>2</sub> ocorre provavelmente devido a sítios redutores formados na superfície do carvão ativado no processo de tratamento com H<sub>2</sub>. A Equação 4.8 ilustra o processo de quimissorção de O<sub>2</sub>.



A maior perda de massa sugere que o tratamento com H<sub>2</sub> resulta em um carvão mais estável termicamente. Isto provavelmente está relacionado à organização da estrutura do carvão, produzindo uma estrutura pré-grafitizada [26,27] altamente estável à oxidação em altas temperaturas. A formação deste fase mais ordenada pode ser observada pela análise de difratometria de raios-X (Figura 4.17), que mostra o aparecimento de picos em 2θ=44 e 45°.

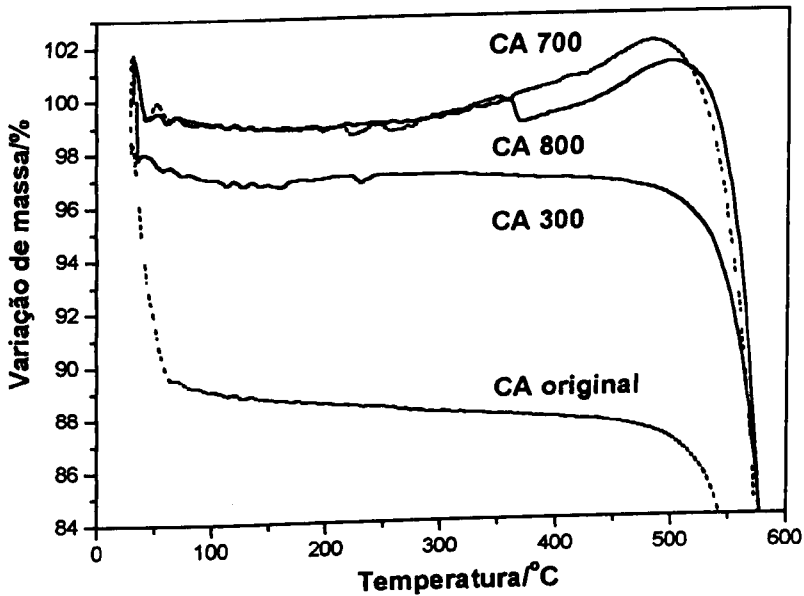
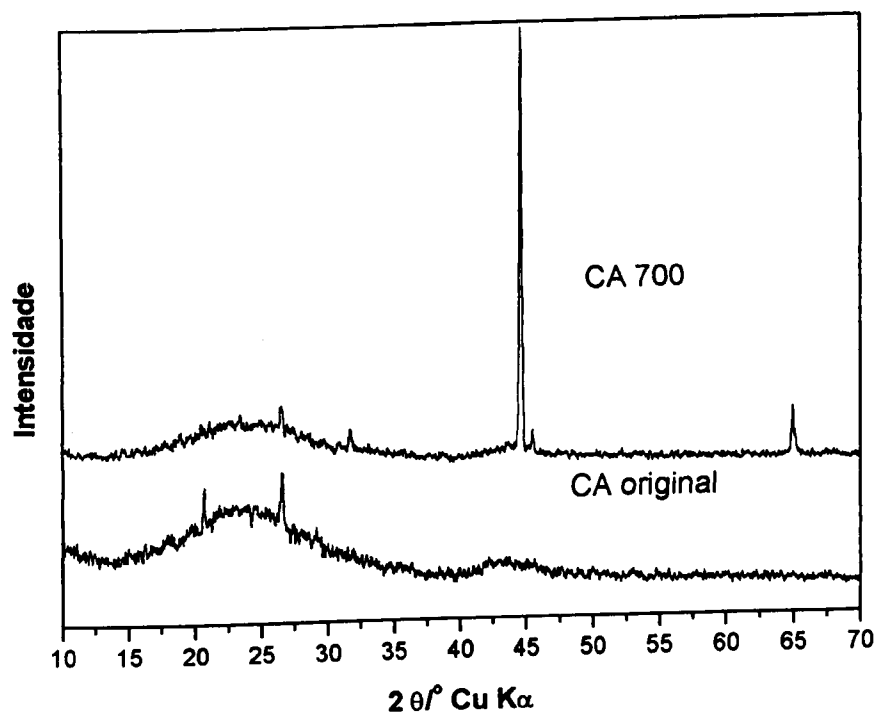


Figura 4.16: Variação de massa dos carvões tratados com H<sub>2</sub> (detalhe da Figura 4.15).

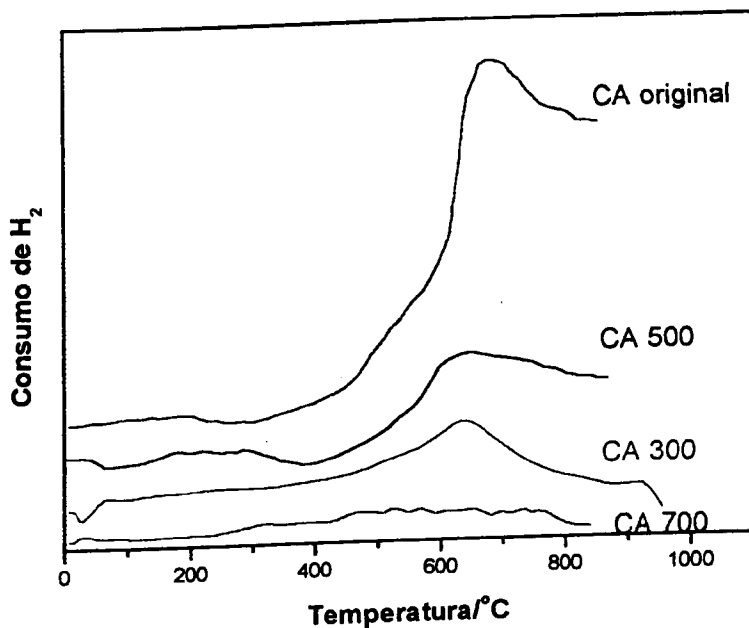


**Figura 4.17:** DRX do carvão ativado original e tratado com H<sub>2</sub> a 700 °C.

As análises de EPR de todos os carvões estudados neste trabalho não mostraram nenhum sinal significativo, sugerindo a ausência de elétrons desemparelhados na estrutura do carvão.

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

Os perfis de redução do carvão ativado são mostrados nas análises RTP da Figura 4.18.



**Figura 4.18:** Perfis de redução TPR para os diversos carvões

A Figura 4.18 mostra que o carvão original apresenta um pico de consumo de  $H_2$  centrado em  $628\text{ }^\circ\text{C}$ , sugerindo uma hidrogenação do carvão ativado. Este pico é também observado nos carvões que foram pré-tratados com  $H_2$  a  $300$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , porém com menor intensidade. Os materiais CA  $700$  ou CA  $800\text{ }^\circ\text{C}$  não apresentam esta banda de redução uma vez que foram pré-tratados com  $H_2$  a altas temperaturas.

#### *Iodometria: quantificação dos sítios redutores*

Para quantificar os sítios redutores gerados na superfície do carvão após tratamento com  $H_2$  foi usado titulação iodométrica [28]. Os sítios redutores reagem com iodo ( $I_2$ ) de acordo com a equação:



O efeito do tratamento com  $H_2$  na concentração destes sítios redutores é mostrado na Figura 4.19.

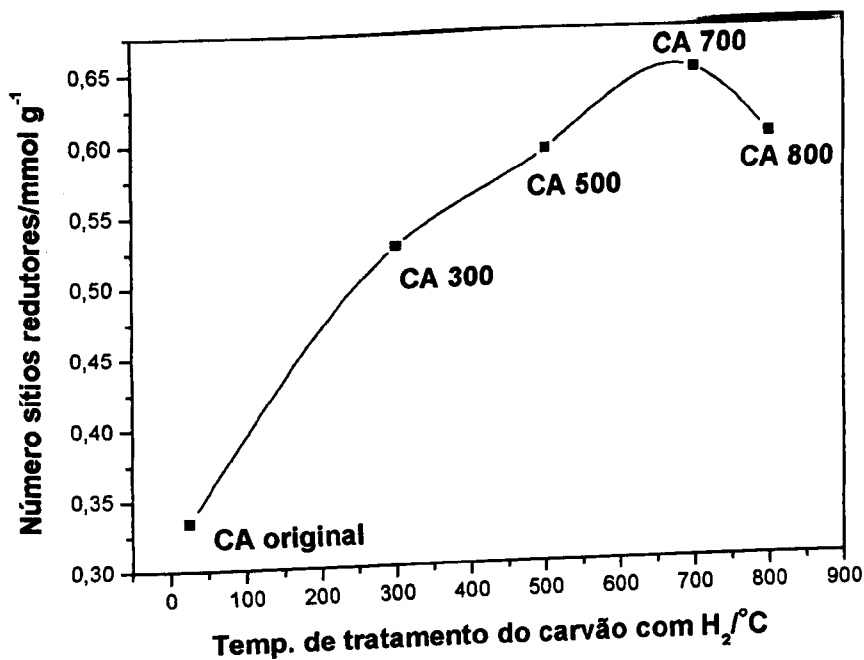


Figura 4.19: Determinação do número de sítios redutores obtidos por iodometria.

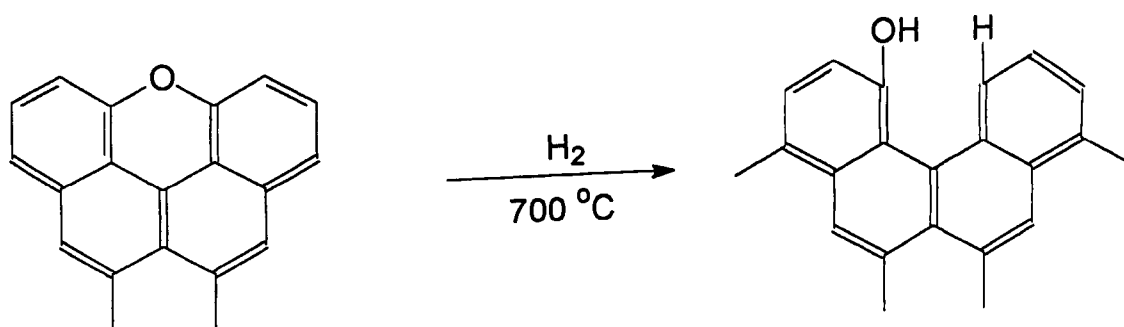
Pode-se observar na Figura 4.19 que a concentração de sítios redutores aumenta quando o carvão é tratado com  $H_2$  a altas temperaturas. As concentrações dos sítios redutores determinados por iodometria são aproximadamente 0,33; 0,53; 0,59; 0,65 e 0,60 mmol sítios redutores/g de carvão ativado original e tratado a 300, 500, 700 e 800 °C, respectivamente.

#### *Natureza dos sítios redutores*

Alguns trabalhos na literatura mostram que o carvão ativado apresenta em sua superfície sítios redox que podem ser gerados devido ao material de partida ou pelo tratamento químico do carvão ativado [28], especialmente pela oxidação da superfície pelo tratamento com agentes oxidantes. Alguns dos grupos formados pela oxidação do carvão ativado são COOH (carboxílico),  $\text{OH}$  (fenólico),  $\text{-COO-}$  (lactona),  $\text{C=O}$  (cetona) e  $\text{-O-}$  (éteres) [29]. A literatura mostra também que grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas

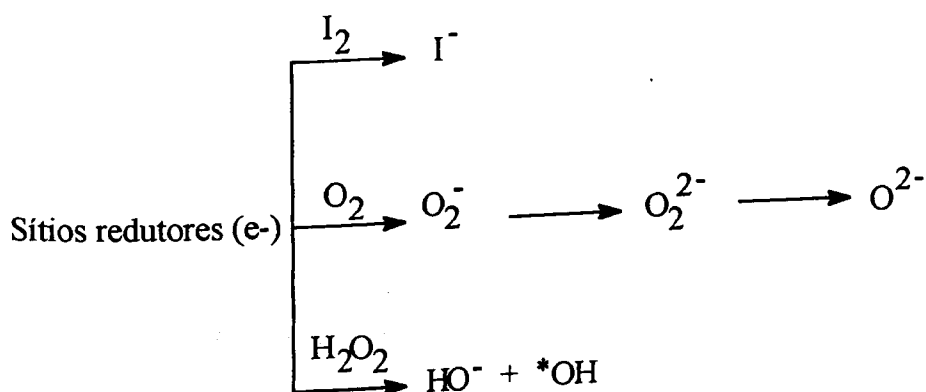
possuem baixa estabilidade térmica e em temperaturas inferiores a 600 °C sofre decomposição.

Neste trabalho, especula-se que grupos do tipo éter e cetona podem estar envolvidos na geração dos sítios redutores, pois esses grupos além de serem estáveis termicamente a temperaturas próximas a 700 °C podem reagir com  $H_2$  e serem reduzidos [29]. Um exemplo desse processo de redução é mostrado na Figura 4.20. Diversos trabalhos na literatura mostram que grupos similares, como por exemplo, o cromeno, são capazes de sofrer esse processo reversivelmente.



**Figura 4.20:** Esquema simplificado da formação de sítios redutores na superfície do carvão ativado.

Os sítios redutores formados pelo tratamento com  $H_2$  pode então promover diversos processos, como ilustrado no esquema abaixo:





#### 4.4- CONCLUSÕES: COMPÓSITO CARVÃO ATIVADO/FERRO E CARVÃO ATIVADO PURO

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho sugeriam inicialmente que o composto carvão ativado/ $\text{Fe}^0$  (fercar 1:3) após tratamento térmico com  $\text{H}_2$  tinha sua atividade de decomposição de peróxido de hidrogênio e oxidação do corante têxtil Vermelho Drimarem fortemente melhoradas. Uma possível explicação seria que a redução com  $\text{H}_2$  estaria formando as fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^0$  ou apenas  $\text{Fe}^0$  na superfície do carvão, que produziriam radicais  $^*\text{OH}$ , por transferência de elétrons para a  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com maior facilidade. No entanto, experimentos semelhantes utilizando apenas o carvão ativado tratado termicamente nas mesmas condições mostraram que todo o efeito observado se deve principalmente ao carvão ativado. Além disso, a presença de ferro ou óxido de ferro causa uma diminuição na atividade do carvão para a degradação de peróxido de hidrogênio (Figura 4.21) e também na oxidação do Vermelho Drimarem.

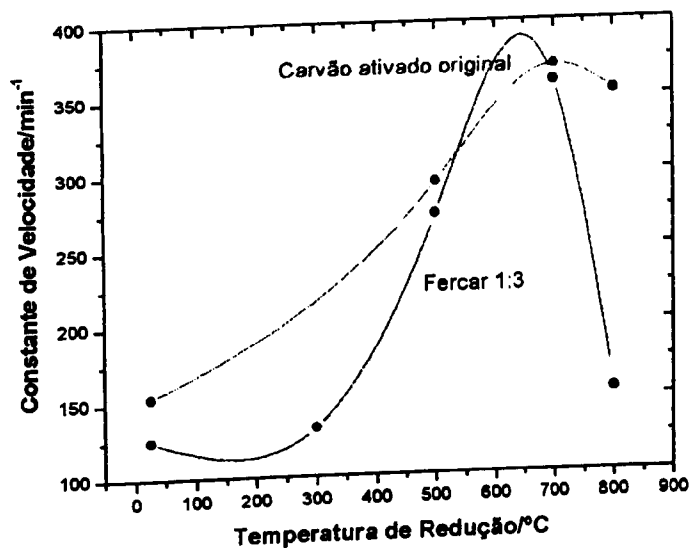
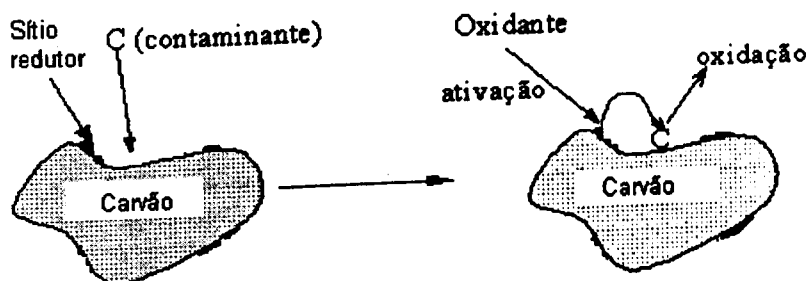


Figura 4.21: Constantes de velocidade de decomposição de peróxido  $\text{H}_2\text{O}_2$  do carvão ativado puro e do composto tratados com  $\text{H}_2$  em diferentes temperaturas.

No caso do carvão ativado puro tratado termicamente, o aumento na atividade não está, aparentemente, relacionado à mudança na estrutura física do carvão, como mostrado

pelas análises texturais desses materiais, mas provavelmente devido às modificações das propriedades químicas do carvão, com o surgimento de sítios redutores na superfície do carvão ativado. Deste modo, pode-se sugerir que dois processos diferentes podem ocorrer durante os experimentos com  $H_2O_2$ : (i) a oxidação do contaminante em solução e (ii) adsorção seguido de oxidação do contaminante pré-concentrado na superfície do carvão pelos sítios redutores, conforme ilustrado na Figura 4.22.



**Figura 4.22.** Oxidação do contaminante Vermelho Drimarem após sua adsorção pelo carvão ativado.

Para comprovar a existência dos sítios redutores, o carvão ativado puro tratado a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (CA 700) sofreu dois tratamentos distintos: (i) aquecimento até  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em presença de  $O_2$ . De acordo com a análise TG, nessa temperatura ocorre o ganho de massa referente à reação de  $O_2$  com os grupos redox da superfície. (ii) Tratamento da amostra CA700 com solução de  $I_2$  para também induzir a oxidação dos sítios redutores. As amostras, após esses tratamentos, foram testadas para a decomposição de  $H_2O_2$ , onde pôde-se observar que a atividade na decomposição do peróxido foi fortemente inibida, conforme mostra a Figura 4.23.

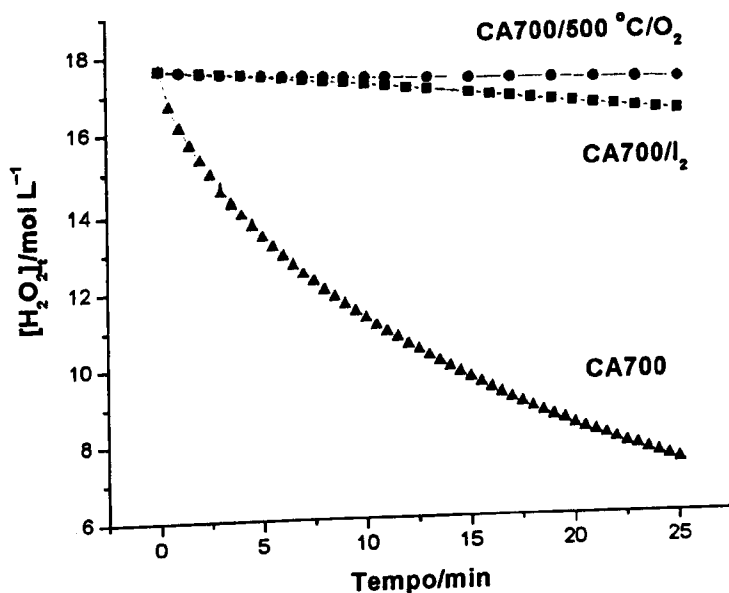


Figura 4.23: Decomposição de  $H_2O_2$  pela amostra CA700 tratada com  $I_2$  ou  $O_2/500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Finalmente, pode-se concluir que os compostos carvão ativado/óxido de ferro mostraram-se excelentes adsorventes de contaminantes, com a vantagem de serem facilmente retirados do efluente contaminado por serem magnéticos. Porém, sua eficiência em sistemas do tipo PAO (processos avançados de oxidação) é devido somente aos sítios redutores criados na superfície do carvão ativado, não sendo relacionada com a formação de fases ativas de óxidos de ferro.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Reinoso-R., F.; Solano-L., A.; Microporous Structure of Activated Carbon as Revealed by Adsorption Methods, *Chemistry and Physics of Carbon*, volume 21, Peter A. Thrower (Ed.), Marcel Dekker, Inc, New York, 1989.
- [2] Smisek, M.; Cerny, S.; Active Carbon Manufacture, Properties and Applications, Elsevier, New York, 1970.
- [3] Mackay, D. M.; Roberts, P. V.; Carbon, 20 (1982) 95.
- [4] Mackay, D. M.; Roberts, P. V.; Carbon, 20 (1982) 105.
- [5] Rand, B.; Marsh, H.; Carbon, 9 (1971) 79.
- [6] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603.
- [7] Oberlin, A.; High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization, em *Chemistry and Physics of Carbon*, volume 22, Peter A. Thrower (Ed.), Marcel Dekker, Inc, New York, 1989.
- [8] Beltran, F. J., Garcia-Araya, J. F. e Acedo B., Wat. Res., 28 (1994) 2153.
- [9] Arnold, S. M., Hickey, W. J. e Harris, R. F., Environ. Sci. Technol., 29 (1995) 2083.
- [10] Adams, C. W. e Watson, T. L., J. Environ. Engi., 122 (1996) 327.
- [11] Cancela, C. D., Taboada, E. R. e Rasero, F. S., Soil Sciece, 150 (1990) 836.
- [12] Guymont, F. J., Activated carbon Adsorption of Organics from Aqueous Phase, Vol. 2, chap. 23, (1984), eds. I. Suffet e M. J. McGuire. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- [13] Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., Petrakis, D. E. e Pomonis, P. J., Wat. Res., 34 (2000) 3123.
- [14] Booker, N. A., Keir, D., Priestley, A., Rithchie, C. D., Sudarmana, D. L. e Woods, M. A., Water Sci. Technol., 123 (1991) 1703.
- [15] K. S. Sing, Technology Profile, Ground Water Monitor, 21 (1994) 60.
- [16] I. Safarik, M. Safarikova, V. Buricova, Sorption of Water Soluble Organic Dyes on Magnetic Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene), Collection, 60 (1995) 1448-1456.
- [17] Orbell, J. D., Godhino, L., Bigger, S. W., Nguyen, T. M. e Ngeh, L. N., Oil Spill Remediation using Magnetic Particles, J. Chem. Educ., 74 (1997) 1446].
- [18]. Perez, O. P.; Umetsu, Y.; Sasaki, H. Hydrometallurgy, 50 (1998) 223.
- [19]. Coey, J. M. D. Magnetic properties of Iron in Soil Iron Oxides and Clay Minerals; Stucki, J. W., Goodmann, B. A., Schwertmann, U., Eds.; Dordrecht, Reidel, 1988, 397-466.

- [20] J.M.D. Coey, O. Cugat, J. MaCauley e J.D. Fabris, *Revista de Física Aplicada e Instrumental*, 7 (1992) 25
- [21] Ohlweiler, O. A., *Química Analítica Quantitativa*, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, vol. 2, 1974.
- [22] Gregg, S. J. e Sing, K. S. W. H., in *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Ed.; Academic Press, New York, 1982; Second Edition, 2-4.
- [23] Toledo, LU, Silva ACB, Augusti R, Lago, R.M., *Chemosphere*, 50 (2003) 1049.
- [24] Costa R. C. C., Lelis F., Oliveira L. C. A., Fabris J. D., Ardisson J. D., Rios R. R. A., Silva C. N. e Lago R. M., *Catal. Letters*, (2003), no prelo.
- [25] Oliveira L.C.A., Rios R. V.A., Sapag K., Fabris J.D. e Lago R. M., *Carbon*, 40 (2002) 2177.
- [26] Coloma F., Sepúlveda-Escribano A. e Rodriguez-Reinoso, F., *Journal of Catalysis*, 154 (1995) 299.
- [27] Coloma F., Sepúlveda-Escribano A., Fierro J.L.G. e Rodriguez-Reinoso, F., *Langmuir*, 10 (1994) 750.
- [28] Jankowska, H., Swiatkowski, A. e Choma, J., *Activated Carbon*, Ed.; Ellis Horwood Limited, England, 1991, 87.
- [29] Lago, R.M., *Tese de Doutorado*, Oxford, Londres, Inglaterra (1996).

Anexo 1

**EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS**

Nesta seção, são descritos a metodologia e os princípios básicos das técnicas empregadas nas caracterizações dos materiais preparados.

## 1 - ANÁLISES QUÍMICAS

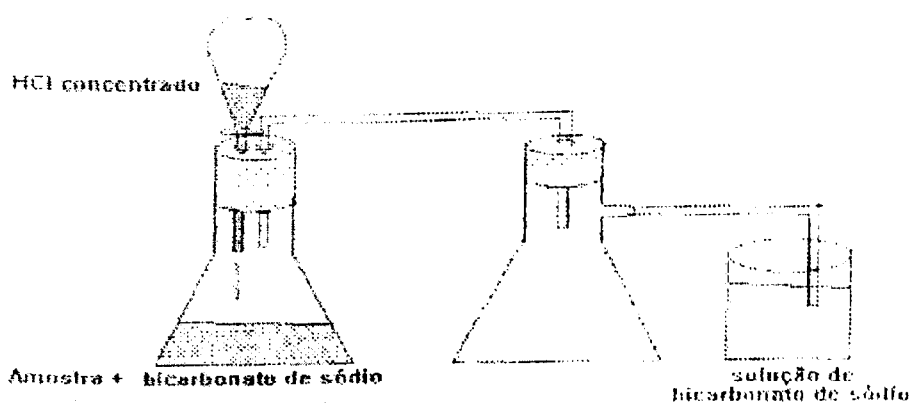
### 1.1 - Dicromatometria (determinação de Fe total)

Determinou-se a quantidade de ferro presente nos compósitos utilizados nos testes de adsorção. Para tanto, foi necessário determinar a quantidade de Fe total e de  $\text{Fe}^{2+}$  das amostras. A quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  foi determinada pela diferença entre estas duas quantidades.

Na determinação do teor de ferro total colocou-se cerca de 0,10 g da amostra para reagir com 20 mL de HCl (37 %). A mistura foi então deixada até quase secura em banho de areia. Ao resíduo obtido foram adicionados 10 mL de HCl, completando-se o volume para aproximadamente 100 mL, com água desionizada. A mistura foi filtrada e o filtrado recolhido em erlenmeyer de 200 mL. Nessa solução, foi dosado o teor de ferro total por titulação com dicromato de potássio [1].

### 1.2 - Dicromatometria (determinação de $\text{Fe}^{2+}$ )

A Figura 1.1 mostra a montagem utilizada na abertura das amostras para a determinação de  $\text{Fe}^{2+}$ . Utilizou-se cerca de 0,1 g da amostra e 0,3 g de bicarbonato colocados no erlenmeyer (Figura 1). O HCl p.a. no funil acoplado foi gotejado ao frasco contendo as amostras, liberando  $\text{CO}_2$  por reação com bicarbonato de sódio. Assim, o  $\text{O}_2$  foi expulso do ambiente de reação evitando a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ . Após a abertura da amostra, foram adicionados 15 mL de uma mistura ácida ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ : $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrados, 1:2) e o volume completado até 200 mL, com água destilada aquecida. O sistema foi resfriado e a ele adicionado pequenas quantidades de difenilaminassulfonato de bário, como indicador da titulação com dicromato de potássio (0,01 mol/L)



**Figura 1.1:** Montagem utilizada na abertura das amostras para determinação de  $\text{Fe}^{2+}$

O teor de  $\text{Fe}^{2+}$  foi também determinado utilizando-se uma linha de vácuo/ $\text{N}_2$ , para evitar a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  após “abertura” com o ácido. Os resultados foram semelhantes aos encontrados utilizando-se a montagem da Figura 1.1.

## 2 – TÉCNICAS INSTRUMENTAIS

### 2.1 - Redução a temperatura programada (RTP)

Os testes RTP foram feitos num equipamento CHEMBET 3000 da Quantacrome (Figura 2.1), utilizando-se 20 mg da amostra e uma mistura de 5 % de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$ , sendo o fluxo total dos gases de  $40 \text{ mL min}^{-1}$ . A taxa de aquecimento empregada foi de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , até  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .



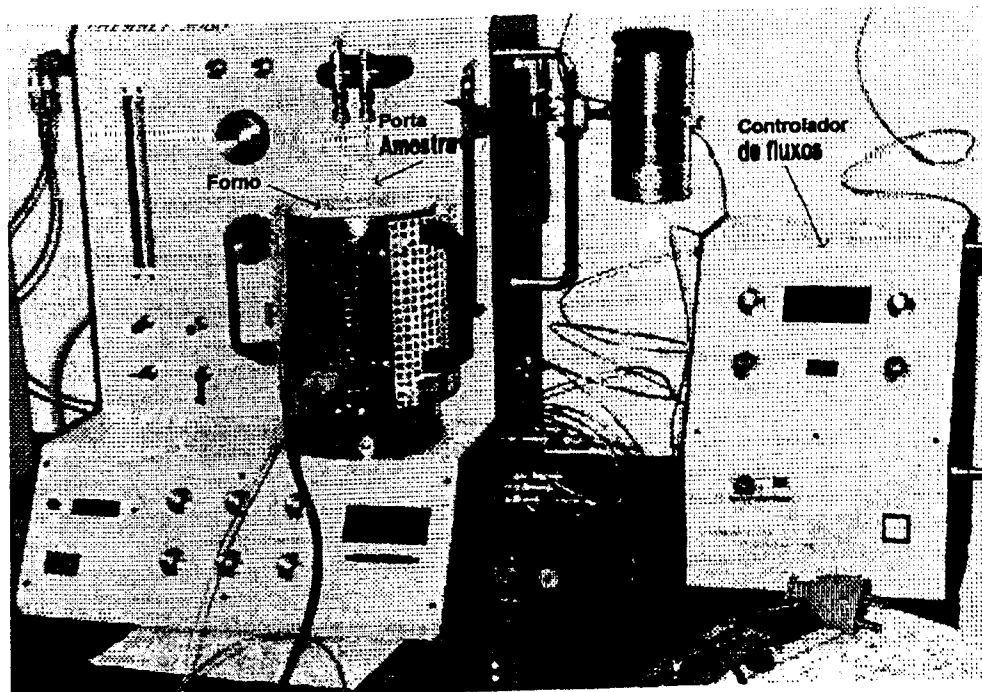


Figura 2.1: Fotografia do equipamento CHEMBET 3000 utilizado nos experimentos RTP

## 2.2 - Difratometria de raios-X (DRX)

As amostras foram analisadas por difração de raios-X, em um aparelho RIGAKU modelo GEIGERFLEX, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de  $1^\circ \theta \text{ min}^{-1}$ , usando a contagem de tempo de 5 segundos por incremento. Foram feitas varreduras entre os ângulos  $2 < 2\theta < 60$ . Para efeito de calibração, foi usado como padrão interno em algumas medidas o NaCl.

## 2.3 - Espectroscopia Mössbauer

Alguns núcleos radioativos instáveis podem alcançar a estabilidade através da emissão de radiação gama, que pode ser absorvida ressonantemente por núcleos estáveis, isótopos dos primeiros. Este princípio constitui o fundamento básico da espectroscopia Mössbauer [4].

Na espectroscopia Mössbauer, a energia do raio gama emitido de um núcleo radioativo é modulada pela velocidade Doppler imposta à fonte, e os raios gama de energias discretas são absorvidos em ressonância pelos núcleos absorvedores da amostra. Devido à

sua abundância natural de 2,17 % e a grande fração livre de recuo para as transições e raios- $\gamma$  de baixa energia, os núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  oferecem poderosa ferramenta de análise para compostos que contenham tais átomos. A radiação empregada (14,4 keV) é originada do decaimento radioativo do núcleo de  $^{57}\text{Co}$ , esquema da Figura 2.2. A emissão da radiação gama provoca um recuo nos átomos da fonte, que em conjunto com o efeito Döppler (gerado pela velocidade imposta à fonte) modifica a frequência do fóton emitido.

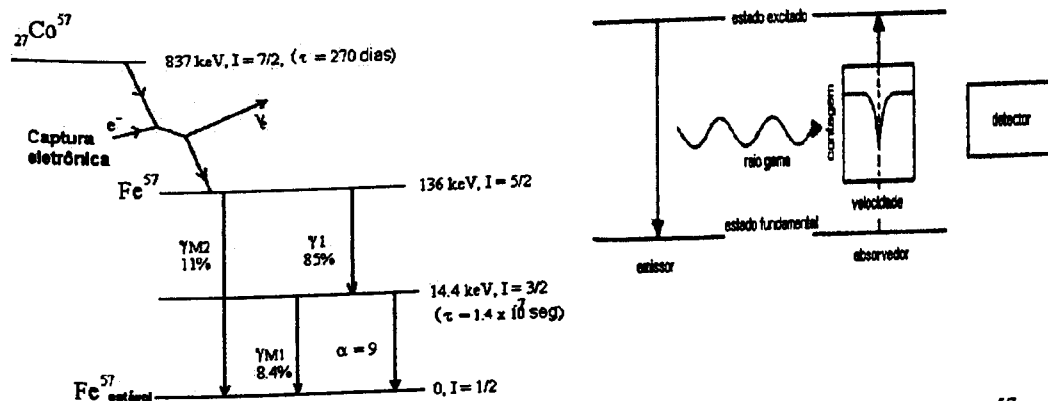


Figura 2.2: Esquema de decaimento do núcleo  $^{57}\text{Co}$  gerando o núcleo Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$

As amostras foram analisadas utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250 e fonte de  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ . Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura do ambiente, velocidade de  $10,356 \text{ mm s}^{-1}$ . As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico ( $\alpha\text{-Fe}$ ).

Os espectros Mössbauer a temperatura do nitrogênio líquido foram obtidos no laboratório do Prof. V. Garg na Universidade de Brasília.

#### 2.4 - Magnetização de saturação

As medidas de magnetização foram feitas em um magnetômetro portátil, com campo magnético fixo de 0,3 tesla produzido por ímã permanente em configuração de “cilindro mágico”, construído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B [6].

#### 2.5 - Adsorção/dessorção de nitrogênio (BET)

Tipicamente 100 mg da amostra é degaseificada a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2-3 horas e então esfriada até a temperatura do ambiente, antes da imersão em nitrogênio líquido. Em seguida,

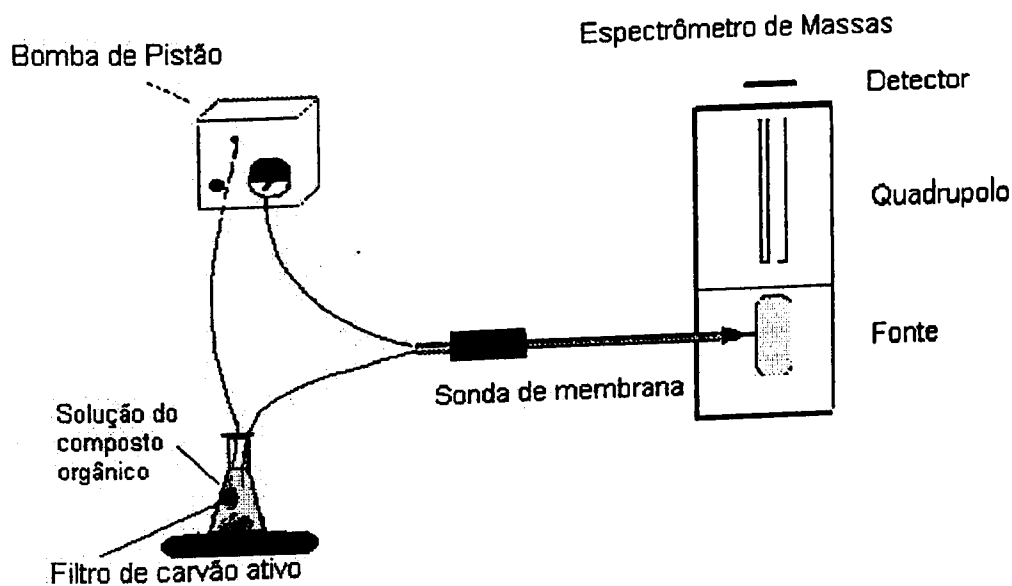
o nitrogênio é administrado para a amostra a diferentes pressões e a pressão de equilíbrio é lida. Foi utilizado o equipamento AUTOSORB 1 da Quantacrome.

## 2.6 - A técnica MIMS

A técnica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry) foi introduzida em 1963 por Hoch e Kok para a análise da fotossíntese através das medidas de oxigênio e dióxido de carbono [9]. Esta técnica tem sido usada atualmente na análise de sistemas fotoquímicos [10], em estudos *in vivo* [11], *in situ* [12], cinéticos [13], cálculos de pervaporação [14], dentre outras aplicações.

A técnica baseia-se na passagem de uma solução aquosa pela sonda MIMS, onde ocorre a permeação seletiva do analito, através de uma membrana semipermeável. O analito é então analisado e quantificado por espectrometria de massas. Uma representação esquemática de um sistema MIMS é mostrada na Figura 2.9. A membrana de silicone [15] é a mais utilizada devido à sua elevada permeabilidade para compostos orgânicos hidrofóbicos quando comparados à água, podendo-se obter limites de detecção muito baixos.

Neste trabalho, foi utilizada a técnica MIMS na determinação das concentrações dos compostos orgânicos para a construção das isotermas de adsorção destes compostos pelos compósitos de carvão ativo/óxido de ferro. No frasco contendo uma solução do composto orgânico na diferentes concentrações e o adsorvente (30 mg) foi monitorada a quantidade do composto adsorvido através dos respectivos sinais massa/carga ( $m/z$ ) nos espectros de massa, conforme esquema da Figura 2.3.



**Figura 2.3:** Esquema da aparelhagem utilizada na técnica MIMS

Os experimentos utilizando MIMS foram feitos em um espectrômetro de massas HP 5889 A-II, equipado com uma sonda de membrana (Figura 2.3) montada próximo à fonte de íons.

O corpo da sonda é um tubo de aço inox de 1,27 cm de diâmetro e 40 cm de comprimento. Foi utilizada uma membrana de silicone (SILASTIC 500-3) com 250  $\mu\text{m}$  de espessura e 4  $\text{mm}^2$  de área exposta, de fabricação da Dow Corning Co. O analisador de massas do espectrômetro é do tipo quadrupolar. A ionização foi feita por impacto de elétrons, com energia de 70 eV. A tensão no multiplicador de elétrons foi de 1512 V. A temperatura da fonte foi de 200  $^{\circ}\text{C}$  e no quadrupolo de 100  $^{\circ}\text{C}$ . A pressão na fonte foi aproximadamente  $6 \cdot 10^{-6}$  torr.

## 2.7 - Termogravimetria

As curvas termogravimétricas (curvas TG) foram obtidas na termobalança TGA50H da Shimadzu, em cadinhos de alumina de 70  $\mu\text{L}$ , à razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}$   $\text{min}^{-1}$  e atmosfera dinâmica de ar (100  $\text{mL min}^{-1}$ ).

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] Ohlweiler, O. A., *Química Analítica Quantitativa*, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, vol. 2, 1974.
- [2] Elwell, W.T. e Gidley, J.A.F., *Atomic Absorption Spectrophotometry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [3] Ewing, Galen Wood, *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Vol. 1, São Paulo, Edgard Blucher, 1972.
- [4] Mussel, W. N., *Caracterização e Propriedades Físico-Químicas de Óxidos de Ferro com Estrutura de Espinélio, Naturais e Sintéticos*, Tese de Doutorado, UFMG, Dep. Química, 1997, p. 33.
- [5] Wendlant, W. W., *Thermal Analysis*, Wiley, N. Y. 1984.
- [6] Coey, J. M. D., Cugat, O., MaCauley e Fabris, J. D., *Revista de Física Aplicada e Instrumental*, 7 (1992) 25.
- [7] Gregg, S. J. e Sing, K. S. W. H., in *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Ed.; Academic Press, New York, 1982; Second Edition, 2-4.
- [8] McClellan, A. L. e Harnsberger, H. F., *J. Coll. Interface Sci.*, 23 (1967) 577.
- [9] Hoch, G. e Kok, B., *Arch. Biochem. Biophys.*, 101 (1963) 160.
- [10] Degn, H., Cox, R. P. e Lloyd, D., *Methods Biochem. Anal.*, 31 (1985) 165.
- [11] Brodbelt, J. S., Cooks, R. G., Tou, J. C., Kallos, J. e Dryzga, M. D., *Anal. Chem.*, 57 (1987) 724.
- [12] Xu, C., Patrick, J. S. e Cooks, R. G., *Anal. Chem.*, 63 (1985) 724.
- [13] Hayward, M. J., Kotiaho, T., Lister, A. K., Cooks, R. G., Austin, G. D. e Narayan, R., *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1796.
- [14] Silva, A. C. B., Augusti, R., Dalmazio, I., Windmöller, D. e Lago, R. M., *Phys. Chem.*, 1 (1999) 2501.
- [15] Oliveira, L. C. A., Rios, R. V., Silva, A. C. B., Dalmázio, I., Augusti, R. e Lago, R. M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 2165.

Anexo 2

**TRABALHOS PUBLICADOS NO DOUTORADO**

## PATENTES

- 1 - "Processo de Preparação de Adsorventes Magnéticos para Aplicações Ambientais e Industriais (000176)".
- 2 - "Preparo de Compósitos do Tipo  $Fe^0/Fe_3O_4$  para Degradação de Contaminantes em água", em preparo.

## ARTIGOS PUBLICADOS

- 1 "Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water", L.C. Oliveira, Rachel V.A. Rios, K. Sapag, J.D. Fabris e R. M. Lago, **Appl. Clay Sci.**, 22 (2003) 169-177.
- 2 "Activated Carbon-iron Oxide Magnetic Composites for the Adsorption of Organic Contaminants in Water", L.C. Oliveira, Rachel V.A. Rios, K. Sapag, J.D. Fabris e R. M. Lago, **Carbon**, 40 (2002) 2177-2183.
- 3 "Transition metals supported on Al-PILCs as catalysts for  $C_6H_5Cl$  oxidation", Oliveira LCA, Lago RM, Fabris JD e K. Sapag, **Braz J Chem Eng.**, 20 (2003) 45-50.
- 4 "Magnetic Particle Technology: A Simple Preparation of Magnetic Composites for the Adsorption of Contaminants in Water", L.C. Oliveira, Rachel V.A. Rios, K. Sapag, J.D. Fabris e R. M. Lago, **J. Chem. Education.**, aceito (MS 2001-0853).
- 5 "Deactivation of Impregnated Chromium or Palladium Pillared Clay During the Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons", L. C. A. Oliveira, R. M. Lago, K. Sapag, R. Paniago, **Appl. Catal.**, a ser submetido.
- 6 " $Fe_{3-x}Mn_xO_4$  Catalysts: Phase Transformation and Carbon Monoxide Oxidation", L.C. Oliveira, Rachel V.A. Rios, J.D. Fabris, W. N Mussel e R. M. Lago, **Appl. Catal.**, no prelo (Man Nb 2104).

6 “Degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso utilizando  $O_2$  em presença de  $Fe_{3-x}M_xO_4$  (M=Co, Mn ou Ni)”, Ana Lúcia Lopes (IC), Flávia dos Santos Coelho (IC), Maria Fernanda P. A. Gomes (IC), Fátima Lelis (PQ), Luiz C. A. Oliveira (PG), Regina C. C. Costa (PG), José D. Fabris (PQ), Rochel M. Lago (PQ), **12º Congresso Brasileiro de Catálise**, 2003, Angra dos Reis, Brasil, aceito.

7 “Oxidação de contaminantes orgânicos com  $H_2O_2$  na presença de compósitos  $Fe^0/Fe_3O_4$  suportados em carvão”, Luiz C. A. Oliveira, José D. Fabris e Rochel M. Lago, **2º Congresso Mercosul de Catálise**, 2003, Córdoba, Argentina, aceito.