

UFMG/ICEx/DQ 843<sup>a</sup>

T.361<sup>a</sup>

**Juliana Cristina Tristão**

**Materiais Nanoestruturados Magnéticos à  
Base de Ferro Recobertos por Carbono:  
Síntese, Caracterização e Aplicações**

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

**Orientador: Rochel Montero Lago**

**Belo Horizonte  
2010**

Tristão, Juliana Cristina.  
T838m        Materiais nanoestruturados magnéticos à base de  
2010        ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização  
T        e aplicações / Juliana Cristina Tristão. 2010.

xi, 153 f. : il.

Orientador: Rochel Montero Lago.

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

1. Nanoestruturas de carbono - Teses 2. Materiais  
magnéticos - Teses 3. Compósitos metalcarbono - Teses  
I. Lago, Rochel Montero, Orientador II. Título.

CDU 043



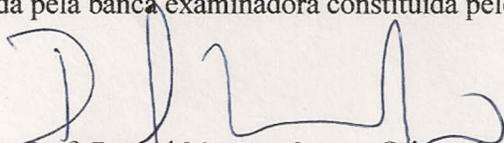
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



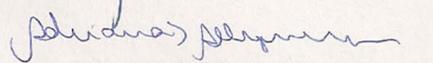
**"Materiais Nanoestruturados Magnéticos à Base de Ferro Recobertos por  
Carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações"**

**Juliana Cristina Tristão**

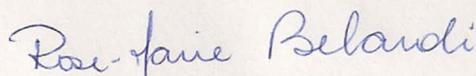
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



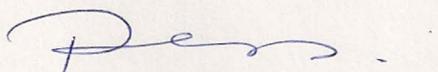
Prof. Rachel Montero Lago - Orientador  
UFMG



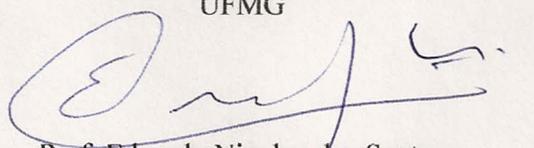
Dra. Adriana Silva de Albuquerque  
CDTN/CNEN



Profa. Rose Marie Belardi  
UNIFEI



Profa. Rosana Zacarias Domingues  
UFMG



Prof. Eduardo Nicolau dos Santos  
UFMG

Belo Horizonte, 21 de dezembro de 2010.

*Dedico este trabalho aos meus pais  
Lúcia e Valdir e ao meu querido  
esposo Gustavo.*

## AGRADECIMENTOS

*Cada pessoa que passa em nossas vidas é única. Sempre deixa um pouco de si e leva um pouco de nós. Há os que levaram muito, mas não há os que não deixaram nada. Portanto, eu me considero uma pessoa de sorte porque tenho muito a agradecer. Foram muitas as pessoas que fizeram parte desta jornada as quais serei eternamente grata.*

À Deus pelo dom da vida e por colocar em meu caminho pessoas tão especiais.

Aos meus pais Lúcia e Valdir e à minha irmã Bina, minha base familiar, pelo grande amor e a grande paciência e compreensão com a minha ausência pela dedicação dia e noite aos estudos.

Ao meu amado esposo Gustavo. Por estar sempre ao meu lado participando dos meus sonhos. Por estar sempre ao meu lado sentindo o sofrimento dos meus momentos difíceis. Por ser esta pessoa admirável e que me orgulho de ter escolhido para passar o resto da minha vida. Amor, chegamos ao fim!!! Será que existe vida após o doutorado? Descobriremos juntos!

Ao meu orientador Rochel, um grande profissional e acima de tudo uma grande pessoa. Cada pessoa em nossas vidas é única, mas o Rochel é realmente diferente. Muito desejou se livrar de mim e eu dele. Mas agora fica um aperto no coração e a certeza de que não vai ser tão fácil assim. Obrigada por tudo.

Às queridas alunas de iniciação científica, Aline, Lívia e Fernanda, que contribuíram com o meu trabalho e me ensinaram bastante sobre a tarefa de orientar. Obrigada pelos momentos que compartilhamos e pela amizade que construímos.

À todos que fazem parte (ou fizeram) do grupo de catálise e química ambiental. Obrigada pela ajuda em diversos momentos, obrigada pelo convívio durante estes anos e pelas amizades construídas. Em ordem alfabética, para não ser injusta, obrigada Alex, Aline, Aluir, Ana, Carla, Evelisy, Fabiano, Fernanda,

Henrique, Ivo, João André, Juan, Kim, Leandro, Lívia, Marcelo, Miguel, Paty, Raquel e Valerinha. Em especial, obrigada Paty, Eve, Raquel e Marcelo, pelas palavras amigas nos momentos difíceis e pela amizade. Paty obrigada pela ajuda na leitura da minha tese, eu te admiro, você sabe disso.

Aos meus familiares e em especial à vovó e ao vovô por suas orações.

Aos meus velhos amigos, pessoas especiais, que nunca deixaram a minha falta de tempo abalar a nossa amizade. Obrigada Flavinha, Marly, Aline e Alexandre, Calabar e Rubinho, Bel e Thales, Camila e Alexandre.

A todos do grupo GMEEQ, grupo que hoje faço parte com muito orgulho, que colaboram com a minha formação completa de pesquisadora e docente por meio de conversas sobre a melhora no ensino de química. As amigas da república Hangar e outras amizades que fiz na UFOP. Aos amigos da Newton Paiva. Aos professores e funcionários da UFV-Campus Florestal, minha nova família, pela compreensão e ajuda nestes últimos momentos.

Ao prof. José Domingos Ardisson (Zé) pelas análises de espectroscopia Mössbauer e pela pessoa maravilhosa.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de MEV e MET produzidas.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UFMG que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

*Embora em muitos momentos este tenha sido um trabalho solitário, o que será apresentado é o resultado da ajuda de muitas pessoas que me cercaram e me desejaram o bem.*

# SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	I
LISTA DE FIGURAS .....	II
LISTA DE TABELAS.....	VII
RESUMO .....	VIII
ABSTRACT .....	X
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Nanomateriais Magnéticos e suas Aplicações .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Materiais Magnéticos e suas Aplicações Ambientais.....</b>	<b>10</b>
<b>1.3. O Ferro e seus Óxidos .....</b>	<b>13</b>
1.3.1. Ferro Metálico e Ligas Ferro-Carbono .....	13
1.3.2. Óxidos de Ferro .....	15
1.3.3. Resíduo Industrial Lama Vermelha .....	20
<b>2. OBJETIVOS E DESENVOLVIMENTO DA PROPOSTA DE TRABALHO .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Objetivos .....</b>	<b>21</b>
2.1.1. Objetivo Geral .....	21
2.1.2. Objetivos Específicos .....	21
<b>2.2. Desenvolvimento da Proposta de Trabalho.....</b>	<b>22</b>
2.2.1. O Método CVD.....	22
2.2.2. Materiais Pesquisados.....	24
2.2.3. Aplicações.....	24
<b>3. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1. Síntese dos Materiais Pesquisados neste Trabalho.....</b>	<b>25</b>
3.1.1. Síntese da Hematita .....	25
3.1.2. Lama Vermelha.....	25
3.1.3. Síntese das Ferritas de Co, Ni e Cu.....	25
3.1.4. Síntese do Óxido Misto Suportado $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ .....	26
3.1.5. Síntese dos Materiais Magnéticos Preparados a partir da Sacarose.....	26
<b>3.2. Reação à Temperatura Programada (ReTP) por CVD.....</b>	<b>27</b>
3.2.1. ReTP da Hematita com Metano .....	27
3.2.2. ReTP dos Materiais produzidos com Etanol .....	28
<b>3.3. Caracterizações dos Materiais.....</b>	<b>28</b>
3.3.1. Difração de Raios-X (DRX) .....	28
3.3.2. Espectroscopia Mössbauer.....	29
3.3.3. Microanálise EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).....	29
3.3.4. Medidas de Magnetização.....	29
3.3.5. Absorção Atômica .....	29
3.3.6. Análise Térmica.....	29

3.3.7.	Análise Elementar (CHN).....	30
3.3.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
3.3.9.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	30
3.3.10.	Espectroscopia Raman.....	30
3.3.11.	Área Superficial e Porosidade.....	31
3.3.12.	Redução à Temperatura Programada (RTP).....	31
3.3.13.	Testes de Deposição em Água.....	31
3.3.14.	Testes de Ativação de Carbono.....	32
<b>3.4.</b>	<b>Testes de Adsorção de Contaminantes Orgânicos.....</b>	<b>32</b>
<b>3.5.</b>	<b>Testes Catalíticos de Hidrogenação.....</b>	<b>32</b>

#### **4. PRODUÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS MAGNÉTICOS À BASE DE FERRO E CARBONO ATRAVÉS DA REAÇÃO DE $Fe_2O_3$ COM $CH_4$ E ETANOL.....**

##### **Parte A: Reação de $Fe_2O_3$ com $CH_4$ .....**

<b>4.1.</b>	<b>Perfil das Curvas ReTP de <math>CH_4</math> com <math>Fe_2O_3</math>.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.</b>	<b>Caracterização dos Materiais.....</b>	<b>38</b>
4.2.1.	Difração de Raios-X.....	38
4.2.2.	Espectroscopia Mössbauer.....	39
4.2.3.	Medidas de Magnetização.....	41
4.2.4.	Análise Térmica.....	42
4.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
4.2.6.	Espectroscopia Raman.....	44
4.2.7.	Área Superficial.....	46
4.2.8.	Redução à Temperatura Programada.....	46
4.2.9.	Testes de Deposição em Água.....	47
<b>4.3.</b>	<b>Estudos de Adsorção de Clorobenzeno.....</b>	<b>52</b>
<b>4.4.</b>	<b>Testes de Recuperação Magnética do Catalisador e seu Reuso para a Hidrogenodescloração.....</b>	<b>53</b>
<b>4.5.</b>	<b>Conclusões Parciais – Parte A.....</b>	<b>54</b>

##### **Parte B: Reação de $Fe_2O_3$ com Etanol.....**

<b>4.6.</b>	<b>Perfil das Curvas ReTP de Etanol com <math>Fe_2O_3</math>.....</b>	<b>56</b>
<b>4.7.</b>	<b>Caracterização dos Materiais.....</b>	<b>59</b>
4.7.1.	Difração de Raios-X.....	59
4.7.2.	Espectroscopia Mössbauer.....	60
4.7.3.	Medidas de Magnetização.....	63
4.7.4.	Análise Térmica.....	64
4.7.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	67
4.7.6.	Espectroscopia Raman.....	72
4.7.7.	Área Superficial e Porosidade.....	74
4.7.8.	Testes Preliminares da Ativação de Carbono.....	75

4.7.9.	Testes de Deposição em Água .....	78
<b>4.8.</b>	<b>Testes dos Materiais como Suporte Magnético de Catalisadores em Reações de Hidrogenação.....</b>	<b>80</b>
<b>4.9.</b>	<b>Conclusões Parciais – Parte B .....</b>	<b>85</b>

**5. PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS NANOESTRUTURADAS À BASE DE Fe<sup>0</sup> RECOBERTOS POR FILAMENTOS DE CARBONO ATRAVÉS DA REAÇÃO DO REJEITO LAMA VERMELHA COM ETANOL.....86**

<b>5.1.</b>	<b>Perfil das Curvas ReTP de Etanol com a Lama Vermelha.....</b>	<b>87</b>
<b>5.2.</b>	<b>Caracterização dos Materiais .....</b>	<b>88</b>
5.2.1.	Difração de Raios-X .....	88
5.2.2.	Espectroscopia Mössbauer.....	89
5.2.3.	EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) .....	92
5.2.4.	Medidas de Magnetização.....	93
5.2.5.	Análise Térmica.....	93
5.2.6.	Espectroscopia Raman .....	97
5.2.7.	Área Superficial .....	98
5.2.8.	Testes de Deposição em Água .....	99
5.2.9.	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	100
5.2.10.	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	103
<b>5.3.</b>	<b>Estudos de Adsorção de Corantes.....</b>	<b>105</b>
<b>5.4.</b>	<b>Testes Catalíticos de Hidrogenação do Composto 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD)....</b>	<b>106</b>
<b>5.5.</b>	<b>Conclusões Parciais .....</b>	<b>108</b>

**6. REAÇÃO DE FERRITAS CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> E CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COM ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS METAL/CARBONO NANOESTRUTURADOS ..... 109**

<b>6.1.</b>	<b>Caracterização das Ferritas Puras.....</b>	<b>110</b>
6.1.1.	Difração de Raios-X .....	110
6.1.2.	Espectroscopia Mössbauer.....	110
6.1.3.	Redução à Temperatura Programada .....	112
<b>6.2.</b>	<b>Perfil das Curvas ReTP de Etanol com as Ferritas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>..</b>	<b>113</b>
<b>6.3.</b>	<b>Caracterização das Ferritas após Reação com Etanol .....</b>	<b>114</b>
6.3.1.	Difração de Raios-X .....	114
6.3.2.	Espectroscopia Mössbauer.....	115
6.3.3.	Análise Térmica.....	116
6.3.4.	Espectroscopia Raman .....	117
6.3.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	118
6.3.6.	Área Superficial .....	119
<b>6.4.</b>	<b>Estudos de Adsorção de Corantes.....</b>	<b>120</b>

6.5. Conclusões Parciais .....	121
<b>7. COMPÓSITOS MAGNÉTICOS À BASE DE Fe/C OBTIDOS A PARTIR DE Fe SUPORTADO EM CaO.....</b>	<b>122</b>
7.1. Caracterização do Óxido Misto $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .....	123
7.1.1. Difração de Raios-X .....	123
7.1.2. Espectroscopia Mössbauer.....	124
7.1.3. Redução à Temperatura Programada .....	125
7.2. Perfil da Curva ReTP de Etanol com o Óxido Misto $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .....	126
7.3. Caracterização dos Materiais após ReTP com Etanol .....	127
7.3.1. Difração de Raios-X .....	127
7.3.2. Espectroscopia Mössbauer.....	128
7.3.3. Análise Térmica.....	129
7.3.4. Espectroscopia Raman .....	130
7.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	131
7.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	132
7.4. Estudos de Adsorção de Corantes.....	133
7.5. Conclusões Parciais .....	134
<b>8. PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS À BASE DE NÚCLEOS DE <math>\text{Fe}^0</math> RECOBERTOS POR CARBONO A PARTIR DA PIRÓLISE DA SACAROSE .....</b>	<b>135</b>
8.1. Caracterização dos Materiais.....	136
8.1.1. Difração de Raios-X .....	136
8.1.2. Espectroscopia Mössbauer.....	137
8.1.3. Medidas de Magnetização.....	139
8.1.4. Análise Térmica.....	140
8.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	141
8.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	142
8.2. Estudos de Adsorção de Corantes.....	144
8.3. Conclusões Parciais .....	145
<b>9. CONCLUSÕES GERAIS E PRÓXIMAS ETAPAS .....</b>	<b>146</b>
<b>10. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>149</b>
<b>ANEXO 1: MATERIAL SUPLEMENTAR.....</b>	<b>.....</b>
<b>ANEXO 2: PRODUÇÕES .....</b>	<b>.....</b>
Artigos e Patentes	
Trabalhos em Congressos	

## LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura ou Símbolo	Significado
NPM	Nanopartículas Magnéticas
MNM	Materiais Nanoestruturados Magnéticos
CNT	Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono)
CNF	Carbon Nanofibers (Nanofibras de Carbono)
Ht	Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
ReTP	Reação à Temperatura Programada
ca.	Cerca de
FID	Flame Ionization Detector (Detector de Ionização por Chama)
DRX	Drifração de Raios-X
$\theta$	Ângulo de incidência ou reflexão (na DRX)
u.a.	Unidade Arbitrária
$\alpha$ -Fe	Forma alotrópica do ferro com estrutura cúbica de corpo centrado
$\gamma$ -Fe	Forma alotrópica do ferro com estrutura cúbica de face centrada
$\delta$ -Fe	Forma alotrópica do ferro com estrutura cúbica de corpo centrado
$\delta$	Deslocamento Isomérico (na Espectroscopia Mössbauer)
$\Delta$	Deslocamento Quadrupolar (na Espectroscopia Mössbauer)
$\epsilon$	Desdobramento Quadrupolar (na Espectroscopia Mössbauer)
AR	Área Relativa (na Espectroscopia Mössbauer)
$B_{hf}$	Campo Hiperfino (na Espectroscopia Mössbauer)
BET	Medida de área superficial pelo método de Brunauer, Emmett e Teller
TG	Termogravimetria
DTA	Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial)
DTG	Derivate Termogravimetry (Termogravimetria Derivada)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TPR	Temperature Programmed Reduction (Redução à Temperatura Programada)
UV-vis	Ultravioleta visível
CIB	Clorobenzeno
COD	Ciclooctadieno
COE	Cicloocteno
COA	Ciclooctano
AM	Azul de Metileno
IC	Índigo Carmim

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Imagem MET de nanopartículas compostas por $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ . ....	4
Figura 1.2. Imagem MET de nanopartículas de $\text{Fe}^0$ encapsuladas por carbono. ....	4
Figura 1.3. Imagem MET de alta resolução de nanopartículas de $\text{Fe}^0$ encapsuladas por $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ....	5
Figura 1.4. Compósito magnético e sua separação magnética do meio aquoso. ....	10
Figura 1.5. Compósitos magnéticos para aplicações ambientais: (a) Zeólita/óxido de ferro produzido para remoção de contaminantes metálicos da água e (b) partículas de Alginato/óxido de ferro produzidas para remoção de contaminantes orgânicos da água. ....	11
Figura 1.6. Diagrama de fase ferro-carbono. ....	14
Figura 1.7. Representação da estrutura cristalina da magnetita. ....	16
Figura 1.8. Representação da estrutura cristalina da hematita. ....	17
Figura 1.9. Representação da estrutura cristalina da goetita. ....	18
Figura 2.1. Esquema da produção dos materiais nanoestruturados magnéticos recobertos por carbono. ....	22
Figura 2.2. Esquema do sistema CVD para produção dos materiais nanoestruturados magnéticos recobertos por carbono. ....	23
Figura 3.1. Esquema do sistema de Reação à Temperatura Programada (ReTP). ....	27
Figura 3.2. Esquema da montagem para os testes de hidrogenodescloração. ....	33
Figura 4.2. Curvas ReTP com metano para hematita interrompida em diferentes temperaturas: 600, 700, 800, 900 e 950°C. ....	37
Figura 4.3. Curvas ReTP com metano para hematita tratada a 900°C a 0, 1 e 3h. ....	37
Figura 4.4. Difratogramas de Raios-X obtidos para a hematita pura Ht e após ReTP com metano (HtM) a 600, 700, 800, 900 e 950°C. ....	38
Figura 4.5. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a hematita pura Ht e após ReTP com metano (HtM) a 600, 700, 800, 900, 950, 900°C/1h e 900°C/3h. ....	40
Figura 4.6. Teores das fases de ferro para as amostras de hematita antes (Ht) e após ReTP com metano (HtM) em diferentes temperaturas. ....	41
Figura 4.7. Imagens obtidas por MEV para a hematita antes (Ht) e após ReTP com metano (HtM) a 600, 700 e 800°C. ....	43
Figura 4.8. Imagens obtidas por MEV para a hematita após ReTP com metano (HtM) a 900, 950, 900°C/1h e 900°C/3h. ....	44
Figura 4.9. Espectros Raman (514,5 nm) obtidos para hematita antes (Ht) e após ReTP com metano (HtM) a 600, 700, 800, 900/1h, 900/3h e 950°C e para a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). ....	45
Figura 4.10. Perfil RTP da hematita antes (Ht) e após reação com metano a 700°C (HtM700) e 900°C (HtM900). ....	46
Figura 4.11. Atração dos materiais produzidos por um ímã: (a) na ausência de água; (b) disperso em água e (c) em água na presença de um ímã. ....	47
Figura 4.12. Perfil da deposição em água para a amostra hematita antes e após ReTP com metano a 600, 700, 800, 900 e 950°C. ....	48

Figura 4.13. Aspecto da amostra em suspensão coletada para análise por MEV. ....	50
Figura 4.14. Imagens MEV das partículas em suspensão das amostras HtM700 e HtM950 e seus respectivos histogramas da distribuição de tamanho de partículas. ....	51
Figura 4.15. Imagens obtidas por MEV para a fração suspensa em acetona da amostra HtM700 (a) com maiores detalhes do material mostrados em (b). ....	51
Figura 4.16. Imagens obtidas por MET para a fração suspensa em acetona da amostra HtM700 (a) com maiores detalhes do material mostrados em (b) e (c). ....	52
Figura 4.17. Adsorção de clorobenzeno (CIB) em função do teor de carbono presente nos diferentes materiais produzidos. ....	52
Figura 4.18. Conversão de clorobenzeno (CIB) em benzeno pelo catalisador Pd(5%)/HtM700. ....	53
Figura 4.19. Materiais nanoestruturados magnéticos a base de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e carbono obtidos a partir da reação da hematita com metano. ....	54
Figura 4.20. Curvas ReTP com etanol até 900°C para o experimento branco (sem hematita). ....	56
Figura 4.21. Curvas ReTP com etanol até 900°C para a hematita. ....	57
Figura 4.22. Esquema do processo de redução da hematita pelo etanol. ....	58
Figura 4.23. Difratogramas de Raios-X obtidos para a hematita pura Ht e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C. ....	59
Figura 4.24. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a hematita pura Ht e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700, 800, 900, 950, 900°C/1h e 900°C/3h. ....	61
Figura 4.25. Teores das fases de ferro para as amostras de hematita antes (Ht) e após ReTP com etanol (HtEt) em diferentes temperaturas. ....	63
Figura 4.26. Curvas TG (A), DTG (B) e DTA (C) em ar obtidas para a hematita pura Ht e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C. ....	65
Figura 4.27. Imagens obtidas por MEV para a hematita antes (Ht) e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700 e 800°C. ....	68
Figura 4.28. Imagens obtidas por MEV para a hematita após ReTP com etanol (HtEt) a 900, 950, 900°C/1h e 900°C/3h. ....	69
Figura 4.29. Imagens obtidas por MEV para a fração suspensa em acetona da amostra HtEt800 no modo SE e BSE (elétrons retroespalhados). ....	70
Figura 4.30. Imagens obtidas por MET para a fração suspensa em acetona da amostra HtEt800. ....	71
Figura 4.31. Espectros Raman (514,5 nm) obtidos para hematita antes (Ht) e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C e para a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). ....	72
Figura 4.32. Valores de área superficial BET para hematita antes e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700, 800, 900, 950°C e 900°C 1h e 3h. ....	74
Figura 4.33. Tipos de ativação dos depósitos de carbono com $\text{CO}_2$ . ....	75
Figura 4.34. Curvas TG e DTA em $\text{CO}_2$ da amostra obtida após reação da hematita com etanol a 800°C (HtEt800). ....	76
Figura 4.35. Valores de área superficial BET para a amostra após ReTP com etanol a 800°C (HtEt800) antes e após ativação do carbono com $\text{CO}_2$ nas condições: 600, 680, 700, 720, 800°C por 1h e 770°C por 1, 2, 5 e 8 h. ....	77

Figura 4.36. Perfil da deposição em água para a amostra hematita antes e após ReTP com etanol a 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C. ....	79
Figura 4.37. Imagens MEV das partículas em suspensão das amostras HtEt600, HtEt800 e HtM900 e seus respectivos histogramas da distribuição de tamanho de partículas. ....	81
Figura 4.38. Imagens obtidas por MEV no modo SE (imagens à esquerda, (a <sub>1</sub> ) a (d <sub>1</sub> )) e BSE (imagens à direita (a <sub>2</sub> ) a (d <sub>2</sub> ), elétrons retroespalhados) para a amostra HtEt800 antes e após a deposição de 5% de Pd na superfície. ....	82
Figura 4.39. Conversão de clorobenzeno (CIB) em benzeno pelo catalisador Pd(5%)/ HtEt700. ....	83
Figura 4.40. Esquema da hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) e seus isômeros 1,4-ciclooctadieno (1,4-COD) e 1,3-ciclooctadieno (1,3-COD) para a formação dos produtos cicloocteno (COE) e ciclooctano (COA). ....	84
Figura 4.41. Conversão do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) e formação dos produtos de hidrogenação cicloocteno (COE) e ciclooctano (COA) para os diferentes suportes de catalisador Pd preparados após 2h de reação. ....	84
Figura 4.42. Materiais nanoestruturados magnéticos a base de Fe <sup>0</sup> recoberto por filamentos de carbono obtidos a partir da reação da hematita com etanol. ....	85
Figura 5.1. Curvas ReTP com etanol para o experimento branco e para o experimento com a lama vermelha. ....	87
Figura 5.2. Difractogramas de Raios-X obtidos para a lama vermelha (LV) e produtos da ReTP com etanol (LvEt) a 500, 600, 700, 800, 900 e 950°C. ....	88
Figura 5.3. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a lama vermelha pura (LV) e produtos da reação da LV com etanol (LvEt). ....	90
Figura 5.4 - Teor das fases de ferro obtidos por Mössbauer para amostras de lama vermelha (LV) e produtos da reação da LV com etanol a diferentes temperaturas. ....	92
Figura 5.5. Espectros EDS para (a) LV e (b) compósito após ReTP da LV com etanol a 900°C. ....	93
Figura 5.6. Curvas TGA (A), DTG (B) e DTA (C) em ar obtidas para a LV e compostos preparados por ReTP com etanol (LvEt) a 500, 600, 700, 800, 900 e 950°C. ....	94
Figura 5.7. Teores de carbono determinados por TG e CHN para os materiais preparados a partir da reação de LV e etanol a diferentes temperaturas. ....	96
Figura 5.8. Espectros Raman da LV e compostos preparados a partir da ReTP com etanol a 600, 700, 700/1h, 700/3h, 800 e 900°C. ....	97
Figura 5.9. Espectros Raman na região de baixas frequências para as amostras LV, LvEt 600, 700/1h e 700/3h. ....	98
Figura 5.10. Valores de área superficial BET para LV e materiais obtidos após ReTP com etanol a 500, 600, 700, 700/1h, 700/3h, 800, 900 e 950°C. ....	99
Figura 5.11. Perfil da decantação em água da LV e amostras LvEt700, 700/3h, 800 e 900. ....	100
Figura 5.12. Imagens obtidas por MEV para a lama vermelha (LV) e para os compostos LvEt 600, 800, 900 e 950. ....	101
Figura 5.13. Imagens obtidas por MEV para os compostos LvEt 700, 700/1h e 700/3h. ....	102
Figura 5.14. Imagens obtidas por MEV do material em suspensão para a amostra LvEt700. ....	103

Figura 5.15. Imagens obtidas por MET do material em suspensão de LvEt700, 800 e 900.....	104
Figura 5.16. Adsorção de azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) observados para a lama vermelha pura e para os materiais produzidos após ReTP com etanol.....	105
Figura 5.17. Imagens obtidas por MET da amostra LvEt700 antes e após a deposição de Pd(5%) na sua superfície. ....	106
Figura 5.18. Curvas de conversão do composto 1,5-COD e formação dos isômeros 1,3-COD e 1,4-COD e dos subprodutos COE e COA para o primeiro (a) e quinto testes (b) pelo catalisador Pd(5%)/LvEt700.	107
Figura 5.20. Produção de NM a partir do rejeito industrial lama vermelha e etanol. ....	108
Figura 6.1. Difratogramas de Raios-X obtidos para as ferritas $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ....	110
Figura 6.2. Espectros Mössbauer (25 K) obtidos para as ferritas $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ....	111
Figura 6.3. Perfil RTP para as ferritas $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . ....	112
Figura 6.4. Curvas ReTP da reação das ferritas $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com etanol e para o branco (na ausência de ferritas).....	113
Figura 6.5. Difratogramas de Raios-X obtidos para as ferritas após ReTP com etanol a $900^\circ\text{C}$ : CoFe-Et ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), CuFe-Et ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) e NiFe-Et ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). ....	114
Figura 6.6. Espectros Mössbauer (a 298 K) obtidos para as ferritas após ReTP com etanol a $900^\circ\text{C}$ : CoFe-Et ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), CuFe-Et ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) e NiFe-Et ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). ....	115
Figura 6.7. Curvas TG (em ar) obtidas para ferritas após ReTP com etanol a $900^\circ\text{C}$ : CoFe-Et ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), CuFe-Et ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) e NiFe-Et ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). ....	116
Figura 6.8. Teores de carbono estimados por análise elementar (CHN) para os materiais produzidos após reação com etanol.....	117
Figura 6.9. Espectros Raman obtidos para as ferritas após ReTP com etanol a $900^\circ\text{C}$ : CoFe-Et ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), CuFe-Et ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) e NiFe-Et ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). ....	118
Figura 6.10. Imagens obtidas por MEV para as ferritas $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ e após ReTP com etanol a $900^\circ\text{C}$ , CoFe-Et, CuFe-Et e NiFe-Et. ....	118
Figura 6.11. Imagens obtidas por MEV para as ferritas após ReTP com etanol a $900^\circ\text{C}$ , CoFe-Et, CuFe-Et e NiFe-Et. ....	119
Figura 6.12. Adsorção de azul de Metileno (AM) observada para os materiais produzidos após reação das ferritas com etanol. ....	120
Figura 6.13. Materiais nanoestruturados magnéticos recobertos por carbono obtidos a partir da reação das ferritas $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ com etanol.....	121
Figura 7.1. Difratogramas de Raios-X dos compósitos $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ contendo as seguintes proporções de ferro: 2% (Fe02), 5% (Fe05), 10% (Fe10) e 20% (Fe20). ....	123
Figura 7.2. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para os compósitos $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ contendo 5%Fe (Fe05), 10%Fe (Fe10) e 20%Fe (Fe20).....	124
Figura 7.3. Teores das fases de ferro presentes nas amostras Fe05, Fe10 e Fe20. ....	124
Figura 7.4. Perfil RTP das amostras Fe02, Fe05, Fe10, Fe20 e da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). ....	125
Figura 7.5. Curvas ReTP com etanol do suporte CaO e dos compósitos Fe02, Fe05, Fe10 e Fe20. ....	126
Figura 7.6. Difratogramas de Raios-X dos materiais após reação do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ com etanol: Fe02C (2%Fe), Fe05C (5%Fe), Fe10C (10%Fe) e Fe20C (20%Fe).....	127

Figura 7.7. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 k) para os materiais obtidos após ReTP do $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ com etanol: Fe02C, Fe05C, Fe10C e Fe20C.....	128
Figura 7.8. Teores das fases de ferro presentes nas amostras Fe02C, Fe05C, Fe10C e Fe20C.....	129
Figura 7.9. Curvas TG (em ar) dos materiais produzidos após ReTP com etanol: Fe02C, Fe05C, Fe10C e Fe20C. ....	129
Figura 7.10. Espectros Raman (514,5 nm) obtidos para os materiais após ReTP do óxido misto $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ com etanol.....	130
Figura 7.11. Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos após ReTP com etanol: Fe02C, Fe05C, Fe10C e Fe20C.....	131
Figura 7.12. Imagens obtidas por MEV da amostra Fe20C, com detector de SE (a) e BSE (b).....	131
Figura 7.13. Imagem MEV da amostra Fe20C e seu respectivo histograma da distribuição de tamanho de partícula.....	132
Figura 7.14. Imagens obtidas por MET da amostra Fe20C.....	132
Figura 7.15. Imagens obtidas por MET da amostra Fe20C antes e após ataque ácido.....	133
Figura 7.16. Adsorção de azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) observada para os nanofilamentos magnéticos preparados na ausência do suporte CaO.....	133
Figura 7.17. Esquema da produção dos nanofilamentos magnéticos a base de Fe/C suportados em CaO.....	134
Figura 8.1. Difratogramas de Raios-X obtidos para as amostras A1Fe, A4Fe e A8Fe após pirólise a 400, 600 e 800°C.....	136
Figura 8.2. Espectros Mössbauer (obtidos a 298K) para as amostras A1Fe, A4Fe e A8Fe após pirólise a 400, 600 e 800°C.....	138
Figura 8.3. Teores das fases de ferro para as amostras A4Fe após pirólise a 400, 600 e 800°C.....	139
Figura 8.4. Curvas TG (em ar) obtidas para as amostras após pirólise a 400, 600 e 800°C sem a presença de ferro (A) e com 1% (A1Fe), 4% (A4Fe) e 8% (A8Fe) de ferro.....	140
Figura 8.5. Teores de carbono estimados por termogravimetria para as amostras A1Fe, A4Fe e A8Fe tratados nas temperaturas de 400, 600 e 800°C.....	141
Figura 8.6. Imagens obtidas por MEV com detector de SE (imagens à esquerda) e BSE (imagens à direita, elétrons retroespalhados) para as amostras A1Fe, A4Fe e A8Fe após pirólise a 800°C.....	142
Figura 8.7. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos materiais A8Fe600 e A8Fe800.....	143
Figura 8.8. Adsorção de azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) para as amostras A4Fe e A8Fe após pirólise a 400, 600 e 800°C.....	144
Figura 8.9. Produção de nanopartículas magnéticas na matriz de C a partir da pirólise da sacarose.....	145
Figura 9.1. Síntese das principais informações obtidas para os diferentes materiais produzidos neste trabalho: fases formadas a 900°C, teor aproximado de carbono depositado e tamanho aproximado de partícula encontrado em parte do material analisado.....	147

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Artigos de revisão encontrados na literatura sobre aplicações de nanopartículas magnéticas...	3
Tabela 1.2. Recobrimento, fase magnética, método de recobrimento adotado e aplicações quando mencionadas para os nanomateriais magnéticos pesquisados na literatura. ....	7
Tabela 1.3. Fase magnética, fase adsorvente e aplicações para os adsorventes magnéticos pesquisados na literatura. ....	11
Tabela 2.1. Materiais à base de óxidos de ferro estudados na produção dos materiais nanoestruturados magnéticos recobertos por carbono. ....	24
Tabela 4.1. Fases identificadas e os respectivos tamanho de cristalito observados para a hematita antes (Ht) e após ReTP com metano.....	38
Tabela 4.2. Quantidade de carbono formado após ReTP com metano estimado por TG e por análise elementar (CHN). ....	42
Tabela 4.3. Fases identificadas e os respectivos tamanho de cristalito observados para a hematita antes (Ht) e após ReTP com etanol.....	59
Tabela 4.4. Quantidade de carbono formado após ReTP com etanol estimado por TG e por análise elementar (CHN). ....	67
Tabela 5.1. Fases identificadas por DRX para a lama vermelha (LV) e compósitos produzidos por ReTP de LV com etanol. ....	89
Tabela 6.3. Valores de área BET para as ferritas antes e após ReTP com etanol a 900°C. ....	119

## RESUMO

Neste trabalho de doutorado foi investigada a preparação e caracterização de materiais contendo nanoestruturas magnéticas baseadas em ferro recobertas por carbono na forma de camada e/ou filamentos e nanotubos de carbono por meio de um processo simples e de baixo custo, o processo de deposição química a vapor, conhecido como CVD (Chemical Vapor Deposition). Reações à Temperatura Programada foram utilizadas para o acompanhamento do processo. As fontes de carbono estudadas para o recobrimento foram metano ( $\text{CH}_4$ ) e etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). Os materiais testados como precursores de fases magnéticas foram hematita sintética ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ferritas de Co, Cu e Ni ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), o óxido misto suportado  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  e o rejeito industrial lama vermelha, rica em óxidos de ferro. Foi também preparado um material formado por uma matriz de carbono contendo nanopartículas magnéticas a partir da pirólise da sacarose contendo sal de ferro disperso. Testes preliminares em aplicações ambientais e catalíticas como adsorventes magnéticos de corantes e suporte de catalisadores foram realizados para grande parte dos materiais produzidos.

Inicialmente, metano e etanol foram testados em reações com hematita sintética ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), o óxido de ferro mais comum. A reação entre metano e hematita entre 600-700°C forma essencialmente magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e à temperaturas mais elevadas forma-se magnetita e wüstita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) em diferentes proporções. Os resultados sugerem após reação com metano a formação de cerca de 4 % de depósito de carbono e a presença de partículas menores que 200 nm em parte do material produzido. Melhores resultados foram alcançados no estudo da reação de etanol com hematita que proporciona melhor recobrimento e maiores quantidades de depósitos de carbono na forma de filamentos (acima de 44 % de carbono para reações superiores a 700°C). Após ReTP com etanol a 600°C, toda hematita se converte em magnetita, wüstita e ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ). À temperaturas mais elevadas, basicamente são formadas as fases carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e ferro metálico em diferentes proporções. Através de testes de ativação do carbono com  $\text{CO}_2$  foi possível observar um aumento de 65 % no valor da área superficial. Também se observou a presença de partículas menores que 200 nm em parte do material produzido.

A fonte de carbono etanol mostrou melhores resultados que o metano. Dessa forma, partiu-se para o estudo da ReTP entre etanol e outros tipos de precursores da fase magnética, como o rejeito lama vermelha, rico em óxido de ferro, com a intenção de

agregar valor a um rejeito industrial. Os resultados mostraram que a ReTP de etanol com o rejeito proporciona a formação de núcleos de ferro metálico recobertos por depósitos de carbono na forma de nanofilamentos e sugerem a presença de partículas menores que 50 nm. O teor de carbono estimado para os materiais produzidos foi entre 7 e 35 % aproximadamente.

Com o objetivo de analisar o material produzido no processo CVD na presença de metais como Co, Cu e Ni, foram estudadas ferritas do tipo  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Os resultados mostraram a formação de fases reduzidas como  $\alpha\text{-Fe}$  para a  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , a formação das ligas metálicas Ni-Fe e Co-Fe para as ferritas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , respectivamente, além da presença das fases  $\text{Fe}_3\text{C}$  e  $\gamma\text{-Fe(C)}$ . Os teores de carbono variaram entre 37 e 45 % para as diferentes ferritas preparadas. Nota-se a presença de filamentos na superfície dos materiais e a presença abundante de partículas magnéticas menores que 100 nm.

O próximo precursor da fase magnética investigado em reações com etanol foi o óxido misto suportado formado por  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ . Nesta etapa, o objetivo foi estudar a influência do uso do suporte na formação das partículas magnéticas. Após reação com etanol verificou-se a formação das fases  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , além de carbono na forma de nanofilamentos irregulares contendo uma série de partículas de ferro com dimensões na média de 42 nm. Uma das vantagens deste material é que os nanofilamentos magnéticos podem ser separados do suporte por simples dissolução do suporte com tratamento ácido.

O último material produzido neste trabalho foi feito através de um processo diferente dos demais já descritos e consiste na pirólise da sacarose contendo sal de ferro disperso com a produção de uma matriz de carbono contendo nanopartículas magnéticas. As análises mostraram que o tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$  produz essencialmente magnetita, além de carbono, enquanto que tratamentos em temperaturas mais elevadas como  $600$  e  $800^\circ\text{C}$  levam a formação de fases como ferro metálico e carbeto de ferro. Partículas de dimensões menores que 50 nm encapsuladas por carbono foram identificadas. Teores variados de carbono foram encontrados, de acordo com a natureza da amostra com valores entre 61 e 95 %.

Palavras-chave: materiais magnéticos, nanoestruturas de carbono, compósitos metal-carbono.

## ABSTRACT

In this work it was investigated the preparation and characterization of materials containing magnetic nanostructures based on iron coated with carbon layer and/or filaments and carbon nanotubes by a simple and low cost CVD process. Temperature Programmed Reaction (TPRe) was used to monitor the process. The carbon sources studied were methane ( $\text{CH}_4$ ) and ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). The materials investigated as precursors of magnetic phases were synthetic hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ferrites of Co, Cu and Ni ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), the supported mixed oxide  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  and the iron rich industrial waste red mud. It was also prepared a carbon matrix containing magnetic iron nanoparticles by the pyrolysis of  $\text{Fe}^{3+}$  dispersed in sucrose. Preliminary tests in environmental and catalytic applications as magnetic adsorbents of dye and catalyst support were performed for most of the materials produced.

Initially, methane and ethanol were tested in reactions with synthetic hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), the most common iron oxide. The reaction between methane and hematite between 600-700°C essentially formed magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and at higher temperatures magnetite and wustite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) in different proportions. The results suggested the formation of 4 % carbon after reaction with methane and the presence of particles smaller than 200 nm in some of the materials produced. Better results were found for the ethanol reaction with hematite with higher carbon contents mainly as filaments (up to 44 % of carbon for reactions above 700°C). After TPRe with ethanol at 600°C, all hematite converts to magnetite, wustite and metallic iron ( $\text{Fe}^0$ ). At higher temperatures, the composition is basically formed by iron carbide phases ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) and metallic iron in different proportions. The carbon activation with  $\text{CO}_2$  showed an increase of 65 % in the surface area. It was also observed the presence of particles smaller than 200 nm in some of the material produced.

The reaction of ethanol was used to modify the waste red mud. The results showed that the TPRe of ethanol with the waste provides the formation of metallic iron cores covered by carbon deposits in the form of nanofilaments and suggested the presence of particles smaller than 50 nm. The carbon content estimated for the materials was between 7 and 35 %, approximately.

In the next step it was studied the use of the ferrites  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . The results showed the formation of reduced phases such as  $\alpha\text{-Fe}$  for

CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni-Fe and Fe-Co for the ferrites NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectively, and the presence of phases Fe<sub>3</sub>C and  $\gamma$ -Fe(C). The carbon contents ranged between 37 and 45 % for different ferrites prepared. It was observed in general large amounts of carbon filaments and abundant presence of magnetic particles smaller than 100 nm.

The next Fe precursor investigated in reactions with ethanol was the supported mixed oxide formed by Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CaO. At this stage the objective was to study the influence of using the support in the formation of magnetic particles. After reaction with ethanol it was found the formation of the phases Fe<sup>0</sup>, Fe<sub>3</sub>C, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> besides carbon in the form of irregular nanofilaments containing a series of iron particles with dimensions of ca. 42 nm. One advantage of this material is that the magnetic nanofilaments can be separated from the support by simple dissolution with acid treatment.

Finally, it was investigated a different process to produce magnetic nanoparticles based on the pyrolysis of an iron salt containing sucrose. The analyses showed that the thermal treatment at 400°C produced mainly magnetite, besides carbon, whereas treatments at higher temperatures such as 600 and 800°C produces the formation of phases such as metallic iron and iron carbide. Particles smaller than 50 nm encapsulated by carbon were identified. Different carbon contents were found, according to the sample with values between 61 and 95 %.

Keywords: magnetic materials, carbon nanostructures, metal-carbon composites.

# Capítulo 1

## *Introdução*

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. NANOMATERIAIS MAGNÉTICOS E SUAS APLICAÇÕES

A nanotecnologia é uma área de pesquisa e desenvolvimento muito ampla e interdisciplinar, uma vez que se baseia em diferentes tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos, biomateriais, etc), estruturados em escala nanométrica. Os desafios desta área consistem na síntese controlada destas estruturas nanométricas e subsequente arranjo para formar os materiais nanoestruturados para as mais diversas aplicações.<sup>1</sup>

A redução de tamanho para dimensões em nanoescala, faz com que apareçam novos fenômenos que não aparecem em macroescala. Partículas com dimensões nanométricas (na faixa de 1 a 100 nm) apresentam propriedades químicas e físicas diferentes das propriedades de volume (macroscópicas) apresentadas pelos materiais de mesma composição. As novas propriedades físicas e químicas que surgem em nanoescala, podem ser descritas por dois efeitos principais que surgem pela formação de nanoestruturas: efeitos de tamanho e efeitos induzidos pelo aumento na área superficial, respectivamente.<sup>1</sup> Os efeitos de tamanho são descritos pelos efeitos quânticos no tamanho onde a estrutura eletrônica normal é substituída por uma série de níveis eletrônicos discretos. O aumento na área superficial de nanomateriais provoca um aumento significativo na sua reatividade, desempenhando um papel eminente em processos químicos, especialmente em sensores e catálise heterogênea, no qual se observa um aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador. Com relação às propriedades magnéticas, na nanoescala, as partículas magnéticas possuem um único domínio magnético e são denominadas monodomínios. Nestes materiais, acima da temperatura de bloqueio aparecem fenômenos como mudanças nas propriedades ópticas e o superparamagnetismo, que encontra aplicações em diversos campos da ciência e da tecnologia.

Nanopartículas magnéticas (NPM) têm recebido crescente atenção nos últimos anos por apresentarem potenciais aplicações em diferentes áreas como

biomedicina, catálise e remediação ambiental. Na área biomédica são exemplos as aplicações terapêuticas (hipertermia e liberação de drogas), o uso como agentes de contraste em imagem por RMN, separação e seleção celular e tratamento de câncer. Aplicações catalíticas incluem o uso como suporte de catalisadores e recuperação de metais como Pd e Rh em soluções e, na área ambiental, podem ser citados a remoção de compostos organoclorados em água, metais pesados e compostos inorgânicos.

A **Tabela 1.1** enumera artigos de revisão encontrados na literatura, relacionados com o uso de nanopartículas magnéticas nas diferentes áreas. Grande parte das revisões encontradas descreve aplicações no campo da medicina, diagnósticos, biologia molecular, como o uso de nanopartículas de óxido de ferro como agente de contraste na obtenção de imagens cardiovasculares por ressonância magnética,<sup>2, 3</sup> o uso em separações magnéticas, carregamento de drogas e hipertermia,<sup>4</sup> uso de óxidos de ferro recobertos para detecção do câncer, diabetes e arteriosclerose,<sup>5</sup> uso de nanopartículas de óxido de ferro em bioensaios,<sup>6</sup> síntese e caracterização de nanopartículas ferromagnéticas de Co recobertas com polímero para aplicações biomédicas,<sup>7</sup> análise das aplicações biomédicas *in vivo*,<sup>8</sup> revisão da síntese e modificação superficial de materiais nanoparticulados para aplicações biomédicas,<sup>9-13</sup> assim como recentes avanços no preparo e caracterização de materiais magnéticos do tipo recobrimento/núcleo.<sup>9, 10, 14</sup>

Embora de forma menos expressiva, podem ser também encontradas revisões relacionadas a aplicações ambientais como a remoção de organoclorados, metais pesados e compostos inorgânicos por nanopartículas baseadas em ferro<sup>15</sup> e a separação seletiva de radionuclídeos em água.<sup>16</sup> No geral, se observa que o óxido de ferro, especialmente a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), é uma referência dominante nas aplicações em nanoescala.

**Tabela 1.1. Artigos de revisão encontrados na literatura sobre aplicações de nanopartículas magnéticas.**

Aplicação	Título da Revisão	Ano	Ref.
Biomedic.	✓ Magnetic nanoparticles for MR imaging: agents, techniques and cardiovascular applications	2008	2
Biomedic.	✓ Monodisperse magnetic nanoparticles for biomedical applications	2007	9
Biomedic.	✓ Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications	2007	10
Biotechnol. Biomedic.	✓ Synthesis and surface modification of magnetic particles for application in biotechnology and biomedicine	2007	4
Biotechnol.	✓ Recent advances in the preparation of magnetic microspheres and its application in bio-separation and concentration fields	2007	11
Biomedic.	✓ Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications	2007	5
Biomedic.	✓ Synthesis and surface-modifications of iron oxide magnetic nanoparticles and applications on separation and analysis	2006	12
Biomedic.	✓ Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging	2006	3
Biotechnol.	✓ Synthesis of magnetic nanoparticles and their application to bioassays	2006	6
Medicina	✓ Magnetic nanoparticles and their applications in medicine	2006	8
Medicina	✓ Medical application of functionalized magnetic nanoparticles	2005	13
Ambiente	✓ Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review	2006	15
Ambiente	✓ Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review	2005	16
Geral	✓ Magnetic nanoparticles with core/shell structures	2008	14
Geral	✓ Synthesis and self-assembly of polymer-coated ferromagnetic nanoparticles	2007	7
Geral	✓ Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles	2005	17

A elevada área superficial e reatividade das nanopartículas magnéticas podem limitar potenciais aplicações catalíticas e ambientais devido à rápida oxidação e hidrólise provocada pelo ambiente ou pelas condições experimentais convencionais, além de sofrerem facilmente agregação. Nas aplicações biomédicas, os fluidos magnéticos precisam ser biocompatíveis, ou seja, não tóxicos ao organismo. Uma solução para este problema vem sendo o

recobrimento das nanopartículas magnéticas com materiais que permitam o isolamento do ambiente ou o encapsulamento com materiais biologicamente ativos quando destinado a aplicações biomédicas.

Atualmente, inúmeros métodos de produção e encapsulamento de nanopartículas magnéticas são apresentados na literatura. Partículas magnéticas encapsuladas podem ser preparadas por métodos como descarga de arco convencional e modificado,<sup>18-30</sup> condensação química a vapor,<sup>31, 32</sup> deposição química a vapor,<sup>33-37</sup> pirólise/termólise de complexos metálicos,<sup>38-46</sup> redução química de cátions metálicos,<sup>47</sup> reações explosivas,<sup>48</sup> síntese por carbonização,<sup>49</sup> descarga de plasma,<sup>50, 51</sup> reação hidrotérmica,<sup>52, 53</sup> pirólise a laser<sup>54, 55</sup> e irradiação por microondas.<sup>56</sup>

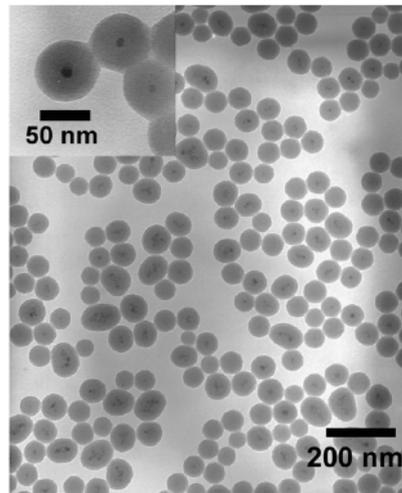


Figura 1.1. Imagem MET de nanopartículas compostas por  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .<sup>57</sup>

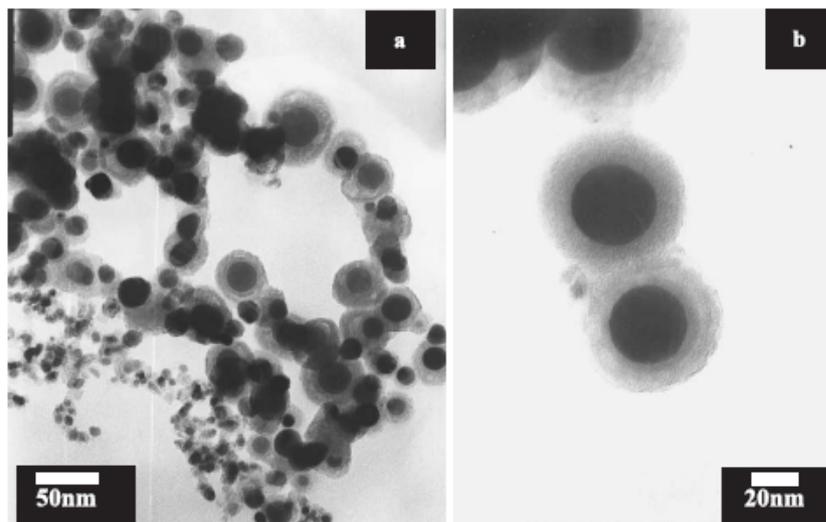


Figura 1.2. Imagem MET de nanopartículas de  $\text{Fe}^0$  encapsuladas por carbono.<sup>21</sup>

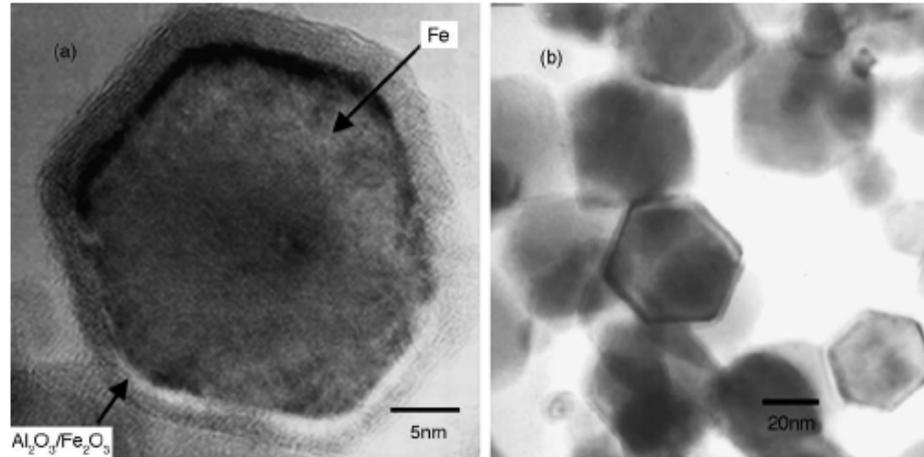


Figura 1.3. Imagem MET de alta resolução de nanopartículas de  $\text{Fe}^0$  encapsuladas por  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>20</sup>

O encapsulamento de NPM por carbono tem se mostrado um bom caminho de proteção contra oxidação e aglomeração e tanto proporciona estabilidade em meios fortemente ácidos e temperaturas mais elevadas, na presença de oxigênio, como também oferece a possibilidade de funcionalização de sua superfície potencializando suas aplicações. É bastante extenso o número de trabalhos que descrevem o uso de carbono como recobrimento de nanopartículas magnéticas, através dos mais variados métodos.<sup>21, 24-35, 37-41, 43-46, 48-51, 58-64</sup>

Sílica também tem sido considerada um bom material para proteção das NPM devido à sua grande estabilidade química, biocompatibilidade e versatilidade na modificação superficial. Numerosos trabalhos descrevem a formação de compósitos de nanopartículas magnéticas/sílica para remoção de compostos fenólicos do ambiente,<sup>65</sup> separação magnética de enzimas,<sup>66</sup> suporte de catalisador,<sup>67</sup> carreadores magnéticos de drogas,<sup>19</sup> entre outros. Muitos dos trabalhos também combinam sílica e outras matrizes como  $\text{C}/\text{SiO}_2/\text{Fe}$  como agente de contraste<sup>54, 68</sup> e  $\text{Au}/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para efeito fototérmico.<sup>69</sup> Outros trabalhos descrevem a preparação de nanopartículas baseadas em ferro recobertas com alumina como  $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>20</sup> e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}$ .<sup>23</sup> Há também muitos encapsulamentos poliméricos sendo realizados a partir de uma grande variedade de polímeros como a polianilina, poli(acrilamida), polimetil metacrilato, galactose, polietileno glicol, entre outros.<sup>7, 56, 70-75</sup>

Como fases magnéticas, observa-se o uso predominante de nanopartículas formadas por óxidos de ferro, em especial a magnetita, ou mesmo da fase ferro metálica, ou a combinação destas fases com outros metais. Alguns exemplos incluem o preparo de nanopartículas magnéticas baseadas em Fe, Mn e Cr encapsuladas com carbono para aplicações spintrônicas,<sup>50</sup> nanopartículas de óxido de níquel ou ferro/níquel recobertas com carbono,<sup>35, 37, 62, 76-78</sup> nanopartículas ferromagnéticas de cobalto recobertas por polímero ou carbono,<sup>7, 22, 25, 27, 29, 30, 64, 77, 79</sup> esferas de carbono contendo nanopartículas de Au/Fe,<sup>53</sup> carbetos de Fe, Co, Pd e Ni,<sup>32, 80</sup> entre outros.

Algumas aplicações ambientais de NPM são: o uso de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> modificada por surfactantes para remoção de compostos fenólicos da água,<sup>65</sup> nanocompósitos de ferro/óxido de ferro usados para remediação de contaminação ambiental<sup>81</sup> e o uso de nanopartículas de Fe<sup>0</sup> e Fe/Pd para degradação de compostos organoclorados e na remoção de metais pesados<sup>15</sup> como As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>, Cr<sup>6+</sup> e Pb<sup>2+</sup>. Exemplos de aplicações catalíticas incluem recuperação de catalisadores Rh(0) suportados em Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> em reações de hidrogenação,<sup>57</sup> estudo da atividade catalítica de Pd suportado em nanopartículas magnéticas recobertas por carbono em reações Heck<sup>52</sup> e o preparo de catalisadores ácidos sulfônicos suportados em nanopartículas magnéticas recobertas por sílica.<sup>67</sup> Grande parte das aplicações descritas na literatura destina-se a usos na biomedicina, como o estudo da biocompatibilidade de nanopartículas de óxidos de ferro recobertas com dextrina,<sup>82</sup> nanopartículas de Fe<sup>0</sup> recobertas com Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, FePt ou Pt para estudos biomédicos,<sup>83</sup> uso de óxidos de ferro recobertos pelo biopolímero quitosana em aplicações terapêuticas como hipertermia e liberação de drogas,<sup>84</sup> nanopartículas de Fe<sup>0</sup> encapsuladas por carbono para liberação de drogas,<sup>33</sup> uso como agente de contraste em imagens de ressonância magnética por nanopartículas superparamagnéticas baseadas em ferro recobertas com galactose,<sup>73</sup> recobertas por carbono e carbono/sílica<sup>54</sup> e recobertas por Au/SiO<sub>2</sub>,<sup>69</sup> entre outros.<sup>85-87</sup>

A **Tabela 1.2** resume as informações acima relacionadas com as nanopartículas magnéticas como o recobrimento e fase magnética usados,

método de recobrimento adotado, aplicações quando mencionadas e as respectivas referências.

**Tabela 1.2. Recobrimento, fase magnética, método de recobrimento adotado e aplicações quando mencionadas para os nanomateriais magnéticos pesquisados na literatura.**

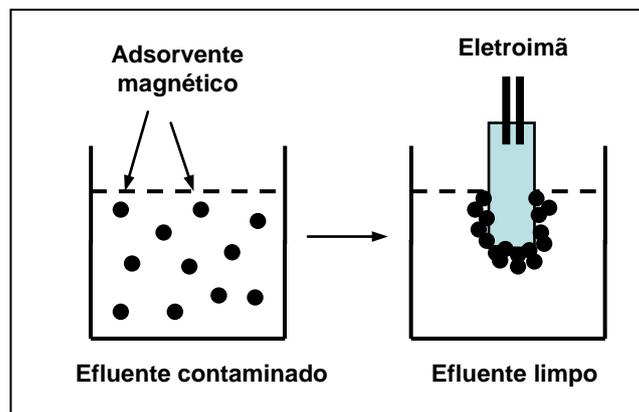
Recobrimento	Fase Magnética (núcleo)	Método	Aplicação	Ref.
C	Fe <sub>3</sub> C	Autoclave a 650°C	-	58
CNT	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> C	CVD	-	59
C	Fe <sup>0</sup>	CVD	Carreamento de drogas	33
CNT	Fe <sup>0</sup>	CVD	-	34
C	NPM baseadas em Fe, Mn e Cr	Arco-plasma	Spintronica	50
C	Ni	CVD	-	35
C <sub>ativado</sub>	Fe <sup>0</sup>	Moinho de bolas	Adsorção e desorção de drogas	60
CNF	FeS e FeSe	Termólise de complexos metálicos	-	38
CNT	Ru e FeRu	Pirólise de complexos metálicos	-	39
CNT	Fe <sup>0</sup>	Pirólise de complexos metálicos	-	40
C	Fe <sup>0</sup>	Termólise de complexos metálicos	-	41
C	Fe <sub>3</sub> C	Descarga de plasma	-	51
CNT	FeNi	CVD	-	37
C	Fe <sup>0</sup>	CVD	-	31
CNT	Fe <sup>0</sup>	Tratamento Térmico	-	61
C	Fe <sup>0</sup>	Pirólise de complexos metálicos	-	44
C	Fe <sup>0</sup>	Descarga de arco	-	21
C	Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Reação explosiva	-	48

C	Fe(C) e Co(C)	Condensação química a vapor	-	32
C	Fe <sub>3</sub> C	Carbonização	-	49
C	Fe(C), Co(C) e FeCo(C)	Descarga de arco	-	25
C	NiFe	-	Suporte de catalisador Pd	62
C	Fe e Fe(C)	Descarga de arco	-	26
C	Fe, Co e Ni e carbetos	Descarga de arco modificado	-	27
C	Fe <sup>0</sup>	Pirólise de complexos metálicos	-	45
C	Fe, Fe <sub>3</sub> C e $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Descarga de arco	-	28
C	FeCo(C)	Descarga de arco	-	29
C	Fe <sup>0</sup>	Pirólise de complexos metálicos	-	46
C	Fe, Co e Ni	Descarga de arco modificado	-	30
C	Co e Ni	Descarga de arco modificado	-	22
C	Fe	Condensação química a vapor	-	31
C	Fe, Au/Fe e Ni	Reação hidrotérmica	-	53
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Micela reversa	Separação Magnética	66
SiO <sub>2</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Impreguação	Suporte de catalisador	67
SiO <sub>2</sub>	Fe <sup>0</sup>	Descarga de arco modificado	Carreador de drogas	19
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Microemulsão	Suporte de catalisador Rh	57

Surfactante/SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Micela	Adsorção de compostos fenólicos	65
C/SiO <sub>2</sub> ou C	Fe <sup>0</sup>	Pirólise a laser	Agente de contraste	54
C/SiO <sub>2</sub>	Fe <sup>0</sup>	Pirólise de acetileno	-	68
Au/SiO <sub>2</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Agente de contraste	69
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , FePt e Pt	Fe <sup>0</sup>	-	biomedicina	83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sup>0</sup>	Descarga de arco	-	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Fe	Descarga de arco	-	23
Polianilina	CNT/Ni	-	-	70
Poliestireno-co-acrilamida	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Polimerização com irradiação microondas	-	56
Chitosan/ Polimetil metacrilato	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Copolimerização	-	71
Polimetil metacrilato	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Polimerização	-	72
Polidivinil-benzeno	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Polimerização	-	85
Galactose	Óxido de ferro	-	Agente de contraste	73
Fosfolipídios contendo polietileno Glicol	Óxido de ferro	-	-	74
Dextrina	Óxido de ferro	Coprecipitação	Biomedicina	82
Biopolímero chitosan	Óxido de ferro	“spray-drying”	Aplicações terapêuticas (hipertermia e liberação de drogas)	84

## 1.2. MATERIAIS MAGNÉTICOS E SUAS APLICAÇÕES AMBIENTAIS

Compósitos magnéticos são preparados pela combinação de materiais adsorventes e materiais magnéticos para formar os chamados adsorventes magnéticos, usados na solução de problemas ambientais como tratamento de efluentes contaminados (**Figura 1.4**).

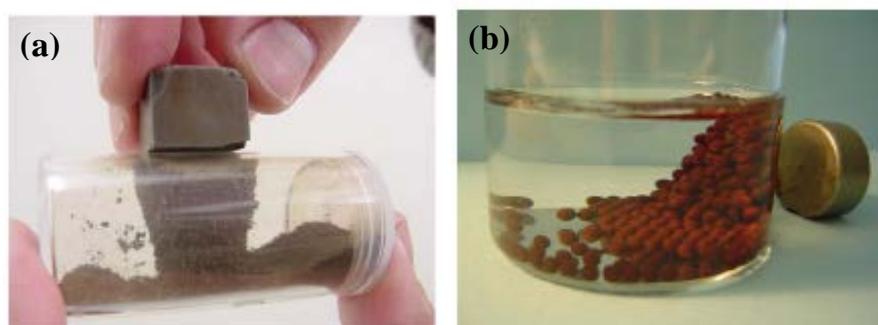


**Figura 1.4.** Compósito magnético e sua separação magnética do meio aquoso.

Adsorventes magnéticos são materiais usados na separação seletiva de moléculas e íons que podem ser removidos do meio por um simples processo magnético de separação. Exemplos de aplicações ambientais incluem o uso de adsorventes magnéticos na remoção de contaminantes orgânicos em água como adsorção de fenol, clorofórmio, clorobenzeno<sup>88</sup> e corantes têxteis como vermelho drimarem,<sup>88, 89</sup> vermelho reativo,<sup>90</sup> azul brilhante,<sup>91</sup> alaranjado ácido II,<sup>92</sup> azul de metileno e alaranjado de metila;<sup>93</sup> na adsorção de metais pesados em água como Ni<sup>2+</sup>,<sup>94-96</sup> Cu<sup>2+</sup>,<sup>94-98</sup> Cd<sup>2+</sup>,<sup>94, 96</sup> Zn<sup>2+</sup>,<sup>94, 97-99</sup> Co<sup>2+</sup>,<sup>96</sup> Cr<sup>3+</sup>,<sup>97</sup> Hg<sup>2+</sup>,<sup>95, 99</sup> Al<sup>3+</sup>,<sup>100</sup> As<sup>3+</sup> e As<sup>5+</sup>;<sup>101</sup> adsorção de íons como cromato, fosfato e amônio;<sup>90, 102, 103</sup> absorção de óleo;<sup>104</sup> retirada de Ra, Pb, Po e U da água do mar;<sup>105, 106</sup> separação de bases nitrogenadas de combustível diesel<sup>107</sup> e dessulfurização de gasolina.<sup>108</sup>

Muitos desses compósitos usados em aplicações ambientais são preparados por impregnação da fase magnética na fase adsorvente, após a fase magnética ser obtida, em geral, por coprecipitação de metais (por exemplo, de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) em meio alcalino. Grande parte dos trabalhos descritos na literatura utiliza fases magnéticas formada por óxidos de ferro como maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou mesmo ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), combinadas com materiais adsorventes como carvão ativado,<sup>88</sup> argilas como bentonita,<sup>94</sup> zeólitas<sup>97, 98, 103</sup> e vermiculitas hidrofobizadas,<sup>104</sup> hidrotalcitas,<sup>102</sup>  $\text{MnO}_2$ ,<sup>105</sup> organosilanos,<sup>91</sup> nióbia,<sup>89</sup> partículas de alginato,<sup>93</sup> poliacrilato-Me-éster,<sup>95</sup> polimetacrilato hidroxietil éster<sup>100</sup> ou mesmo outras fases magnéticas formadas, por exemplo, por óxidos de Cu como  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  com materiais adsorventes como montmorilonita,<sup>109</sup> carvão ativado<sup>92</sup> e zeólitas.<sup>108</sup>



**Figura 1.5.** Compósitos magnéticos para aplicações ambientais: (a) Zeólita/óxido de ferro produzido para remoção de contaminantes metálicos da água e (b) partículas de Alginato/óxido de ferro produzidas para remoção de contaminantes orgânicos da água.<sup>93,97</sup>

A **Tabela 1.3** resume as informações encontradas sobre os adsorventes magnéticos, como as fases magnética e adsorvente, suas aplicações e a respectiva referência.

**Tabela 1.3.** Fase magnética, fase adsorvente e aplicações para os adsorventes magnéticos pesquisados na literatura.

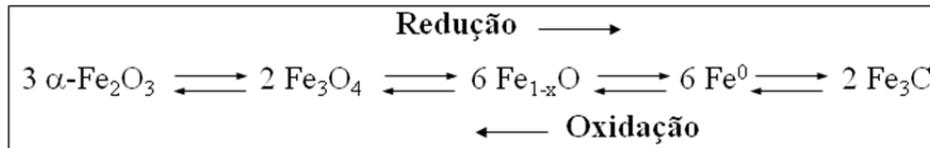
Fase Magnética	Fase Adsorvente	Aplicação	Ref.
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Carvão ativado	Adsorção de fenol, clorofórmio, cloro benzeno e corante vermelho drimarem.	88
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Bentonita (argila formada por montmorilonita, quartzo e feldspato)	Adsorção de $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .	94
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Zeólitas NaY	Adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .	97
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Zeólitas Mordenita, Beta, NaY e	Adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .	98

	ZSM-5.		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Hidrotalcitas Al,Mg - CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Remoção do corante aniônico vermelho reativo e de ânions cromato.	90
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nióbia (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Adsorção do corante vermelho drimarem <sup>10</sup> .	89
Fe <sup>0</sup> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Vermiculita hidrofobizada com epóxi e poliestireno	Remoção de contaminantes oleosos derramados em água (adsorção/absorção)	104
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>	Remoção de Ra, Pb e Po da água do mar para avaliação da presença destes radionuclídeos.	105
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Organosilano bis[(3-trimetoxisilil)propil]-etilenodiamina (TSPED)	Adsorção do corante azul brilhante.	91
Óxidos de Cu <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup>	Montmorilonita	Remoção de ácido húmico por adsorção.	109
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Carvão ativado	Remoção de alaranjado ácido II.	92
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alginato e carvão ativado	Adsorção de azul de metileno e alaranjado de metila.	93
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Poliacrilato-Me-ester	Adsorção de Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> .	95
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido	Separação de bases nitrogenadas de combustível diesel.	107
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Hidrotalcita de Mg, Zn e Ca com Al e Fe.	Adsorção de fosfato.	102
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sup>0</sup>	Zeólita	Remoção de íons amônio.	103
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Poli(metacrilato hidroxietil ester)	Adsorção de Al <sup>3+</sup> .	100
Cu	Cu(I)-Y-Zeólita	Dessulfurização de gasolina.	108
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Óxido	Remoção de As <sup>3+</sup> e As <sup>5+</sup> .	101
Óxido de ferro	Óxido	Adsorção de Zn <sup>2+</sup> e Hg <sup>2+</sup> .	99
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sílica gel	Adsorção dos metais Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> .	96
Óxido de ferro	Titânio hidratado	Remoção de U da água do mar.	106

### 1.3. O FERRO E SEUS ÓXIDOS

Neste trabalho, serão utilizados materiais a base de ferro e seus óxidos que sofrerão reduções sucessivas durante a produção dos materiais nanoestruturados magnéticos recobertos por carbono. Por esta razão, uma breve revisão sobre as diferentes fases de óxido de ferro será apresentada.

O ferro é um dos metais mais importantes na indústria e um dos mais abundantes na terra, sendo utilizado pela humanidade há milhares de anos e possuindo inúmeras aplicações. O elemento ferro pode ser encontrado na forma metálica em diferentes formas alotrópicas, na forma de ligas com outros elementos como o carbono ou ligado a O e/ou OH formando os mais variados óxidos e oxi-hidróxidos de ferro. Estes diferentes materiais a base de ferro podem ser convertidos entre si através de processos de oxidação e redução. De forma bastante simplificada, estas transformações podem ser esquematizadas como mostrado a seguir:



A seguir será descrito um pouco mais sobre o ferro na forma metálica, ligas de ferro-carbono e sobre cinco dos óxidos e oxi-hidróxidos de maior interesse para este trabalho.

#### 1.3.1. Ferro Metálico e Ligas Ferro-Carbono

O ferro metálico pode existir em três formas alotrópicas distintas. A primeira delas, conhecida como ferro alfa ( $\alpha$ -Fe), possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, é ferromagnético (até a temperatura de Curie, de 770°C, quando passa a ser paramagnético) e estável até 912°C. A partir desta temperatura, o ferro passa para uma segunda fase, conhecida como ferro gama ( $\gamma$ -Fe), com estrutura cúbica de face centrada e comportamento paramagnético. Esta fase metaestável permanece até 1394°C, quando se converte a fase chamada ferro delta ( $\delta$ -Fe), que é paramagnética, possui estrutura cúbica de corpo centrado

(como o  $\gamma$ -Fe) e permanece até a fusão do metal ( $1538^{\circ}\text{C}$ ). Antigamente chamava-se de beta ( $\beta$ -Fe) a fase de ferro obtida entre a temperatura de Curie e a formação do ferro gama, mas esta classificação não é mais utilizada.<sup>110, 111</sup>

Para diversas aplicações, entretanto, o ferro não é utilizado em sua forma metálica pura, mas sim em ligas com outros elementos. Dentre as principais ligas do ferro destacam-se as ligas com carbono: o aço (com até cerca de 2 % de carbono) e o ferro fundido (com mais de 2 % de carbono).<sup>110, 111</sup>

O carbono pode formar soluções sólidas em quaisquer fases de ferro, dando origem às fases Ferrita ( $\alpha$ -Fe + C), Austenita ( $\gamma$ -Fe + C) e  $\delta$ -Ferrita ( $\delta$ -Fe + C), bem como pode formar carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ , conhecido como cementita). A **Figura 1.6** mostra o diagrama de fases para as ligas ferro-carbono. Dependendo do teor de carbono, da presença de outros elementos e do tipo de tratamento realizado durante a produção do aço (têmpera, recozimento, revenido, cementação, etc.), estas fases podem ser estabilizadas, modificadas e/ou misturadas, formando os diversos tipos de aço existentes. Por exemplo, resfriando-se rapidamente uma fase austenita, ela pode formar as fases perlita (austenita + cementita), bainita (similar a perlita, mas com partículas de cementita menores) ou, ainda, martensita (na qual o carbono permite a formação de uma fase de ferro tetragonal de corpo centrado, que nada mais é do que uma distorção da fase cúbica de corpo centrado do ferro gama).<sup>110, 111</sup>

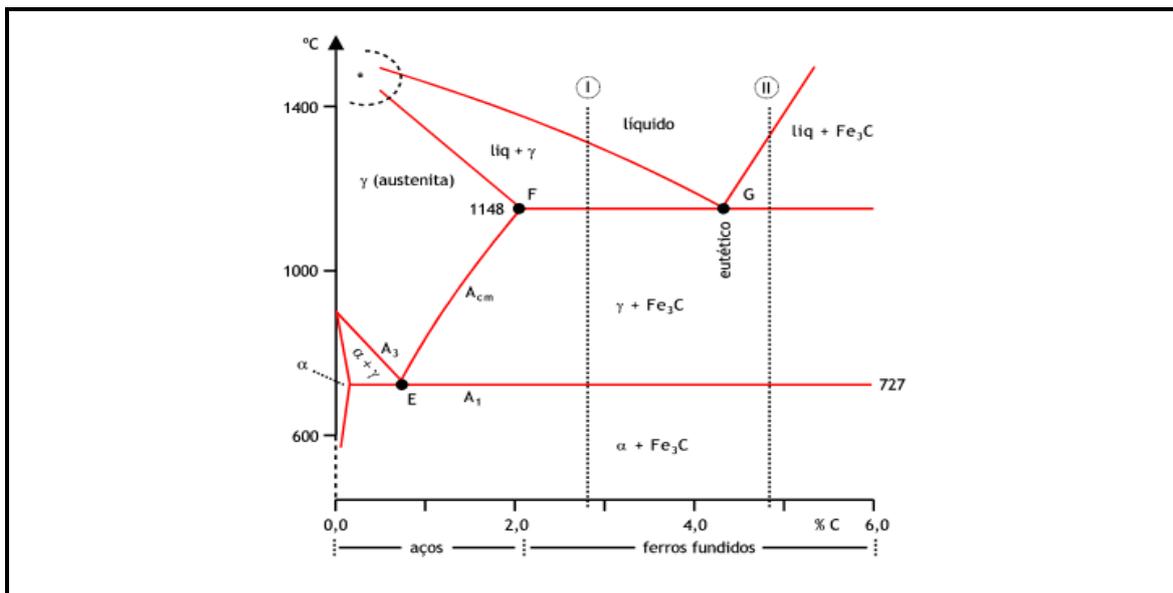


Figura 1.6. Diagrama de fase ferro-carbono.<sup>112</sup>

### 1.3.2. Óxidos de Ferro

Na natureza, o ferro é encontrado principalmente na forma de óxidos de ferro, os quais estão presentes em todas as partes do sistema global terrestre (atmosfera, hidrosfera, litosfera, pedosfera e biosfera).<sup>113</sup> Além de serem fonte para a produção do ferro metálico, muitos destes óxidos possuem diversas aplicações tecnológicas, tais como: utilização na fabricação de cabeça para leitura/escrita de superfícies magnéticas, transmissão de microondas, dispositivos de mudança de fase, etc.<sup>114</sup>

Os óxidos de ferro também são utilizados em diversas aplicações catalíticas, por exemplo: na produção da amônia, na reação de gás de água pelo processo vapor-ferro (conversão de monóxido de carbono a dióxido de carbono para a produção de hidrogênio),<sup>115, 116</sup> na síntese de Fischer-Tropsch, na desidrogenação do etilbenzeno para estireno, na oxidação de álcoois para aldeídos e cetonas, na produção em grande escala de butadieno, etc.

Dentre os dezesseis óxidos e oxi-hidróxidos de ferro,<sup>113</sup> cinco deles são de maior interesse para este trabalho, e serão descritos a seguir.

#### ***Magnetita ( $Fe_3O_4$ )***

A magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é um mineral ferrimagnético ( $T_c = 577^\circ C$ ) negro, contendo ambos  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ .<sup>113</sup> Ela é o óxido magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura, a qual possui magnetização de saturação teórica ( $\sigma$ ) de  $100 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  a  $20^\circ C$ . Suas propriedades magnéticas e elétricas são funções não apenas de seus raios iônicos e de valência, mas também, das propriedades químicas e morfológicas, estequiométricas e tamanhos de partícula.

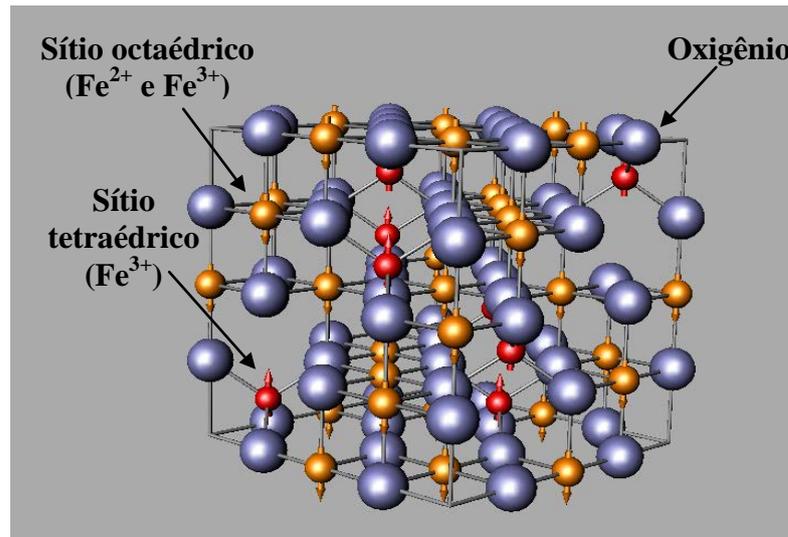


Figura 1.7. Representação da estrutura cristalina da magnetita.

A magnetita difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura ferro (II) e ferro (III). Apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido (**Figura 1.7**). Ela possui célula unitária cúbica de face centrada, com oito íons  $\text{Fe}^{3+}$  localizados no sítio tetraédrico (sítio A), dezesseis átomos de ferro localizados no octaédrico (sítio B, sendo oito íons  $\text{Fe}^{3+}$  e oito  $\text{Fe}^{2+}$ ) e trinta e dois átomos de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ). Sua fórmula pode então ser escrita da seguinte maneira:  $\{\text{Fe}^{3+}_8, \text{Fe}^{2+}_8\}[\text{Fe}^{3+}_8]\text{O}_{32}$ , ou apenas  $\{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}\}[\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ , onde [ ] representa o sítio tetraédrico e { } o sítio octaédrico.<sup>113</sup> Em uma magnetita perfeita, o número de átomos de Fe(III) é igual ao dobro do de Fe(II), mas frequentemente este óxido é encontrado com estrutura não estequiométrica (razão  $\text{Fe(III)/Fe(II)} \neq 2$ ).<sup>113</sup>

### ***Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )***

A maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é um mineral ferrimagnético ( $T_c = 547\text{-}713^\circ\text{C}$ ) de coloração marron-avermelhada isoestructural com a magnetita, mas apresentando apenas  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>113</sup> A estrutura cúbica em espinélio invertido da maghemita, entretanto, possui vacâncias. Cada célula unitária (cúbica) da maghemita contém 32 íons  $\text{O}^{2-}$ ,  $21\frac{1}{3}$  íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $2\frac{1}{3}$  vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos aleatoriamente entre os oito sítios tetraédricos e os dezesseis octaédricos, e as vacâncias são localizadas apenas nos sítios octaédricos. A maghemita comercial utilizada, por exemplo, em equipamentos de gravação,

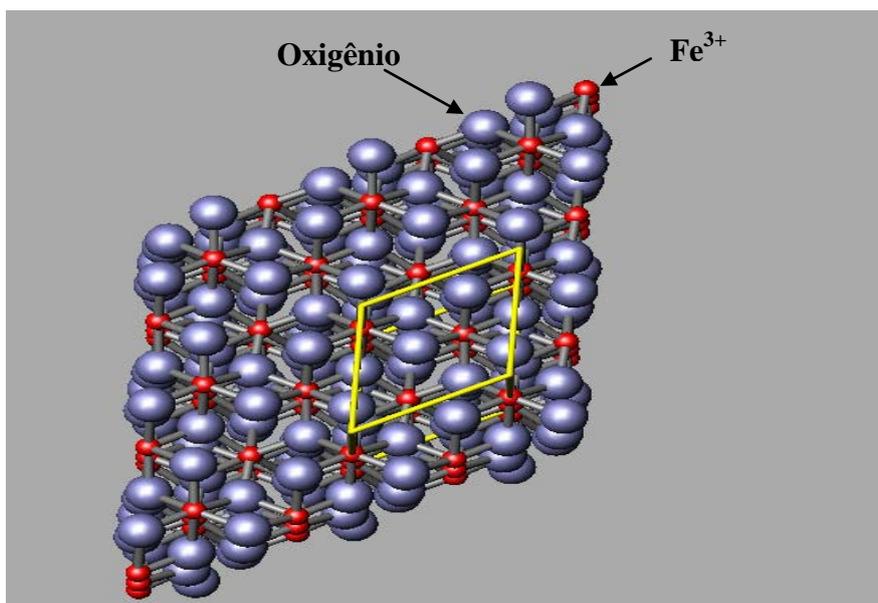
possue célula unitária tetragonal, sendo produzida por uma série de transformações de fase *via* goetita, hematita e magnetita.<sup>113</sup>

A maghemita é um óxido ferrimagnético a temperatura ambiente, e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas a temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas.

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

A hematita é o mais conhecido óxido de ferro, presente em grande variedade de solos e rochas, sendo ainda muito utilizada como pigmento. Ela possui coloração avermelhada (se finamente pulverizada) ou negra ou cinza metálico (se bastante cristalina). A hematita é muito estável, podendo ser, inclusive, o estágio final da transformação de outros óxidos de ferro.<sup>113</sup>

A hematita possui a mesma fórmula que a maghemita, porém com estruturas cristalinas diferentes. A  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é isoestrutural com o coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), apresentando célula unitária hexagonal formada por pares de grupos  $\text{Fe}(\text{O})_6$  octaédricos ligados entre si (**Figura 1.8**). Ela pode ser obtida a partir do tratamento térmico da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal. Diferente da magnetita e da maghemita, a hematita a temperatura ambiente é um óxido fracamente ferromagnético ( $T_c = 683^\circ\text{C}$ ).<sup>113</sup>

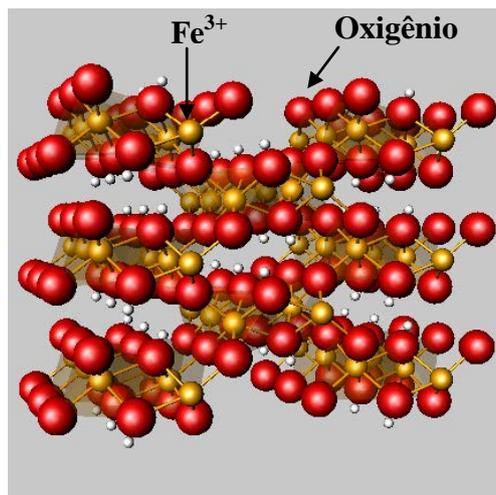


**Figura 1.8.** Representação da estrutura cristalina da hematita.

### *Goetita ( $\alpha$ -FeOOH)*

A goetita ( $\alpha$ -FeOOH) é um mineral do grupo dos oxi-hidróxido que é encontrado em uma grande variedade de ecossistemas. Por ser um dos óxidos de ferro mais estáveis termodinamicamente, ele é o resultado final de muitas transformações entre esses óxidos. Quando encontrado em forma de agregados cristalinos, a goetita possui coloração marrom-escura ou negra, mas em pó ela é amarela e é responsável pela cor de muitos tipos de rochas e solos, sendo também utilizada como pigmento na indústria.<sup>113</sup>

A goetita é isomórfica com o diásporo (AlO(OH)), possuindo uma estrutura com células unitárias ortorrômbicas, baseadas em um empacotamento hexagonal de ânions, com cada íon  $\text{Fe}^{3+}$  coordenado com três ânions  $\text{O}^{2-}$  e três hidroxilas (OH), formando estruturas octaédricas (**Figura 1.9**).<sup>113</sup>



**Figura 1.9.** Representação da estrutura cristalina da goetita.

### *Wüstita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ )*

A wüstita (FeO) é um óxido de ferro antiferromagnético negro que possui apenas Fe(II) em sua estrutura, mas geralmente ela não é estequiométrica, possuindo uma deficiência de oxigênio (por isso é frequentemente representada como  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ). O FeO é um importante intermediário no processo de redução dos minérios de ferro.<sup>113</sup>

Sua estrutura é similar a da halita (NaCl), baseada em um empacotamento cúbico dos ânions, que pode ser descrita como consistindo da interpenetração de duas estruturas cúbicas de face centrada de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ .<sup>113</sup>

### *Ferritas ( $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}$ )*

O termo ferrita pode ser usado para definir genericamente quaisquer compostos magnéticos contendo ferro. Elas possuem diversas aplicações tecnológicas devido a suas propriedades magnéticas e elétricas, tais como fabricação de cabeças de leitura/escritura de superfícies magnéticas, transmissão de microondas, isolantes, dispositivos de mudança de fase e outras, bem como diversas aplicações no campo da eletrocatalise e catalise em geral, em reações de oxirredução.<sup>113-115, 117-119</sup>

As ferritas podem ser classificadas em quatro categorias básicas:

- Espinélio ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) – sistemas cúbico;
- Magnetoplumbita ( $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) – sistema hexagonal;
- Granadas ( $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ , onde  $\text{A} = \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{B} = \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$ ) – sistema cúbico.
- Perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) – sistema cúbico, monoclinico ou ortorrômbico.

Neste trabalho foram utilizadas ferritas apenas da primeira categoria, do tipo espinélio invertido (similar à estrutura da magnetita). Deste ponto em diante, o termo ferrita será utilizado para se referir apenas a esta categoria.

Estas ferritas possuem fórmula geral  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , onde  $x$  varia de 0 a 1, podendo ser pensadas como magnetitas onde os átomos de ferro são parcialmente substituídos por outros metais, tais como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , etc.

### 1.3.3. Resíduo Industrial Lama Vermelha

A Lama vermelha (LV), principal resíduo gerado durante o processo Bayer para obtenção da alumina, foi estudada neste trabalho. O processo Bayer foi descoberto em 1889<sup>120</sup> e mais de um século depois, a indústria de alumínio ainda o utiliza largamente.<sup>121</sup> No processo Bayer, depois da digestão da bauxita com hidróxido de sódio a altas temperaturas e pressões, o óxido de alumínio é dissolvido e o resíduo sólido é chamado de lama vermelha.

A cada ano, cerca de 90 bilhões de toneladas de LV são produzidos no mundo e só o Brasil contribui com aproximadamente 20 milhões.<sup>122</sup> Devido à natureza alcalina e às espécies químicas e mineralógicas presentes na lama vermelha, este resíduo sólido causa um impacto significativo ao meio ambiente e sua disposição apropriada é um grande desafio para a indústria de alumínio.

A LV consiste em uma mistura de compostos originalmente presentes na bauxita e outros introduzidos durante o processo Bayer. Os principais constituintes da LV incluem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e outros em menor teor, como K, Cr, V, Ni, Cu, Mn e Zn.<sup>121</sup> O resíduo possui cor vermelho-tijolo, característica marcante de seu principal constituinte, a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

# Capítulo 2

## *Objetivos e Proposta de Trabalho*

## 2. OBJETIVOS E DESENVOLVIMENTO DA PROPOSTA DE TRABALHO

### 2.1. OBJETIVOS

#### 2.1.1. Objetivo Geral

Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados magnéticos a base de ferro recobertos por carbono para serem utilizados em aplicações ambientais e catalíticas.

#### 2.1.2. Objetivos Específicos

##### (i) *Estudo das fases de ferro e da deposição de carbono*

- ✓ Estudar diferentes fontes de carbono no processo CVD: CH<sub>4</sub> (gás natural, fonte abundante de carbono) e etanol (fonte renovável de carbono);
- ✓ Utilização de diferentes materiais a base de ferro: hematita, ferritas, hematita suportada em CaO e o rejeito industrial lama vermelha;
- ✓ Controlar as fases de ferro formadas ao longo da Reação à Temperatura Programada (ReTP) e relacionar com as melhores condições de produção de carbono;
- ✓ Ativação dos depósitos de carbono com CO<sub>2</sub> para aumentar a área superficial.

##### (ii) *Aplicações dos materiais produzidos*

- ✓ Remoção de contaminantes de águas: uso como adsorventes magnéticos de corantes;
- ✓ Suporte de catalisadores de metais nobres: uso em reações de hidrogenação.

## 2.2. DESENVOLVIMENTO DA PROPOSTA DE TRABALHO

A proposta de trabalho é o desenvolvimento de um processo simples, eficiente e de baixo custo para a produção de materiais contendo nanoestruturas magnéticas, a base de ferro recoberto por carbono, para serem utilizados em aplicações tecnológicas. O recobrimento de carbono foi realizado através do método conhecido como CVD (Chemical Vapor Deposition) a partir das fontes de carbono metano ( $\text{CH}_4$ ) e etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). Como materiais precursores para o preparo da fase magnética foram utilizados os óxidos de ferro sintéticos hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ferritas de Co, Cu e Ni ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), óxido misto de cálcio suportados em CaO ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ ) e o rejeito industrial lama vermelha, rico em hematita. O óxido de ferro presente nestes materiais atua como precursor para obtenção das fases magnéticas, pois sofrerá sucessivas reduções ao longo do processo CVD na presença da fonte de carbono. O ferro produzido na superfície desses materiais deve atuar como catalisador para a formação de nanoestruturas de carbono como nanofilamentos e nanotubos de carbono (NTC).

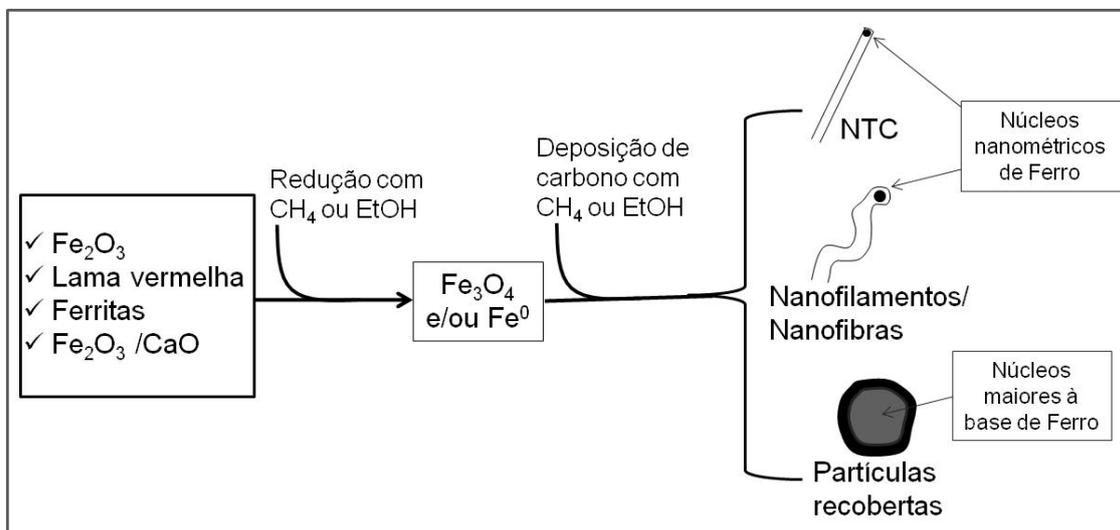
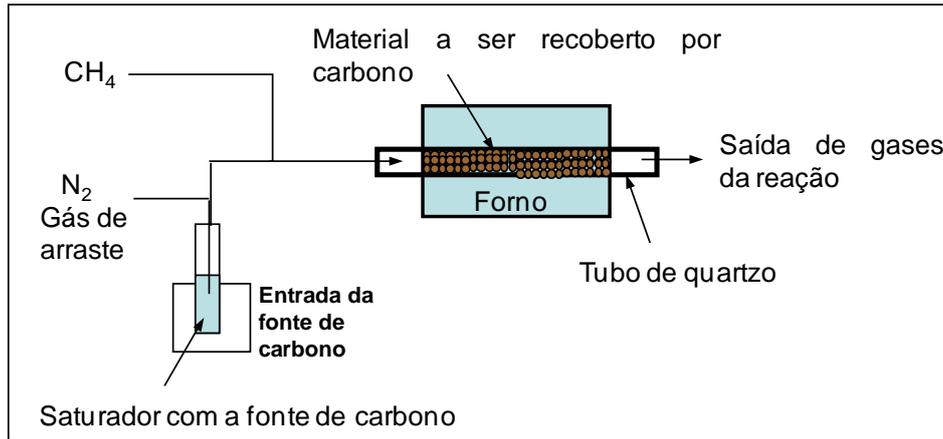


Figura 2.1. Esquema da produção dos materiais nanoestruturados magnéticos recobertos por carbono.

### 2.2.1. O Método CVD

O método CVD (Chemical Vapor Deposition) é amplamente utilizado na síntese de nanotubos de carbono e consiste na decomposição térmica de gases que contêm carbono, usando um catalisador metálico. As vantagens da técnica

CVD são as possibilidades de se obter um alto rendimento na síntese dos nanotubos e nanofibras de carbono, utilização de condições brandas de reação (tempo, temperatura e pressão) e utilização de fontes de carbono de baixo custo e altamente disponíveis, como o  $\text{CH}_4$ , ou fontes renováveis como o etanol, dentre outros compostos orgânicos. Além disso, é o processo economicamente mais viável para a produção industrial.



**Figura 2.2. Esquema do sistema CVD para produção dos materiais nanoestruturados magnéticos recobertos por carbono.**

Durante o processo CVD, a fonte de carbono, quando líquida, é introduzida no sistema através de um gás de arraste inerte ( $\text{N}_2$ ). Através da temperatura do saturador (borbulhador) controla-se a quantidade da fonte de carbono que entra no reator. Pode ser utilizada também fonte de carbono gasosa tal como  $\text{CH}_4$ , o qual pode ser introduzido diretamente no reator com fluxo controlado. O reator é constituído de um tubo de quartzo em um forno tubular. As reações normalmente são conduzidas a temperaturas entre  $600\text{-}900^\circ\text{C}$ . Foram testadas fontes de carbono gasosas e líquidas como  $\text{CH}_4$  (gás natural, fonte abundante de carbono) e etanol (fonte renovável de carbono). As reações foram conduzidas em aquecimento programado e foram denominadas neste trabalho de ReTP (Reações à Temperatura Programada).

### 2.2.2. Materiais Pesquisados

Os materiais a base de óxidos de ferro investigados e algumas de suas características são mostrados na **Tabela 2.1**.

**Tabela 2.1. Materiais à base de óxidos de ferro estudados na produção dos materiais nanoestruturados magnéticos recobertos por carbono.**

<b>Materiais</b>	<b>Características</b>
Óxido de ferro sintético	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>✓ Pode ser sintetizado com diferentes características de área superficial porosidade, cristalinidade.</li> <li>✓ Permite o estudo das transformações das diferentes fases de ferro durante o processo CVD.</li> </ul>
Ferritas de Co, Cu e Ni	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></li> <li>✓ Podem ser sintetizados com diferentes características de área superficial porosidade, cristalinidade.</li> <li>✓ Permitem o estudo do efeito dos metais de transição Co, Cu e Ni no recobrimento de carbono durante o processo CVD.</li> </ul>
Ferritas de Ca suportada em CaO	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CaO</li> <li>✓ A dispersão no suporte CaO pode levar a tamanhos menores de partículas Fe<sup>0</sup>.</li> <li>✓ O suporte pode ser facilmente removido.</li> </ul>
Rejeito industrial lama vermelha	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Rejeito ambiental sem aplicação, disponível em grandes quantidades, teor de ferro ca. 30 %, estabilidade térmica.</li> </ul>

Além dos materiais listados na **Tabela 2.1**, que foram estudados em Reações à Temperatura Programada (ReTP) pelo método CVD, foram também produzidas nanopartículas magnéticas em uma matriz de carbono a partir de um processo de dispersão controlada e redução de ferro em sacarose.

### 2.2.3. Aplicações

Os materiais produzidos contendo nanoestruturas magnéticas recobertas por carbono foram testados em aplicações ambientais e catalíticas:

- ✓ Aplicações ambientais: uso como adsorventes magnéticos de moléculas modelo de corantes, como azul de metileno e índigo carmim;
- ✓ Aplicações catalíticas: uso como suporte de catalisador de Pd em reações de hidrogenação.

# Capítulo 3

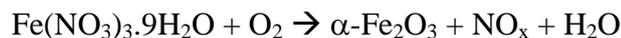
*Experimental*

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS PESQUISADOS NESTE TRABALHO

##### 3.1.1. Síntese da Hematita

A síntese da hematita foi realizada a partir do nitrato férrico nona-hidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Em cada síntese foram utilizados cerca de 5,00 g de nitrato férrico, que foram aquecidos, em atmosfera de ar, em forno tubular, a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , até  $400^\circ\text{C}$ , sendo mantidos a esta temperatura por 3 horas. Após o resfriamento a hematita resultante foi homogeneizada em gral de cerâmica.



##### 3.1.2. Lama Vermelha

A lama vermelha utilizada neste trabalho foi fornecida pela Novelis, produtor de alumínio. Antes de ser usado, o rejeito bruto de lama vermelha foi extensivamente lavado com água e seco a  $80^\circ\text{C}$ .

##### 3.1.3. Síntese das Ferritas de Co, Ni e Cu

As ferritas foram fornecidas por um grupo de pesquisa do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Elas foram sintetizadas pelo processo de coprecipitação, tendo como agentes precursores os sais de nitrato (Synth) dos íons metálicos de Fe(III), Cu(II), Co(II) e Ni(II), os quais foram misturados estequiometricamente para obtenção das ferritas  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$  or  $\text{Ni}$ ). Após 1h de agitação das soluções de nitrato foi adicionado o agente precipitante NaOH (3,5 M). O precipitado resultante foi filtrado, lavado com água destilada e acetona e seco a  $70^\circ\text{C}$  por 24h. O pó resultante deste processo foi submetido a tratamento térmico por 2 horas a  $400^\circ\text{C}$ .<sup>123</sup>

### 3.1.4. Síntese do Óxido Misto Suportado $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$

Os óxidos de ferro suportados em óxido de cálcio foram sintetizados por impregnação via úmida. Nesse processo, a uma solução aquosa de nitrato férrico de concentração adequada foi adicionada a massa necessária de óxido de cálcio. A suspensão resultante foi aquecida em chapa, a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ , sob agitação constante, até a evaporação do solvente. O suporte impregnado com nitrato férrico foi então calcinado na mufla a  $800^\circ\text{C}$  por 1 hora. Após o resfriamento, o compósito resultante foi homogeneizado em gral de cerâmica.

Foram preparadas amostras com teores de 02, 05, 10 e 20 % em massa teórica de ferro em óxido de cálcio, denominadas neste trabalho de Fe02, Fe05, Fe10 e Fe20, respectivamente.

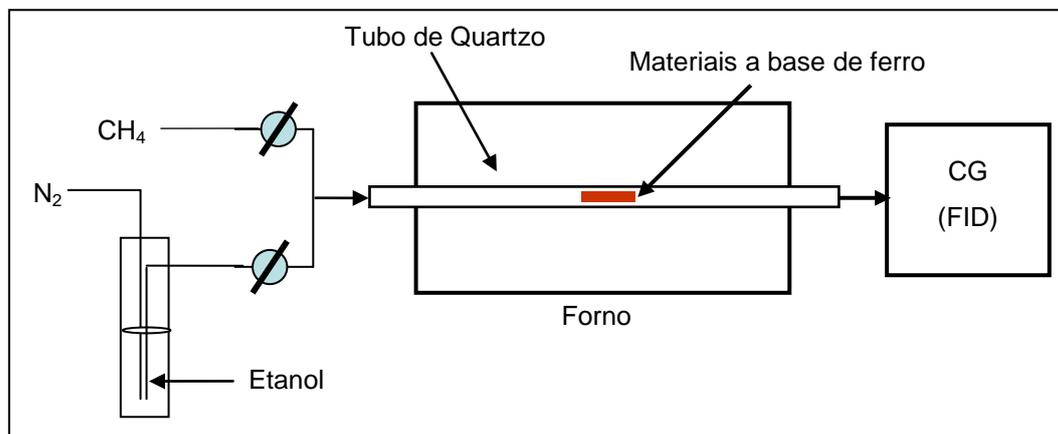
### 3.1.5. Síntese dos Materiais Magnéticos Preparados a partir da Sacarose

Inicialmente foram preparadas soluções de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em 30 mL de água destilada contendo 1, 4 e 8 % de ferro em massa, sob constante agitação. Adicionou-se  $\text{HNO}_3$  até que se atingisse um pH de aproximadamente 1. A solução foi aquecida e o açúcar refinado (marca União) foi adicionado lentamente. O aquecimento foi mantido até que se formasse uma pasta escura. O mesmo procedimento foi realizado sem a presença do sal de ferro. A pirólise do material foi realizada à  $400$ ,  $600$  e  $800^\circ\text{C}$ , utilizando-se 7g de cada amostra e um fluxo de  $130 \text{ mLmin}^{-1}$  contendo  $\text{N}_2$  em um tubo de quartzo inserido em um forno horizontal (BLUE M.Lindberg), aquecido a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Os materiais preparados foram denominados de acordo com o teor de ferro empregado na síntese e a temperatura da pirólise: A1Fe400 (1 % Fe,  $400^\circ\text{C}$ ), A1Fe600, A1Fe800, A4Fe400, A4Fe600, A4Fe800, A8Fe400, A8Fe600, A8Fe800.

### 3.2. REAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (ReTP) POR CVD

Os materiais preparados foram usados em testes de Reação à Temperatura Programada (ReTP) através do método CVD, utilizando como fonte de carbono metano e etanol (**Figura 3.1**).



**Figura 3.1.** Esquema do sistema de Reação à Temperatura Programada (ReTP).

As reações foram realizadas em um tubo de quartzo com diâmetro de 7 mm e 50 cm de comprimento em um forno horizontal (BLUE M. Lindberg). Do forno, a mistura de gases foi direcionada, através de um amostrador com temporizador (configurado para fazer uma injeção a cada 3 minutos), a um aparelho de cromatografia gasosa (Shimadzu GC17A) com um detector de ionização por chama (FID). Este cromatógrafo foi utilizado para separar e monitorar metano e etanol e os produtos de reação. As condições utilizadas neste aparelho foram: Temperatura do Injetor: 150°C, Temperatura da Coluna (Carbowax): 60°C; Temperatura do FID: 200°C; “Split”: 1:30. É importante salientar que o detector FID não é capaz de detectar espécies totalmente oxidadas (como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), bem como o hidrogênio (que é utilizado como gás de arraste e combustível para a chama).

#### 3.2.1. ReTP da Hematita com Metano

Nas reações com metano, 100 mg de amostra (hematita sintética,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram aquecidas até diferentes temperaturas a uma taxa de 5°C min<sup>-1</sup> sob um fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura de 5 % de metano em nitrogênio (6,3

$\mu\text{mol mL}^{-1}$  ou  $0,063 \text{ mmol min}^{-1}$ ). As temperaturas interrompidas foram iguais a 600, 700, 800, 900, 950 e  $900^\circ\text{C}$  a 1 e 3h. Os registros obtidos a partir da detecção por FID referem-se à variação da área relativa do metano ao longo da ReTP e foram chamados neste trabalho de sinal relativo do metano.

### 3.2.2. ReTP dos Materiais produzidos com Etanol

Nas reações com etanol, 200 mg da amostra hematita foram aquecidas até diferentes temperaturas a uma taxa de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  sob um fluxo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de etanol, usando nitrogênio como gás de arraste. A concentração de etanol na mistura foi de aproximadamente 6 % ou  $2,63 \mu\text{mol mL}^{-1}$  ou ainda  $0,079 \text{ mmol min}^{-1}$  considerando o uso de etanol seco a  $20^\circ\text{C}$  (pressão de vapor do etanol a esta temperatura igual a  $44,5 \text{ mmHg}$ ). As temperaturas interrompidas foram iguais a 350, 600, 700, 800, 900, 950 e  $900^\circ\text{C}$  a 1 e 3h. Os registros obtidos a partir da detecção por FID referem-se à variação da área relativa do etanol ao longo da ReTP e a formação de produtos de reação detectáveis por FID e foram chamados neste trabalho de sinal relativo do etanol.

Para os outros materiais preparados foram empregadas as mesmas condições de reação com etanol com reações interrompidas a  $900^\circ\text{C}$  e utilizando-se 100 mg de amostra para as ferritas e 50 mg de amostra para a lama vermelha e o óxido misto de cálcio suportado em CaO.

## 3.3. CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

### 3.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Rigaku modelo Geigerflex, munido de um monocromador de grafite, usando para algumas análises a radiação  $K_{\alpha 1}$  do Co ( $\lambda = 0,179 \text{ nm}$ ) e para outras a radiação  $K_{\alpha 1}$  do Cu ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ). As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. Foram feitas varreduras entre os ângulos  $10 < 2\theta < 80^\circ$  com velocidade de  $4^\circ \text{ min}^{-1}$ . Silício foi usado como padrão externo. Os difratogramas foram obtidos no Departamento de Química da UFMG.

### **3.3.2. Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros Mössbauer em grande parte foram obtidos à temperatura ambiente (298 K), em um espectrofotômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250 (aceleração constante, fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh, utilizando  $\alpha\text{-Fe}$  como referência). Os espectros foram obtidos para as amostras em pó, usando geometria de transmissão. Alguns espectros foram coletados em baixa temperatura (25 K). As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

### **3.3.3. Microanálise EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)**

Análises por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) foram realizadas em um equipamento da marca JEOL-JXA-8900 RL no Laboratório de Microanálise da UFMG. As amostras foram submetidas à tensão de 15 kv.

### **3.3.4. Medidas de Magnetização**

As medidas de magnetização espontânea foram feitas em um magnetômetro portátil, com campo magnético fixo de 0,3 tesla produzido por um ímã permanente em configuração de “cilindro mágico”, construído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B. As análises foram realizadas no laboratório do grupo de Mössbauer do Departamento de Química, UFMG.

### **3.3.5. Absorção Atômica**

Os teores dos elementos presentes na lama vermelha foram determinados por espectroscopia por absorção atômica em um espectrômetro modelo Hitachi-Z8200 acoplado a um forno de grafite Hitachi da infraestrutura do Departamento de Química, UFMG.

### **3.3.6. Análise Térmica**

As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas na termobalança TGA 60 da Shimadzu Instruments, usando atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 100 mL  $\text{min}^{-1}$ , faixa de temperatura 25-800°C e razão de aquecimento de 10°C  $\text{min}^{-1}$ . Nestas análises foram utilizadas massas de amostra de aproximadamente 5,00

mg, colocadas em cadinhos de alumina. Foi utilizada, ainda, a  $\alpha$ -alumina como referência para o DTA. As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas no laboratório de trabalho, lab. 141, no Departamento de Química.

### **3.3.7. Análise Elementar (CHN)**

A determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais produzidos neste trabalho foi realizada em um analisador CHN Perkin-Elmer da infraestrutura do Departamento de Química, UFMG.

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

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento da marca JEOL-JSM-840 A. As amostras em pó, depositadas sobre uma fita condutora, foram recobertas com uma camada de ouro, para a realização da análise morfológica. As imagens foram obtidas sob tensão de aceleração de 15 kV, corrente de  $6,0 \times 10^{-11}$  A e pressão  $5 \times 10^{-7}$  torr. As micrografias foram obtidas no Laboratório de Microanálise da UFMG. Outras imagens MEV foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG usando um Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão por efeito de campo Quanta 200 FEG (FEI).

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

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um equipamento da marca Tecnai G2-20 (FEI) no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras em pó foram dispersas em acetona.

### **3.3.10. Espectroscopia Raman**

Análises por espectroscopia Raman foram realizadas em um equipamento IN Via Renishaw micro-Raman, usando comprimento de onda de excitação igual a 514,5 nm (verde). As análises foram realizadas em dois lugares distintos: no laboratório do Dr. Ricardo Aroca, no Departamento de Química e Bioquímica em Windsor, Ontário, Canadá e na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) com o professor Anderson Dias.

### 3.3.11. Área Superficial e Porosidade

As medidas de área superficial foram realizadas através da adsorção de nitrogênio pelo método BET, em um equipamento Autosorb 1 Quantachrome. Nitrogênio gasoso foi usado em 42 ciclos de adsorção e dessorção. As degaseificações foram realizadas a temperatura de 150°C durante 8h antes da análise. As isotermas de adsorção e as distribuições de poros para cada material foram obtidas no laboratório de trabalho, lab. 141, no Departamento de Química.

### 3.3.12. Redução à Temperatura Programada (RTP)

As análises de RTP foram realizadas em um equipamento CHEM BET 3000 TPR Quantachrome equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) usando H<sub>2</sub> (5 % em N<sub>2</sub>) com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. Nos experimentos de RTP a amostra é submetida a um tratamento térmico controlado em atmosfera de H<sub>2</sub>, levando a uma redução gradual da amostra. Através do detector de condutividade térmica, utilizado para monitorar o consumo de H<sub>2</sub>, é possível identificar as temperaturas nas quais ocorrem os diferentes processos de redução. Os perfis RTP foram obtidos no laboratório de trabalho, lab. 141, no Departamento de Química.

### 3.3.13. Testes de Deposição em Água

A dispersão dos materiais magnéticos em água foi estudada através de testes de deposição. Para isto, o perfil da deposição destas partículas em água foi acompanhado pela medida da transmitância do material disperso em função do tempo, utilizando um espectrômetro UV-vis modelo UVmini-1240 da Shimadzu Instruments. Neste teste, em uma cubeta de quartzo, foram adicionados diretamente 10 mg de amostra e 4 mL de água destilada. A cubeta com o material foi tampada e o conjunto foi sonificado durante 10 min em um ultra-som modelo Thornton. Imediatamente após o ultra-som, iniciaram-se as medidas de transmitância em função do tempo no comprimento de onda 600 nm. Neste comprimento de onda, região do visível, a água não apresenta banda de absorção, o que poderia afetar nos resultados da análise. Antes do teste ser iniciado foi feito

um auto-zero somente com a água destilada. Foram registrados valores de transmitância em função do tempo, durante tempos variados.

### 3.3.14. Testes de Ativação de Carbono

Para os testes de ativação de carbono com CO<sub>2</sub>, cerca de 150 mg de amostra foram colocados em um tubo de quartzo sob fluxo de CO<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup>. Um forno horizontal (BLUE M. Lindberg) foi aquecido previamente e o tubo contendo a amostra sob CO<sub>2</sub> foi colocado na temperatura desejada de ativação. Após término da condição de ativação estudada, o tubo com a amostra foi retirado bruscamente do forno e o sistema resfriado sob fluxo de CO<sub>2</sub>.

A curva TG/DTA obtida previamente para estudar os possíveis processos que ocorrem durante a ativação com CO<sub>2</sub> foi obtida no mesmo equipamento e condições especificadas acima, salvo com o fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. As áreas BET e as distribuições de poros foram obtidas no mesmo equipamento e condições já relatados neste capítulo.

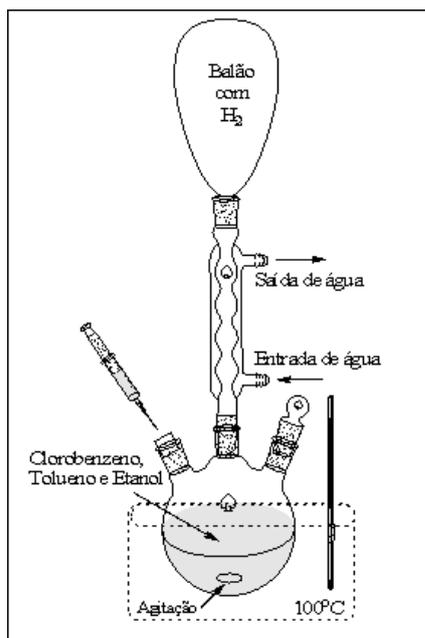
### 3.4. TESTES DE ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Para os testes de adsorção, 10 mg do material obtido após ReTP foram adicionados a 10 mL de uma solução aquosa contendo o contaminante modelo em estudo (50 ppm de clorobenzeno ou 25 ppm de azul de metileno ou 25 ppm de índigo carmim), e deixados em repouso por um dia. Os valores de absorvância e as respectivas concentrações foram então medidos utilizando um espectrômetro UV-vis modelo UVmini-1240 da Shimadzu e a adsorção determinada. O comprimento de onda usado nos testes foram 260 nm para o clorobenzeno, 570 nm para o corante azul de metileno e 611 nm para o corante índigo carmim.

### 3.5. TESTES CATALÍTICOS DE HIDROGENAÇÃO

#### *Hidrogenação de clorobenzeno (Hidrogenodescloração)*

Alguns dos materiais foram testados como suporte de catalisadores de Pd em reações de conversão de clorobenzeno em benzeno. Para estes testes, acetato de paládio foi impregnado no material e reduzido para obtenção de 5 % de Pd sobre o material. As reações foram realizadas segundo mostra a **Figura 3.2**.



**Figura 3.2.** Esquema da montagem para os testes de hidrogenodescloração.

Nas reações, 50 mg de amostra contendo 5 % de Pd foram adicionados a 20 mL de uma solução de etanol contendo 0,5 % m/v de clorobenzeno e 0,5 % m/v de tolueno que foi usado como padrão interno. Foram adicionados 0,2 g de NaOH para neutralização do ácido formado na reação. Sob atmosfera de H<sub>2</sub>, o sistema foi colocado em um banho a 100°C para refluxo do etanol e sob agitação magnética. Alíquotas da reação foram retiradas em diferentes tempos, i.e. 0, 15, 30, 45 e 60 min e analisadas em um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC17A) com detector de ionização por chama (FID).

Alíquotas de 0,1 µL foram injetadas nas seguintes condições: coluna (Carbowax) a 60°C, injetor a 250°C, FID a 200°C e split 1:25. A quantidade de clorobenzeno na solução preparada foi considerada 100 %. A conversão de clorobenzeno em benzeno foi acompanhada pela diminuição da área relativa do pico de clorobenzeno, usando tolueno como padrão interno. Para os testes de reutilização do catalisador, após 60 min de reação a solução de clorobenzeno foi descartada e colocada uma nova solução, enquanto o catalisador foi mantido no balão, fixado por um ímã.

### ***Hidrogenação de 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD)***

As reações de hidrogenação do substrato 1,5-ciclooctadieno foram realizadas em uma autoclave de 100 mL de aço inoxidável (Parr 4560) a 80°C, 20 bar de H<sub>2</sub> e uma taxa de agitação de 300 rpm. Foram utilizados em cada experimento, 0,017 g do catalisador, 0,433 g de 1,5-COD e 60 mL de tolueno, sendo a razão molar 1,5-COD/Pd igual a 500. As reações foram monitoradas através do recolhimento de alíquotas e da análise em intervalos regulares para determinar a conversão e a seletividade. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se dodecano como padrão interno.

# Capítulo 4

*Produção de Materiais*

*Nanoestruturados Magnéticos à  
base de Ferro e Carbono através  
da Reação de  $Fe_2O_3$  com  $CH_4$  e  
Etanol*

#### **4. PRODUÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS MAGNÉTICOS À BASE DE FERRO E CARBONO ATRAVÉS DA REAÇÃO DE $\text{Fe}_2\text{O}_3$ COM $\text{CH}_4$ E ETANOL**

Neste capítulo, serão apresentados os resultados da reação do óxido de ferro mais comum, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), com as fontes de carbono metano e etanol no estudo da produção de materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro e carbono.

A composição do material produzido durante a reação de hematita sintética e as fontes de carbono metano e etanol dependem das condições de temperatura do processo. De forma geral, o material produzido após reação de hematita com metano é formado essencialmente por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e pouco depósito de carbono. Os resultados obtidos a partir da reação de hematita com etanol mostraram a presença de ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e a formação de depósitos de carbono na forma de filamentos. Os resultados foram organizados em duas partes:

Parte A: Reação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com  $\text{CH}_4$

Parte B: Reação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com Etanol

A seguir, cada uma das partes deste capítulo será discutida com maiores detalhes.

**PARTE A: REAÇÃO DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COM CH<sub>4</sub>**

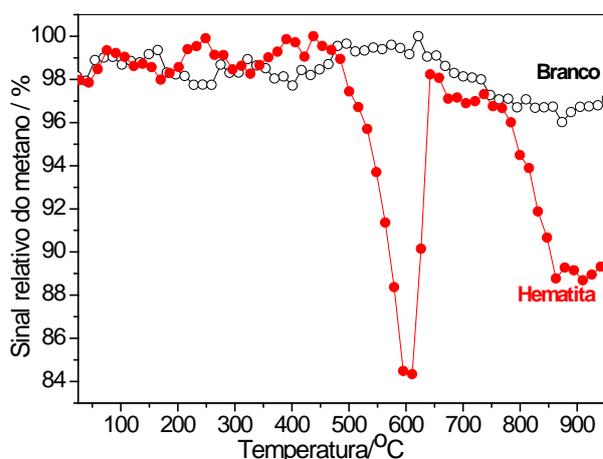
**RESUMO**

Na primeira parte deste capítulo, inicia-se o estudo da produção de materiais compósitos magnéticos nanoestruturados baseados em ferro recobertos por carbono através de Reações à Temperatura Programada (ReTP) envolvendo o óxido de ferro mais comum hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>). Diferentes condições de reação foram testadas, i.e. 600, 700, 800, 900, 950 e 900°C por 1 e 3h. DRX e Mössbauer mostraram que os materiais preparados a 600 e 700°C são compostos essencialmente por magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Em temperaturas mais elevadas, hematita é reduzida para magnetita e wüstita (Fe<sub>1-x</sub>O). TG, CHN e espectroscopia Raman sugerem após reação com CH<sub>4</sub>, a formação de depósitos de carbono de aproximadamente 3-4 %. MEV, medidas de área BET e RTP mostraram que elevadas temperaturas e longos tempos de reação com metano levam à sinterização do material. A dispersão destes materiais em água mostrou a presença de partículas menores que 200 nm. Testes de adsorção de clorobenzeno e de reações de hidrogenodescloração com Pd suportado foram realizados e mostraram potenciais aplicações destes materiais como adsorventes magnéticos e suporte de catalisadores.

#### 4.1. PERFIL DAS CURVAS RETP DE $\text{CH}_4$ COM $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Materiais nanoestruturados magnéticos baseados em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) e carbono foram produzidos pela reação de hematita sintética ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) com metano ( $\text{CH}_4$ ). O efeito da temperatura na reação do óxido de ferro com metano foi acompanhado pela técnica de Reação à Temperatura Programada (ReTP).

As curvas ReTP com  $\text{CH}_4$  obtidas para a reação com hematita e para um experimento branco (sem hematita) até  $950^\circ\text{C}$  são apresentadas na **Figura 4.1**.



**Figura 4.1.** Curvas ReTP com metano até  $950^\circ\text{C}$  para o experimento branco e hematita.

Na **Figura 4.1** observa-se que o consumo de metano inicia-se aproximadamente em  $450^\circ\text{C}$  e atinge um máximo de ca. 16 % a  $600^\circ\text{C}$ . Análises por cromatografia gasosa não mostraram qualquer outro sinal, sugerindo que os principais produtos de reação foram  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{C}$ .

Após  $600^\circ\text{C}$ , a reação do  $\text{CH}_4$  com o óxido de ferro parece se interromper. A partir de  $730^\circ\text{C}$  há uma nova etapa de consumo de metano, que atinge um máximo de 11 % a  $880^\circ\text{C}$ , mantendo este nível até o final da ReTP. Para comparação foi realizado um experimento branco (sem a presença de hematita) utilizando um tubo de quartzo vazio. Observa-se que há um leve consumo de metano a partir de  $620^\circ\text{C}$ , que atinge um máximo de cerca de 4 % a  $900^\circ\text{C}$ . Este consumo está provavelmente associado à reações em fase gasosa levando à decomposição térmica do metano e à formação de carbono.

Para um estudo mais aprofundado das transformações ocorridas com o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durante a ReTP com  $\text{CH}_4$ , novos testes foram realizados interrompendo a reação em diferentes temperaturas, i.e.  $600$ ,  $700$ ,  $800$ ,  $900$  e  $950^\circ\text{C}$  (**Figura 4.2**).

O efeito do tempo de reação a  $900^\circ\text{C}$  foi também investigado. As curvas ReTP, apresentadas na **Figura 4.3**, mostram que metano reage de forma

significativa a  $900^\circ\text{C}$  e ao longo do tempo o sinal de metano volta a crescer indicado que metano não é consumido em longos tempos de reação a  $900^\circ\text{C}$ .

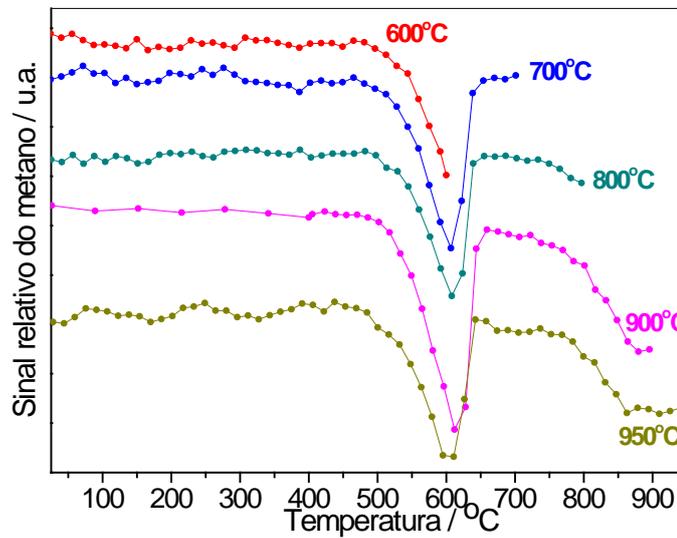


Figura 4.2. Curvas ReTP com metano para hematita interrompida em diferentes temperaturas: 600, 700, 800, 900 e  $950^\circ\text{C}$ .

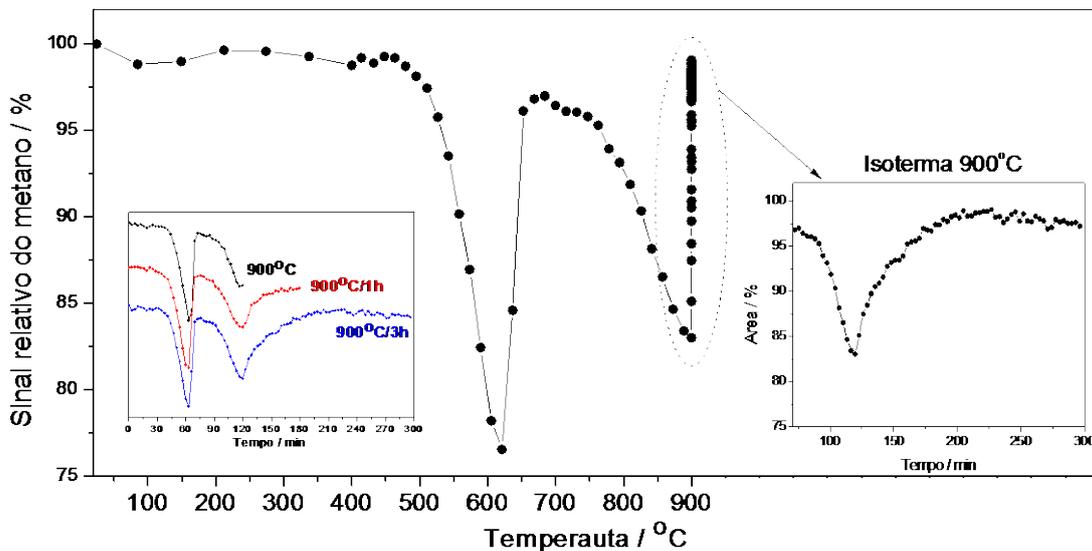


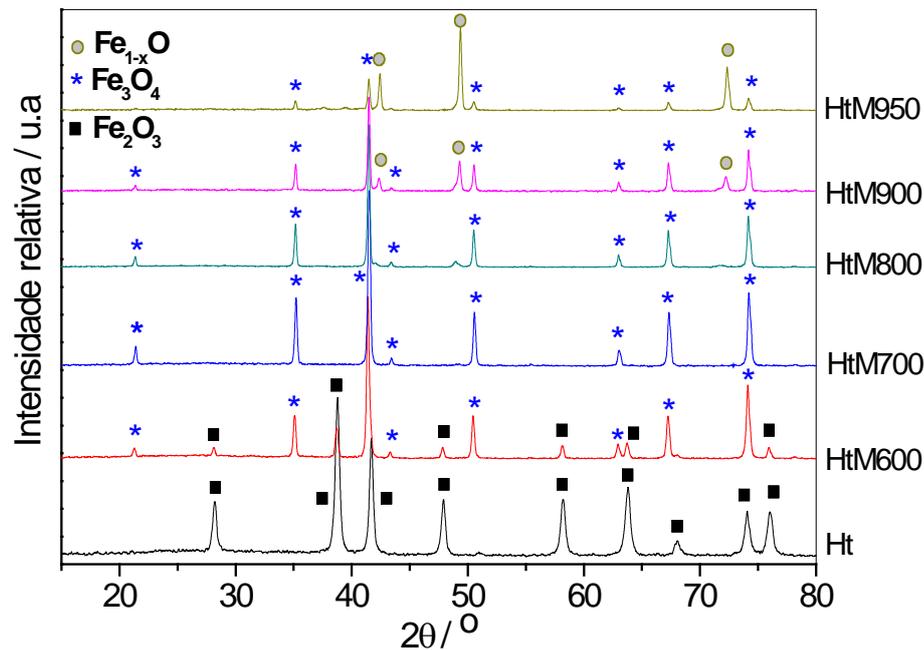
Figura 4.3. Curvas ReTP com metano para hematita tratada a  $900^\circ\text{C}$  a 0, 1 e 3h.

Os materiais obtidos após as diferentes ReTP com  $\text{CH}_4$  foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, medidas de magnetização, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia Raman, medidas de área superficial e redução à temperatura programada.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.2.1. Difração de Raios-X

A **Figura 4.4** mostra os difratogramas obtidos para a hematita antes e após ReTP com metano nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 950°C. Os difratogramas para a hematita tratada a 900°C/1h e 900°C/3h são apresentados no Anexo 1, **Figura 4A**. A **Tabela 4.1** sintetiza as informações obtidas a partir da análise dos difratogramas.



**Figura 4.4.** Difratogramas de Raios-X obtidos para a hematita pura Ht e após ReTP com metano (HtM) a 600, 700, 800, 900 e 950°C.

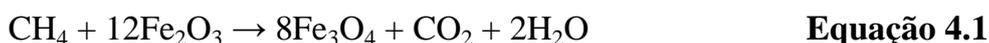
**Tabela 4.1.** Fases identificadas e os respectivos tamanho de cristalito observados para a hematita antes (Ht) e após ReTP com metano.

Amostra	Tamanho de cristalito das fases identificadas <sup>a,b</sup> / nm		
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>1-x</sub> O
Ht	22	-	-
HtM600	30	34	-
HtM700	-	40	-
HtM800	-	48	25
HtM900	-	49	46
HtM950	-	47	42
HtM900/1h	-	36	41
HtM900/3h	-	-	39

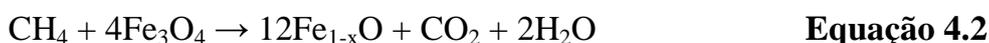
<sup>a</sup> Obtidos através da equação de Scherrer.

<sup>b</sup> Fonte de Radiação: Cobalto (K $\alpha$  = 0,179 nm).

Observou-se para a hematita sintetizada a presença da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 1-1053), com tamanhos médios de cristalito de 22 nm. Após reação com CH<sub>4</sub> a 600°C observou-se parte da redução da hematita para magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PDF 19-629) que passa a ser a única fase presente a 700°C, conforme mostrado pela **Equação 4.1**.



Após 700°C, a redução da fase magnetita continua e leva à formação da fase wüstita (Fe<sub>1-x</sub>O, PDF 6-615) com sinais de difração mais intensos conforme o aumento da temperatura e do tempo de reação com CH<sub>4</sub> (**Equação 4.2**).



Em nenhuma das condições estudadas foi observada a formação da fase metálica de ferro. Após reação com CH<sub>4</sub> a 900°C/3h observou-se somente a presença da fase Fe<sub>1-x</sub>O.

Com relação aos tamanhos de cristalitos calculados, em geral nota-se para as diferentes fases identificadas  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>1-x</sub>O, que quanto maior a temperatura da reação, maior o tamanho de cristalito. Para a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, observou-se tamanhos de cristalitos entre 34 e 49 nm e para a fase Fe<sub>1-x</sub>O entre 25 e 46 nm.

#### 4.2.2. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos para a hematita antes e após ReTP com metano são apresentados na **Figura 4.5**. Os parâmetros hiperfinos obtidos para as diferentes fases identificadas encontram-se no Anexo 1, **Tabela 4A**.

Os parâmetros hiperfinos obtidos para o material antes da ReTP (Anexo 1, **Tabela 4A**) confirmam a presença da fase hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), conforme já mostrado por DRX. Após ReTP com CH<sub>4</sub> a 600°C, o sexteto atribuído a fase hematita diminui consideravelmente sua área relativa (de 100 para 27 %) e passa a apresentar dois novos sextetos atribuídos aos sítios octaédrico e tetraédrico da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) com 47 e 26 % de área subspectral relativa, respectivamente. Conforme já mostrado pela **Equação 4.1**, estes resultados confirmam a oxidação

do  $\text{CH}_4$  pela hematita, que leva a formação de fases mais reduzidas de ferro. A  $700^\circ\text{C}$  praticamente toda hematita foi reduzida à magnetita que passa a apresentar uma área de 93 %. A partir de  $800^\circ\text{C}$  ocorre o aparecimento de um ou dois dupletos relativos à presença da fase wüstita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ). Nota-se (Anexo 1, Tabela 4A) que a fase wüstita aumenta sua área relativa com o aumento da temperatura e do tempo de redução passando de 9 % a  $800^\circ\text{C}$  para 100 % a  $900/3\text{h}$ .

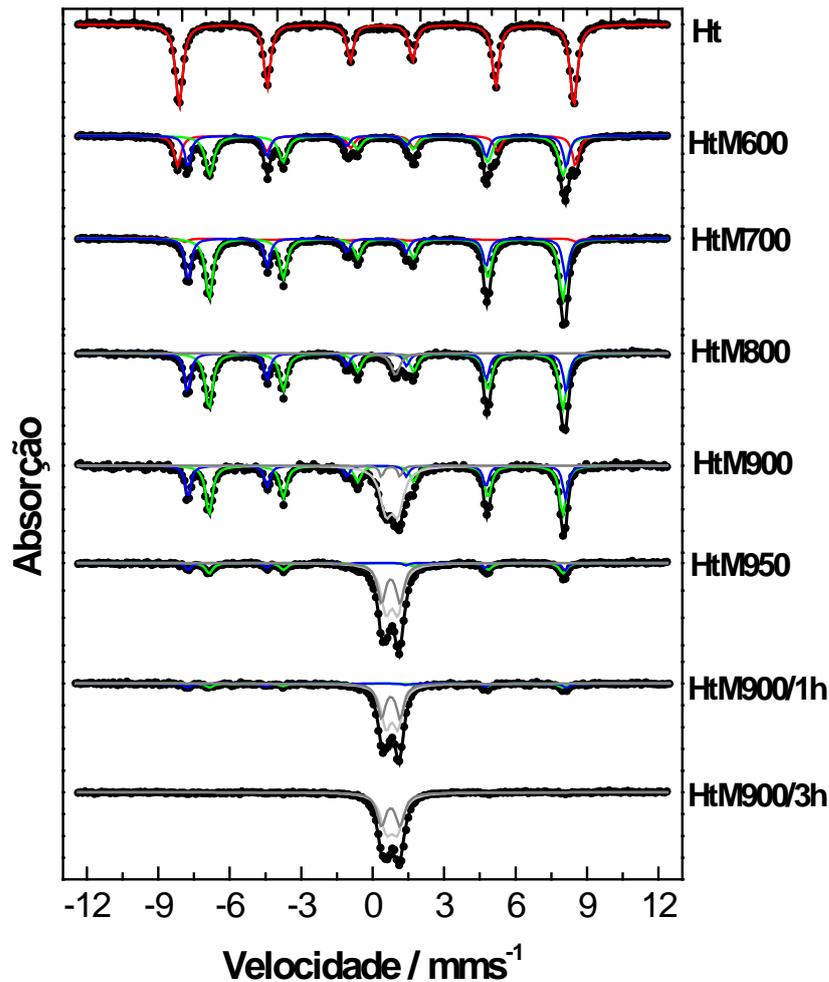


Figura 4.5. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a hematita pura Ht e após ReTP com metano (HtM) a 600, 700, 800, 900, 950,  $900^\circ\text{C}/1\text{h}$  e  $900^\circ\text{C}/3\text{h}$ .

A Figura 4.6 mostra os teores das fases de ferro obtidos por espectroscopia Mössbauer ao longo das diferentes condições da ReTP com metano. Observa-se uma diminuição gradual da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  até  $700^\circ\text{C}$ , acompanhada do surgimento, a  $600^\circ\text{C}$ , da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que é máxima a  $700^\circ\text{C}$  e decresce até  $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ . Simultaneamente, surge a  $800^\circ\text{C}$  a fase  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  que cresce de forma gradativa até  $900^\circ\text{C}/3\text{h}$  no qual passa a ser a única fase presente.

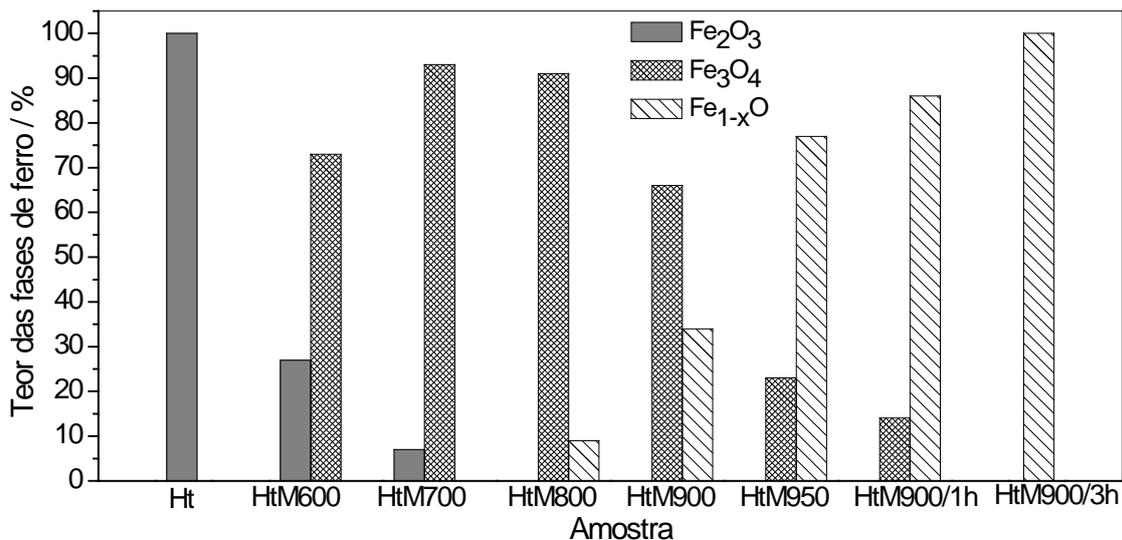


Figura 4.6. Teores das fases de ferro para as amostras de hematita antes (Ht) e após ReTP com metano (HtM) em diferentes temperaturas.

#### 4.2.3. Medidas de Magnetização

Medidas de magnetização espontânea dos materiais antes e após ReTP com  $\text{CH}_4$  foram realizadas. Os resultados mostraram que a hematita sintetizada não apresenta magnetização, como previsto. No entanto, após ReTP com metano, os materiais produzidos se tornam magnéticos. Maiores valores de magnetização foram encontrados para as amostras tratadas a 700 e 800°C (91 e 88  $\text{J T}^{-1} \text{kg}^{-1}$ , respectivamente). Conforme mostrado por resultados Mössbauer, estas foram as amostras que apresentaram maiores teores da fase magnetita cuja magnetização de saturação teórica a 25°C vai de 92 a 100  $\text{J T}^{-1} \text{kg}^{-1}$ .<sup>113</sup> Comparando estes resultados com os obtidos por DRX e espectroscopia Mössbauer, observa-se, no geral, que quanto maior o teor de magnetita, maior o valor de magnetização obtido. A partir do momento que wüstita passa a ser formada na reação, o valor de magnetização decresce. Os valores de magnetização encontrados para as outras amostras foram iguais a 65, 60 e 13  $\text{J T}^{-1} \text{kg}^{-1}$  para HtM600, 900 e 950, respectivamente.

#### 4.2.4. Análise Térmica

A quantidade de carbono formada após reação com metano foi estimada por termogravimetria (TG) e por análise elementar (CHN). Os teores de carbono encontrados são mostrados na **Tabela 4.2**. Observa-se que a reação da hematita com metano leva a formação de carbono máxima de 4,4 % por TG e de 3,9 % por análise elementar CHN, observados para a amostra HtM700. Cerca de 3 % de carbono foi formado para grande parte das outras condições da ReTP com CH<sub>4</sub>.

**Tabela 4.2.** Quantidade de carbono formado após ReTP com metano estimado por TG e por análise elementar (CHN).

Amostra	Quantidade de C / %	
	TG	CHN
HtM600	0,8	2,5
HtM700	4,4	3,9
HtM800	2,8	3,7
HtM900	2,6	3,0
HtM950	4,0	3,0
HtM900/1h	3,0	2,9
HtM900/3h	0,0	3,9

#### 4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As **Figura 4.7** e **4.8** mostram as micrografias obtidas para a hematita antes e após ReTP com CH<sub>4</sub>. As imagens MEV (**Figura 4.7**) mostram que após reação com CH<sub>4</sub> a 600°C (HtM600) o material ainda mantém grande parte das características morfológicas da hematita de partida Ht. A 900°C, HtM900 (**Figura 4.8**), observa-se o início de um processo de sinterização do material. Em temperaturas mais elevadas (950°C) ou em tempos maiores de reação com metano (900°C/1h e 3h), nota-se que a sinterização se torna mais intensa, levando à formação de partículas com faces bem definidas.

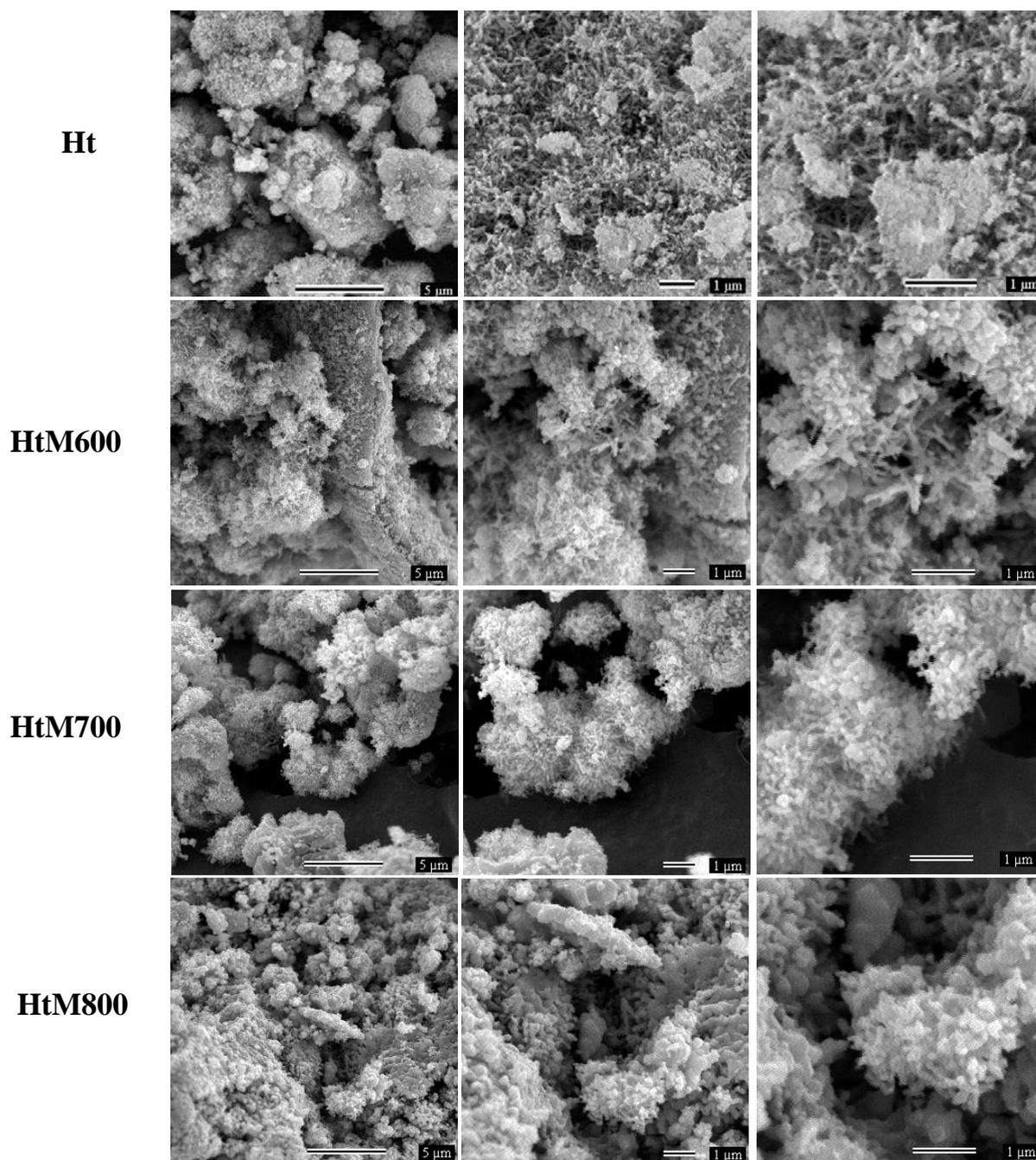


Figura 4.7. Imagens obtidas por MEV para a hematita antes (Ht) e após ReTP com metano (HtM) a 600, 700 e 800°C.

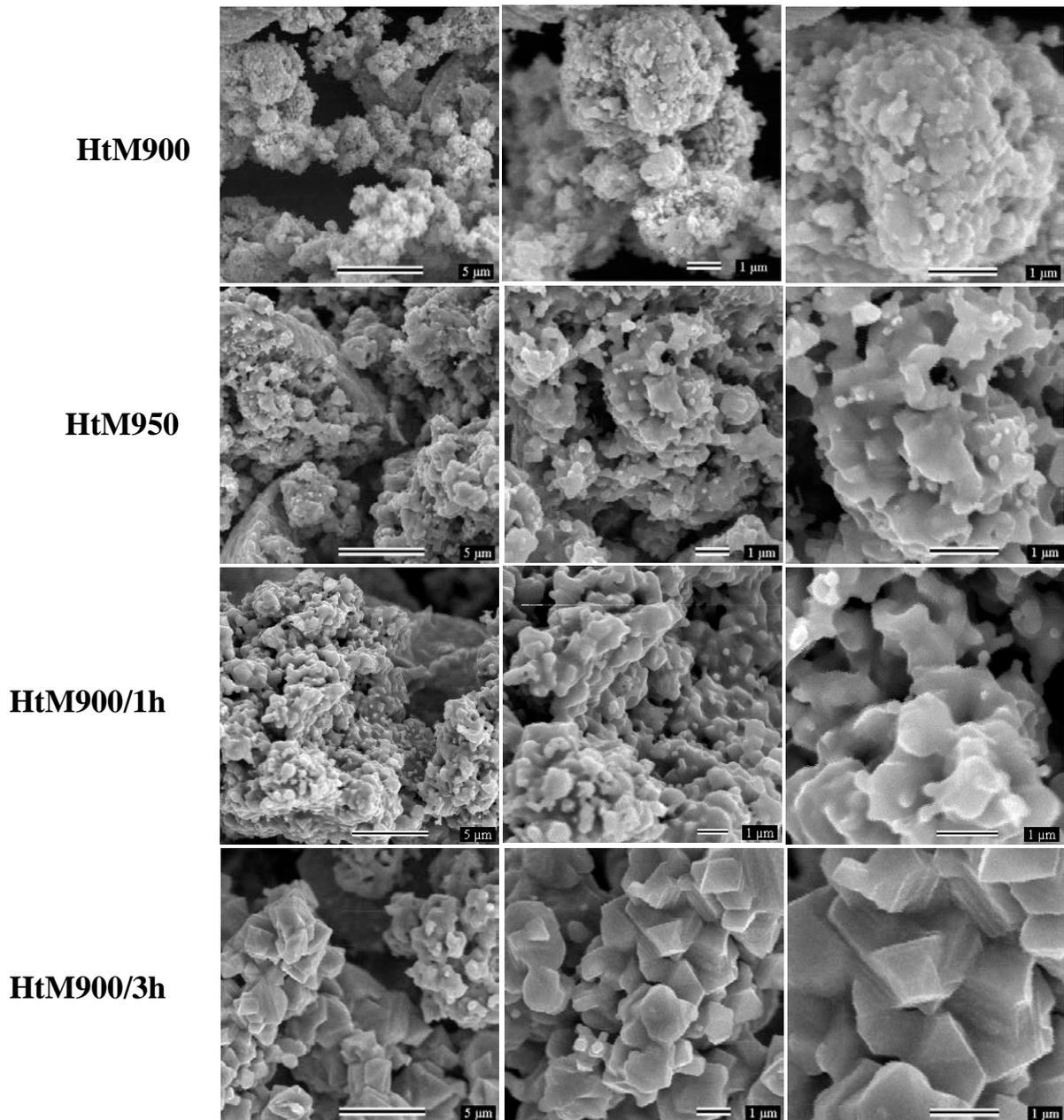


Figura 4.8. Imagens obtidas por MEV para a hematita após ReTP com metano (HtM) a 900, 950, 900°C/1h e 900°C/3h.

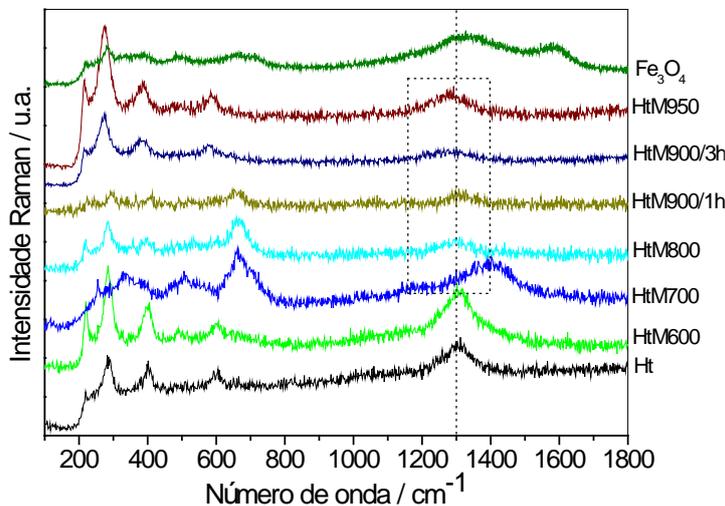
#### 4.2.6. Espectroscopia Raman

Para caracterizar os depósitos de carbono formados após ReTP com metano, espectros Raman foram obtidos. A espectroscopia Raman é uma importante técnica que permite identificar a presença de estruturas gráficas de carbono e material desordenado como carbono amorfo e defeitos nas estruturas de grafite. Estas estruturas de C apresentam modos vibracionais característicos que aparecem em regiões diferentes de um espectro Raman e facilitam a

caracterização de materiais contendo C.<sup>124, 125</sup> A espectroscopia Raman é uma técnica bastante conhecida para a caracterização de nanotubos de carbono. As principais informações obtidas a partir da análise de um espectro Raman, são:

- (i) Estrutura grafítica: aparece na região de frequência 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ , resultado da vibração conhecida como TM (tangencial mode) na qual dois átomos de C vibram tangencialmente, um contra o outro.
- (ii) Carbono amorfo e defeitos na estrutura grafítica: provoca o aparecimento da banda D entre 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ , que representa o modo vibracional de material desordenado. A razão das intensidades relativas das bandas TM e D,  $I_{\text{TM}}/I_{\text{D}}$ , é uma medida relativa da quantidade de carbono amorfo e defeitos formados no processo.
- (iii) Nanotubos de parede simples: aparece na região de baixas frequências de 100-300  $\text{cm}^{-1}$ , resultado da vibração conhecida como RBM (radial breathing mode) na qual todos os átomos de C vibram na direção radial com a mesma fase (totalmente simétrico), como se o tubo estivesse respirando.

A **Figura 4.9** mostra os espectros Raman obtidos para as amostras.



**Figura 4.9.** Espectros Raman (514,5 nm) obtidos para hematita antes (Ht) e após ReTP com metano (HtM) a 600, 700, 800, 900/1h, 900/3h e 950°C e para a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Observa-se para hematita antes da reação (Ht), sinais característicos que aparecem em baixas frequências (entre 200 e 600  $\text{cm}^{-1}$ ) e em 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Pode ser observado que a amostra HtM600 ainda mantém sinais semelhantes ao obtido para a hematita pura. Após a ReTP com metano a 700°C, aparecem sinais em aproximadamente

330, 500, 660 e 1395  $\text{cm}^{-1}$  que se assemelham aos sinais obtidos para a magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e sugere em 1395  $\text{cm}^{-1}$  que possa existir também a presença de depósitos de carbono. A partir de 800°C é possível observar um ligeiro sinal em

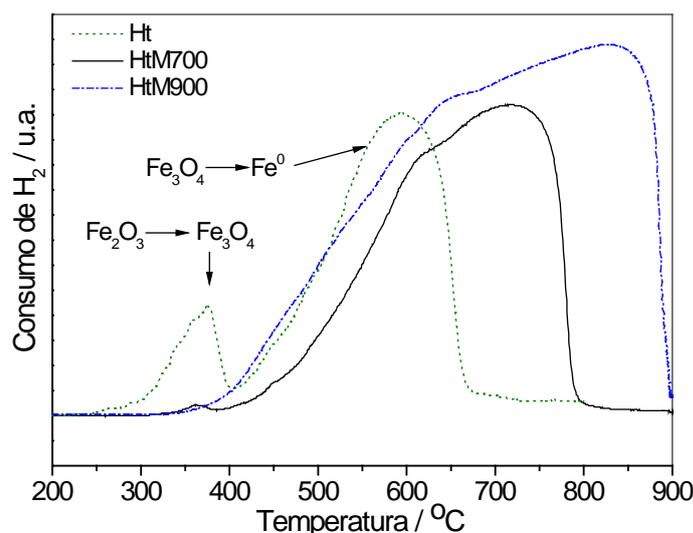
$1300\text{ cm}^{-1}$  possivelmente relacionado com a banda D atribuída à presença de carbono amorfo.

#### 4.2.7. Área Superficial

Medidas de área superficial foram realizadas através da adsorção de  $\text{N}_2$  pelo método BET. Em geral, os resultados obtidos mostraram que a área superficial da hematita após a ReTP com metano se reduz de forma significativa. A hematita sintetizada apresentou uma área superficial igual a  $17\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . No entanto, os materiais produzidos após reação a  $700^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}/1\text{h}$  e  $900^\circ\text{C}/3\text{h}$ , apresentaram valores de áreas iguais a 6; 3; 0,4; 0,4 e  $0,2\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente. A redução de área superficial observada pode estar relacionada com a sinterização do material em altas temperaturas, como também à deposição de carbono na estrutura porosa.

#### 4.2.8. Redução à Temperatura Programada

Medidas de redução à temperatura programada (RTP) foram realizadas com algumas amostras obtidas após reação com metano. A **Figura 4.10** mostra o perfil das curvas RTP obtidas para as amostras de hematita antes (Ht) e após reação com metano a  $700^\circ\text{C}$  (HtM700) e  $900^\circ\text{C}$  (HtM900).



**Figura 4.10.** Perfil RTP da hematita antes (Ht) e após reação com metano a  $700^\circ\text{C}$  (HtM700) e  $900^\circ\text{C}$  (HtM900).

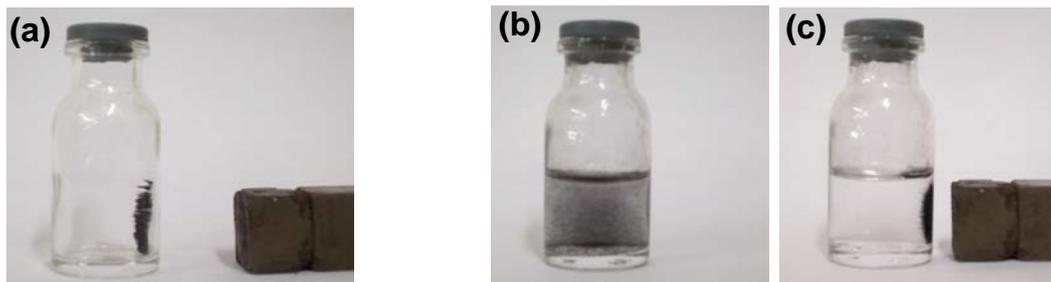
Pode ser observada na **Figura 4.10** para a hematita (Ht) a presença de dois picos de redução, um primeiro entre 250 e 400°C e um segundo entre 450 e 700°C, relacionados com a formação das fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}^0$ , respectivamente. Todas as amostras analisadas após reação com metano apresentam sinais largos e intensos relacionados à redução da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para  $\text{Fe}^0$ , porém com diferentes temperaturas de início e fim do processo de redução.

Enquanto a hematita pura é completamente reduzida até 700°C, as amostras HtM700 e HtM900 são reduzidas somente a temperaturas muito maiores, i.e. 800 e 900°C, respectivamente. Esta maior temperatura de redução deve estar relacionada com um efeito de proteção da camada de carbono formada na superfície do óxido após reação com metano.

#### 4.2.9. Testes de Deposição em Água

##### *Estudo da dispersão das partículas magnéticas em água*

Materiais magnéticos foram produzidos após ReTP da hematita com metano nas diferentes temperaturas estudadas. Observou-se que estes materiais quando próximos a um ímã são fortemente atraídos, como mostrado nas imagens da **Figura 4.11**. Uma vez dispersos em água, estes materiais podem, por exemplo, ser facilmente removidos por atração magnética.



**Figura 4.11.** Atração dos materiais produzidos por um ímã: (a) na ausência de água; (b) disperso em água e (c) em água na presença de um ímã.

A deposição em água dos materiais obtidos após ReTP com metano foi acompanhada pela medida da transmitância do material disperso em função do tempo. Os perfis da deposição em água obtidos são mostrados na **Figura 4.12**.

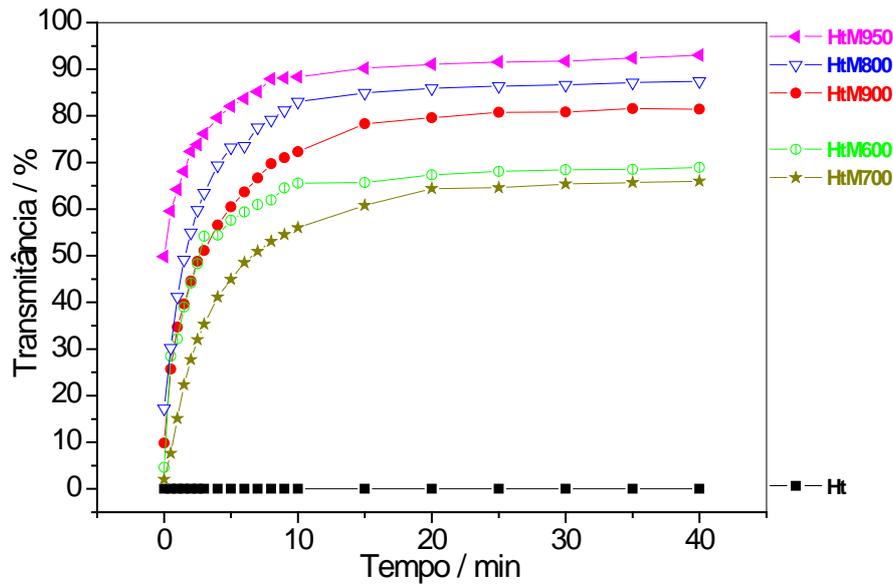


Figura 4.12. Perfil da deposição em água para a amostra hematita antes e após ReTP com metano a 600, 700, 800, 900 e 950°C.

Para a hematita antes da reação com metano, a **Figura 4.12** mostra que as partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  permanecem em suspensão ao longo do tempo, levando a uma transmitância próxima à zero. No entanto, diferentes perfis de deposição em água passam a ser obtidos para o teste das amostras após a ReTP da hematita com metano. Observa-se na **Figura 4.12**, que após aproximadamente 20 min, todas as amostras passam a apresentar um valor de transmitância constante, indicando que a quantidade média de partículas dispersas em suspensão na água após 20 min é constante. Após 40 min de teste, diferentes valores de transmitância foram obtidos, com valores crescentes para a seguinte seqüência de amostras HtM700, 600, 900, 800 e 950°C.

Os diferentes perfis de deposição obtidos podem ser reunidos em dois grupos distintos:

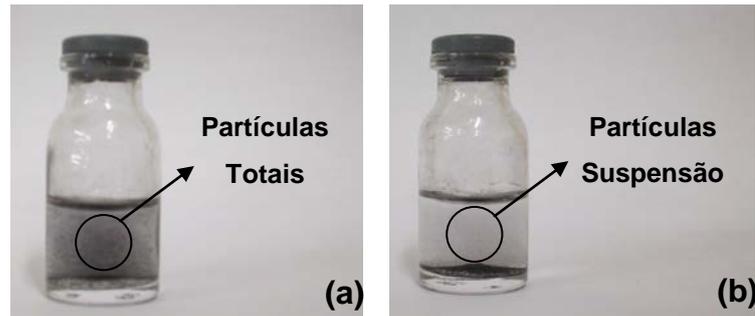
- (i) um grupo formado por partículas menos densas, que se depositam mais lentamente e que apresentam uma quantidade média de partículas suspensas maior, como HtM600 e 700 e,
- (ii) um segundo grupo, formado por partículas mais densas, cuja deposição em água é mais rápida e a quantidade média de partículas suspensas é menor, como HtM800, 900 e 950.

Conforme já discutido anteriormente nos resultados MEV, nota-se que o aumento da temperatura de reação com metano produz aglomerados com tamanhos maiores de partículas devido à sinterização do material (**Figura 4.7 e 4.8**). Estes resultados sugerem que a sinterização torna estes materiais mais densos, o que explica a menor quantidade de partículas suspensas para as amostras HtM800, 900 e 950. Por outro lado, as amostras que aparentemente não sofreram sinterização, como HtM600 e 700, formam materiais menos densos, que mantêm uma quantidade média de partículas suspensas maior. Todo material que permaneceu em suspensão é magnético, e foi removido pela aproximação de um ímã após 40 minutos de experimento.

#### *Distribuição de tamanho das partículas das dispersões*

A determinação de distribuição de tamanhos de partículas deve ser realizada de maneira cuidadosa e existem vários métodos que podem ser aplicados. Como exemplos podemos citar o tratamento estatístico de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET)<sup>126</sup> ou por microscopia de tunelamento (STM)<sup>127</sup> combinadas com programas apropriados, a estimativa feita por técnicas baseadas no espalhamento de luz,<sup>128</sup> a partir da análise de padrões de difração de pó<sup>129</sup> ou mesmo a partir da fotoemissão de raios-X (XPS).<sup>130</sup>

Nesta parte do trabalho, foi realizado um experimento bastante simples na tentativa de se ter uma idéia inicial dos tamanhos de partículas. Esta tentativa preliminar foi realizada por contagem em imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Neste estudo, alíquotas da dispersão aquosa dos materiais foram coletadas, colocadas sobre suporte apropriado e analisadas após secagem da água e preparação adequada da amostra para obtenção das imagens. Embora este método não seja adequado, ele fornece informações iniciais importantes. Foram feitas distribuições de partículas para o material que permanece em suspensão em água. A **Figura 4.13** ilustra o aspecto da amostra em suspensão coletada.



**Figura 4.13.** Aspecto da amostra em suspensão coletada para análise por MEV.

As distribuições de tamanho de partícula para HtM700 e HtM950 após 20 min de repouso (partículas suspensão) são mostradas na **Figura 4.14**. A quantidade de partículas em suspensão foi estimada a partir da separação do material decantado seguido de secagem por 24 horas e pesagem. O valor estimado foi de aproximadamente 2 % para os materiais preparados.

Pode ser observada na **Figura 4.14**, a presença de partículas em suspensão com tamanhos da ordem de nanômetros. Observam-se, para a amostra HtM700, regiões que apresentam 70 % das partículas em suspensão com tamanhos menores que 200 nm. Para a amostra HtM950, observou-se que grande parte das partículas em suspensão (55 %) apresentaram tamanhos médios entre 200 e 400 nm, como também 39 % das partículas com tamanhos menores que 200 nm.

A **Figura 4.15** mostra outras imagens MEV obtidas para os materiais em suspensão da amostra HtM700 e sugerem a presença de partículas esféricas com dimensões menores que 200 nm. Imagens obtidas por MET (**Figura 4.16**) revelaram franjas de 4,5 Å, que corresponde ao espaço d (distância interplanar) da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esse valor é semelhante ao espaço d calculado com base em dados de DRX (4,4 Å). As imagens de MET não mostram evidências claras de depósitos de carbono. Isto é provavelmente devido ao baixo teor de carbono amorfo presente na amostra.

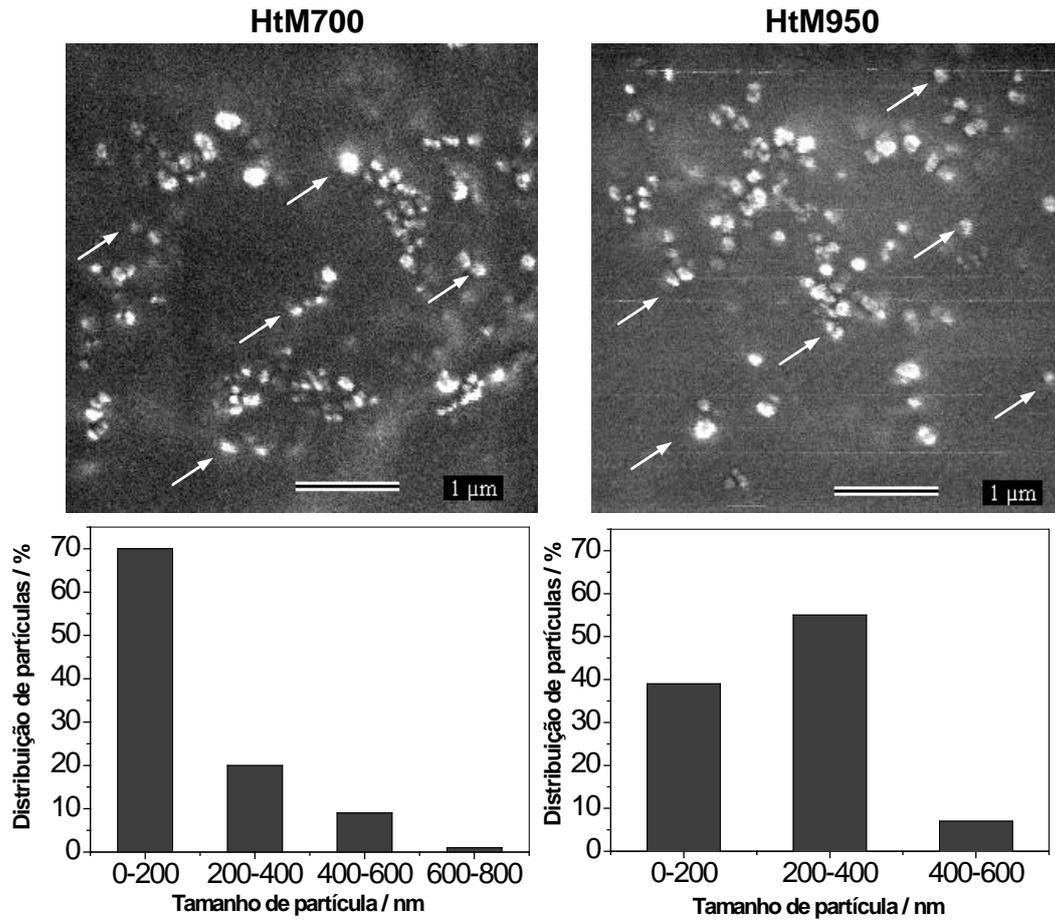


Figura 4.14. Imagens MEV das partículas em suspensão das amostras HtM700 e HtM950 e seus respectivos histogramas da distribuição de tamanho de partículas.

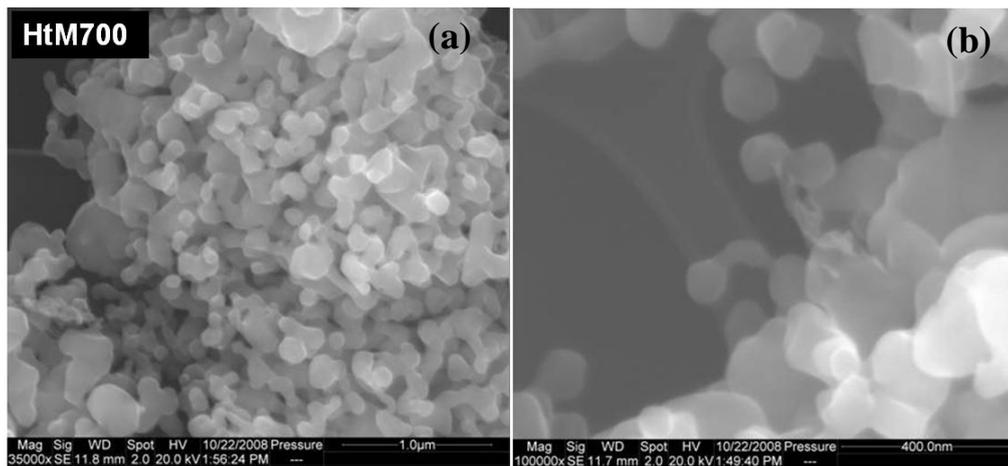


Figura 4.15. Imagens obtidas por MEV para a fração suspensa em acetona da amostra HtM700 (a) com maiores detalhes do material mostrados em (b).

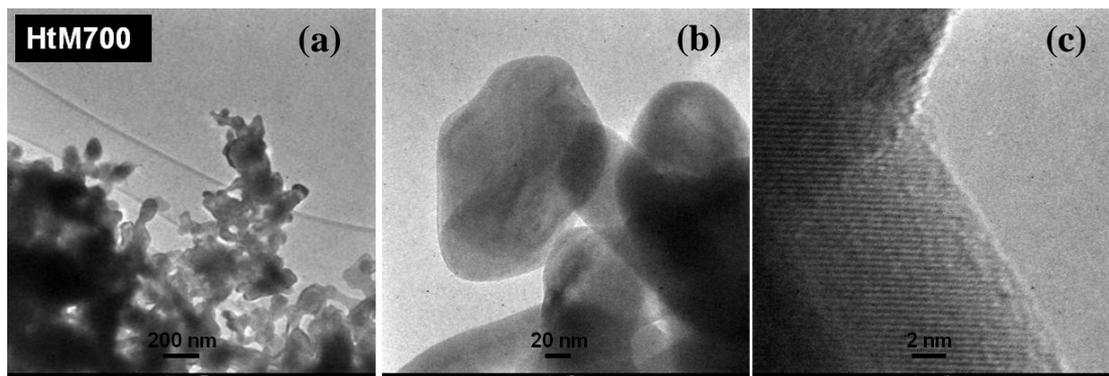


Figura 4.16. Imagens obtidas por MET para a fração suspensa em acetona da amostra HtM700 (a) com maiores detalhes do material mostrados em (b) e (c).

### 4.3. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CLOROBENZENO

Os materiais produzidos a partir da reação de hematita com metano foram testados como adsorventes magnéticos de clorobenzeno. Pode ser observado nos resultados das adsorções apresentados na **Figura 4.17** que a hematita pura (Ht), que possui caráter superficial hidrofílico, não adsorve o clorobenzeno (ClB). No entanto, após reação com metano, a adsorção aumenta fortemente o que pode ser um indicativo da formação de carbono na superfície do material.

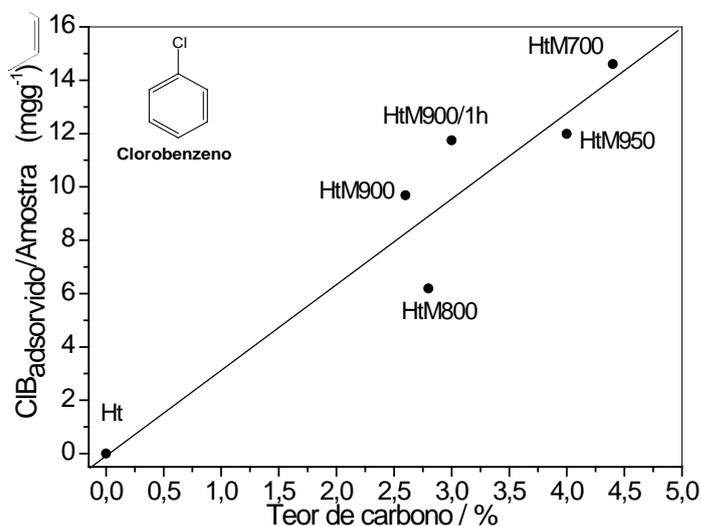


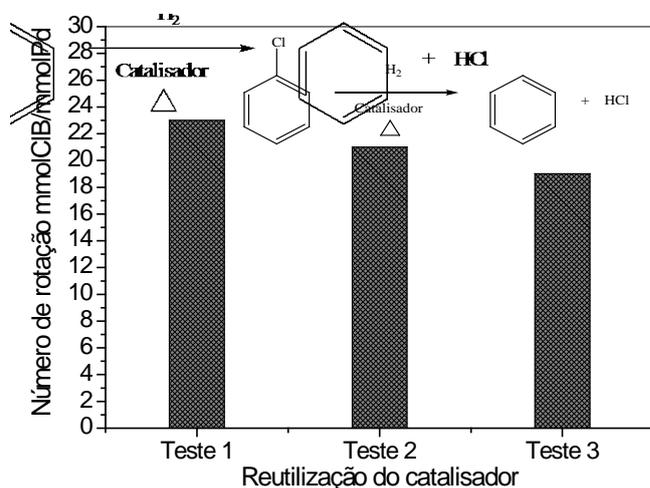
Figura 4.17. Adsorção de clorobenzeno (ClB) em função do teor de carbono presente nos diferentes materiais produzidos.

Nota-se que as amostras que mostraram as maiores adsorções de clorobenzeno, HtM700 e HtM950, são as que possuem os maiores teores de carbono (ca. 4 %). A **Figura 4.17** mostra que a capacidade de adsorção de clorobenzeno tende a aumentar com o teor de carbono formado nas nanopartículas.

#### 4.4. TESTES DE RECUPERAÇÃO MAGNÉTICA DO CATALISADOR E SEU REUSO PARA A HIDROGENODESCLORAÇÃO

A amostra obtida após ReTP com metano a  $700^\circ\text{C}$  (HtM700), que apresentou maior quantidade de depósitos de carbono, foi testada como suporte do catalisador Pd em reações de conversão de clorobenzeno em benzeno (hidrogenodescloração). A **Figura 4.18** mostra o resultado da conversão de clorobenzeno em benzeno após sucessivas reutilizações do catalisador.

Pode ser observado na **Figura 4.18**, que o catalisador Pd(5 %)/HtM700 converte cerca de 23 mmol de clorobenzeno por mmol de Pd no Teste 1. Após o Teste 1, o catalisador foi simplesmente retido por separação magnética e uma nova carga de clorobenzeno foi adicionada para o Teste 2. Nota-se, que no Teste 2, o catalisador mantém uma conversão similar ao teste inicial, mostrando que o catalisador foi separado/recuperado com sucesso. O mesmo catalisador foi novamente recuperado magneticamente e reutilizado em um terceiro teste. Atividade similar aos Testes 1 e 2 foi novamente mostrada. Observa-se uma pequena tendência de desativação do catalisador, que deve estar relacionada a dois processos distintos bem conhecidos para a reação de hidrogenodescloração:



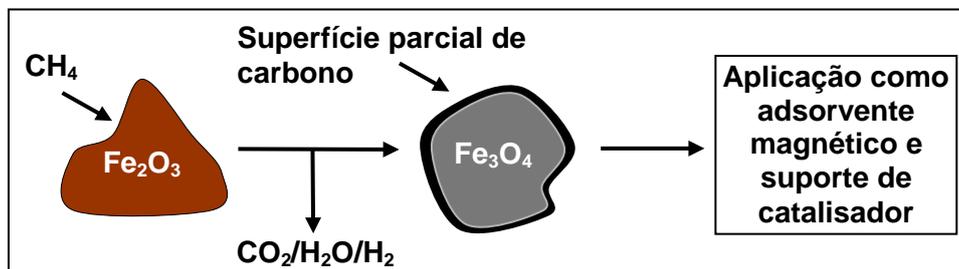
**Figura 4.18.** Conversão de clorobenzeno (CIB) em benzeno pelo catalisador Pd(5 %)/HtM700.

- (i) a lixiviação de Pd na solução. Devido ao uso de etanol, a lixiviação de Pd ocorre em pequena extensão.
- (ii) o envenenamento de Pd pela formação de  $\text{PdCl}_2$ . Devido à formação de HCl durante a reação, a superfície de Pd pode ser oxidada formando cloretos que são inativos para a reação.

Os resultados obtidos sugerem que os materiais preparados podem ser utilizados como suportes de catalisadores como Pd e serem recuperados do meio por simples processo de separação magnética.

#### 4.5. CONCLUSÕES PARCIAIS – PARTE A

Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pode ser reduzida por metano ( $\text{CH}_4$ ) para formar materiais nanoestruturados a base de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e carbono (**Figura 4.19**).



**Figura 4.19.** Materiais nanoestruturados magnéticos a base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e carbono obtidos a partir da reação da hematita com metano.

Esta reação ocorre através do processo CVD, no qual foram acompanhadas por Reações à Temperatura Programada (ReTP) interrompidas em diferentes condições: 600, 700, 800, 900, 950 e 900°C por 1 e 3h. Resultados de DRX e Mössbauer mostraram a formação de magnetita em todas as condições estudadas (exceto a 900°C/3h), sendo observadas também a 600 e 700°C pequenas quantidades de hematita e, em temperaturas acima de 800°C, proporções variadas de wustita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ). Elevadas temperaturas e longos tempos de reação com metano provocaram a sinterização do material, confirmada por MEV, medidas RTP e área BET. Maior quantidade de depósitos de carbono (~ 4 %) foi estimada por TG e CHN para o material após ReTP com metano a 700°C (HtM700). Estes materiais, quando dispersos em água, apresentaram a presença de partículas menores que 200 nm. Os materiais produzidos foram testados como adsorventes magnéticos de clorobenzeno (CIB) e mostraram que a capacidade de adsorção tende a aumentar com o teor de carbono depositado na superfície das nanopartículas (14,5  $\text{mg}_{\text{CIB}}/\text{g}_{\text{amostra}}$  para HtM700). Reações de hidrogenodescloração foram realizadas com a amostra HtM700 usada como suporte de Pd e mostraram grande conversão de clorobenzeno em benzeno, mesmo após o terceiro uso do material (23-21  $\text{mmol}_{\text{CIB}}/\text{mmol}_{\text{Pd}}$ ).

**PARTE B: REAÇÃO DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COM ETANOL**

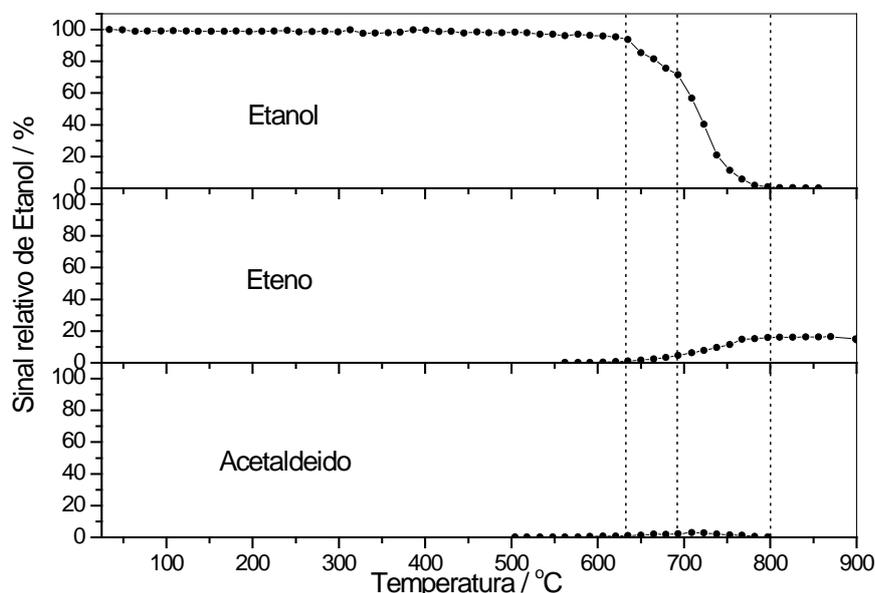
**RESUMO**

Na primeira parte deste capítulo, observou-se, a partir da reação entre hematita e metano, a produção de compósitos magnéticos nanoestruturados com depósitos de carbono não muito significativos. Partiu-se, então, para o estudo de uma nova fonte de carbono, o etanol. Na segunda parte deste capítulo serão apresentados os resultados das Reações à Temperatura Programada (ReTP) envolvendo hematita e etanol para a produção de compósitos nanoestruturados magnéticos recobertos por filamentos de carbono. As reações foram realizadas nas seguintes condições: 350, 600, 700, 800, 900, 950 e 900°C por 1 e 3h. DRX e Mössbauer mostraram que grande parte da hematita é reduzida para magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a 350°C, além de wustita (Fe<sub>1-x</sub>O) e pouca quantidade de ferro metálico (Fe<sup>0</sup>) a 600°C. Em temperaturas mais elevadas, hematita é convertida em carbeto de ferro (Fe<sub>3</sub>C) e ferro metálico. TG, MEV, espectroscopia Raman e medidas de área BET sugerem, após ReTP a partir de 700°C, a formação de depósitos de carbono acima de 44 % com elevados valores de área com relação à hematita pura. Resultados preliminares da ativação de carbono com CO<sub>2</sub> destes materiais mostraram um aumento de 65 % no valor da área superficial. Os materiais quando dispersos em água mostraram grande quantidade de partículas menores que 200 nm. Testes destes materiais como suporte de catalisadores Pd em reações de hidrogenação mostraram resultados promissores.

#### 4.6. PERFIL DAS CURVAS ReTP DE ETANOL COM Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

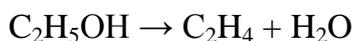
Materiais nanoestruturados a base de ferro recobertos com filamentos de carbono foram preparados pela reação de hematita sintética com etanol. As Reações à Temperatura Programada (ReTP) foram realizadas para estudo do efeito da temperatura na reação do óxido de ferro com etanol. Os sinais obtidos referem-se à variação da área relativa do etanol ao longo da ReTP e à formação de produtos de reação detectáveis por FID.

A **Figura 4.20** mostra a ReTP para o branco, ou seja, para a reação com etanol sem a presença de hematita feito inicialmente para a comparação dos resultados.



**Figura 4.20.** Curvas ReTP com etanol até 900°C para o experimento branco (sem hematita).

Observam-se, na **Figura 4.20**, o consumo de etanol e a formação de dois produtos de reação (acetaldeído e eteno). Observa-se, pelas curvas, que o etanol começa a se decompor termicamente (pirólise), na ausência de hematita, somente à temperaturas acima de 630°C. A partir de 800°C, todo o etanol que entra no forno é consumido. O principal produto de decomposição observado foi o eteno, formado pela desidratação do etanol, conforme mostrado na **Equação 4.3**.



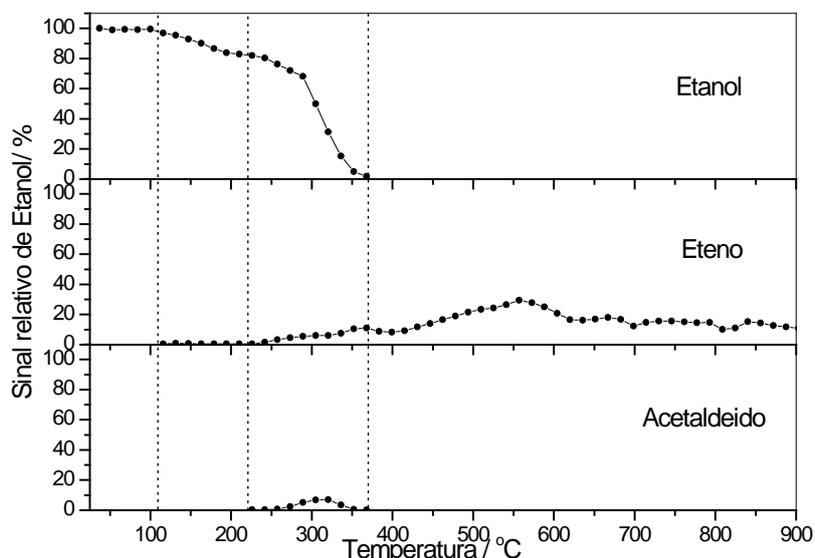
**Equação 4.3**

Também foi possível observar traços de outros produtos, tais como acetaldeído e metanol. Observou-se também a deposição de carbono na lâ de quartzo e nas paredes do tubo de quartzo, formado segundo a **Equação 4.4**.



É importante destacar que o detector FID não é capaz de detectar produtos totalmente oxidados, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e mesmo o CO é difícil de ser observado. Além disso, como o H<sub>2</sub> é usado como combustível da chama do detector, ele também não pode ser detectado. Assim, estes produtos podem também ter sido formados em altas concentrações durante a ReTP, mas não puderam ser observados.

A **Figura 4.21** mostra as curvas ReTP da reação da hematita com etanol.

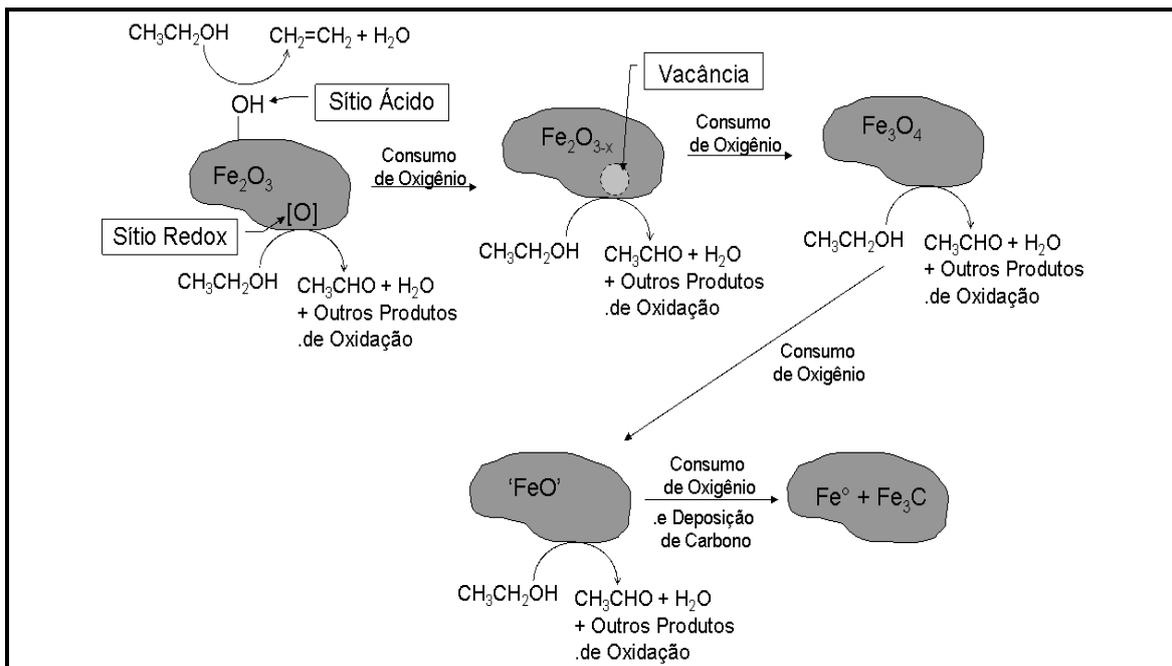


**Figura 4.21.** Curvas ReTP com etanol até 900°C para a hematita.

Na **Figura 4.21** observa-se que o consumo de etanol na presença de hematita ocorre em duas etapas principais: (i) a primeira entre 110 e 220°C que leva a um consumo máximo de 17 % de etanol e à formação de pequenas quantidades de eteno que se inicia a 110°C, e (ii) a segunda entre 220 e 370°C que leva a 100 % de consumo de etanol, com o aumento da quantidade de eteno e formação de acetaldeído, que chega a um máximo de 7 % em aproximadamente 310°C. A partir de 370°C todo o etanol é consumido, ocorrendo um aumento da

quantidade de eteno formado que atinge um máximo de 30 % em  $550^\circ\text{C}$  e, em seguida, decresce chegando a 10 % no final da ReTP.

Comparando os resultados obtidos para a ReTP com etanol na ausência de hematita (experimento branco, **Figura 4.20**) e na presença de hematita (**Figura 4.21**), nota-se, de maneira geral, que, na presença do óxido, ocorre uma diminuição na temperatura de consumo do etanol e na formação dos produtos de reação eteno e acetaldeído. Na presença de hematita, a formação de eteno ocorre a partir da desidratação do etanol, catalisada por grupos ácidos superficiais da hematita, enquanto a formação de acetaldeído e outros produtos de oxidação do etanol pode ser explicada com base na oxidação do álcool por oxigênios deste óxido, o que levaria à sua redução até ferro metálico. Estas reações são esquematizadas na **Figura 4.22**.



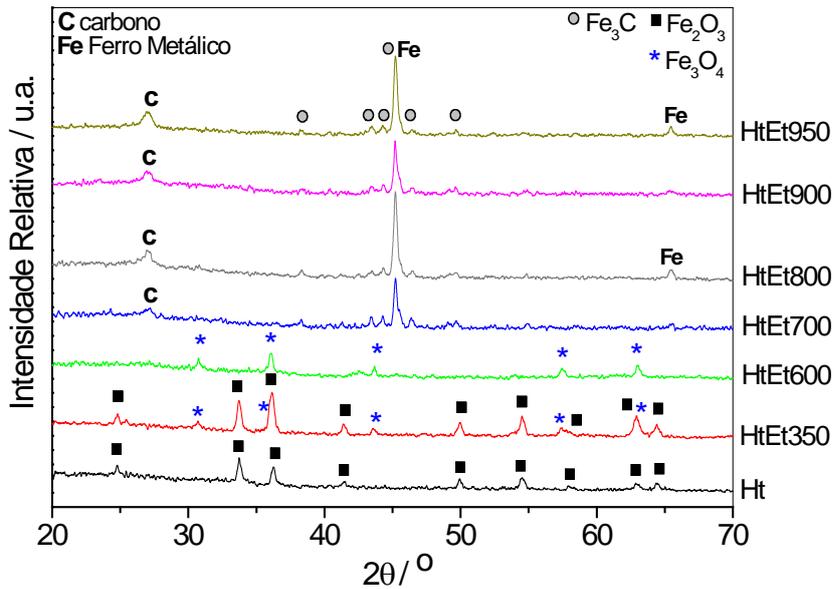
**Figura 4.22.** Esquema do processo de redução da hematita pelo etanol.

Para estudar as transformações ocorridas com a hematita durante a ReTP com etanol, novos testes foram realizados interrompendo a reação em diferentes temperaturas tais como  $350$ ,  $600$ ,  $700$ ,  $800$ ,  $900$  e  $950^\circ\text{C}$  e a  $900^\circ\text{C}$  durante 1h e 3h para estudos do efeito do tempo de reação em uma mesma temperatura. Os produtos finais obtidos após os diferentes tratamentos da ReTP com etanol foram em seguida caracterizados por diferentes técnicas.

## 4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.7.1. Difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos para a hematita antes e após ReTP com etanol nas temperaturas de 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C são apresentados na **Figura 4.23**. Os difratogramas das amostras 900°C/1h e 900°C/3h são mostrados no Anexo 1, **Figura 4B**. A **Tabela 4.3** resume as informações obtidas a partir da análise dos difratogramas.



**Figura 4.23.** Difratogramas de Raios-X obtidos para a hematita pura Ht e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C.

**Tabela 4.3.** Fases identificadas e os respectivos tamanho de cristalito observados para a hematita antes (Ht) e após ReTP com etanol.

Amostra	Tamanho de cristalito das fases identificadas* / nm				
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>0</sup>	Fe <sub>3</sub> C	C
Ht	21	-	-	-	-
HtEt350	27	26	-	-	-
HtEt600	-	28	-	-	-
HtEt700	-	-	29	41	7
HtEt800	-	-	30	41	8
HtEt900	-	-	29	35	11
HtEt950	-	-	31	23	9
HtEt900/1h	-	-	20	-	19
HtEt900/3h	-	-	39	-	20

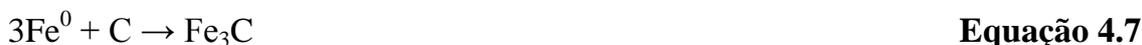
\* Obtidos através da equação de Scherrer.

\*\* Fonte de Radiação: Cobre (K $\alpha$  = 0,154 nm).

A hematita sintetizada foi identificada segundo PDF 1-1053, confirmando a presença da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tamanhos médios de cristalitos iguais a 21 nm. Observa-se, na **Figura 4.23**, que parte da fase hematita se converte na fase magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PDF 1-1111) após reação com etanol a 350°C. Nesta temperatura, foi mostrado anteriormente pela curva ReTP (**Figura 4.21**) um forte consumo de etanol. Após ReTP a 600°C foi possível identificar, por difração de raios-X, apenas a presença da fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com tamanhos médios de cristalitos iguais a 28 nm, formada segundo a reação mostrada na **Equação 4.5**.



Após ReTP com etanol a 700, 800, 900 e 950°C ocorre a formação de ferro metálico (Fe<sup>0</sup>, PDF 1-1267), carbeto de ferro (Fe<sub>3</sub>C, PDF 23-1113) e é possível identificar a presença de depósitos de carbono (C, PDF 26-1077). Estes produtos são formados segundo as seguintes reações mostradas nas **Equações 4.6 e 4.7**:



Tamanhos de cristalitos em torno de 30 nm foram determinados para a fase Fe<sup>0</sup> formada após reação com etanol em temperaturas iguais e maiores que 700°C. A fase Fe<sub>3</sub>C passa de tamanhos de cristalito iguais a 41 nm a 700 e 800°C para 35 e 23 nm a 900 e 950°C, respectivamente. Baixos valores de tamanho de cristalito foram determinados para os depósitos de C formados (de 7 a 20 nm).

#### 4.7.2. Espectroscopia Mössbauer

As amostras após reação com etanol foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer. A **Figura 4.24** mostra os espectros Mössbauer obtidos após ReTP a 350, 600, 700, 800, 900, 950, 900°C/1h e 900°C/3h. Os parâmetros hiperfinos obtidos para as diferentes fases identificadas são apresentados na **Tabela 4B**, no Anexo 1.

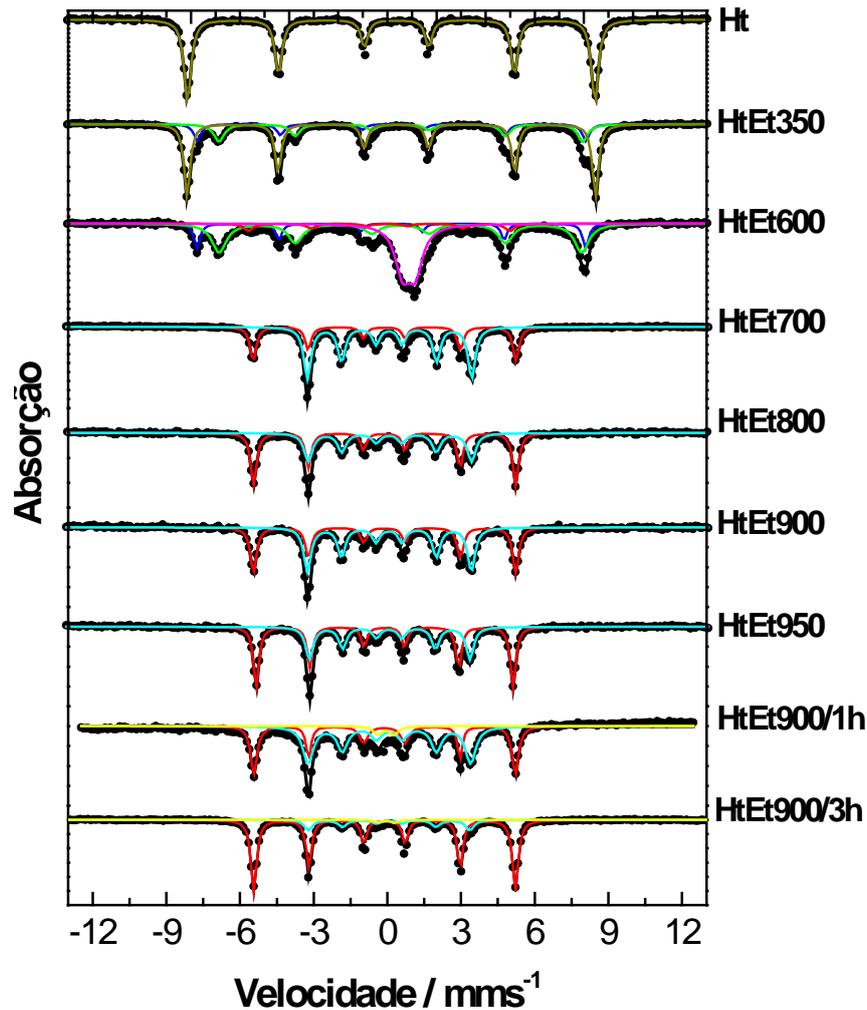


Figura 4.24. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a hematita pura Ht e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700, 800, 900, 950, 900°C/1h e 900°C/3h.

Por espectroscopia Mössbauer, foi possível confirmar a fase hematita obtida que mostra um sexteto bem definido com parâmetros hiperfinos característicos da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 4.24, Tabela 4B). Após ReTP com etanol a 350°C, 40 % da hematita inicial se reduz a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que aparece na Figura 4.24 na forma de dois sextetos atribuídos aos sítios octaédrico (24 % de área) e tetraédrico da magnetita (16 % de área). Após ReTP a 600°C, não há mais sinais referentes a fase hematita, confirmando os resultados obtidos por DRX. A 600°C, hematita se reduz a 59 % de magnetita, 34 % de wüstita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) e 7 % de ferro metálico. Dados de DRX, a esta temperatura, não mostraram a formação de  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  e  $\text{Fe}^0$ , sugerindo que estas fases a 600°C se encontram altamente dispersas e apresentam baixos valores de tamanho de cristalitos. Os

resultados Mössbauer mostram que a partir de 700°C as únicas fases de ferro formadas após reação com etanol são ferro metálico e carbeto de ferro (Fe<sub>3</sub>C). O carbeto de ferro é formado a partir da reação de carbono produzido com a pirólise do etanol e da fase Fe<sup>0</sup> formada.

A formação das fases reduzidas de ferro a partir da reação da hematita com etanol, mostradas por DRX e Mössbauer são resumidas nas equações apresentadas abaixo (**Equação 4.9**).



Após ReTP a 700°C, forma-se 35 % de Fe<sup>0</sup> e 65 % de Fe<sub>3</sub>C. A quantidade da fase Fe<sup>0</sup> aumenta a 800°C (56 % Fe<sup>0</sup> e 44 % Fe<sub>3</sub>C), se mantém a 950°C (57 % Fe<sup>0</sup> e 43 % Fe<sub>3</sub>C), porém, a 900°C observa-se uma diminuição da fase Fe<sup>0</sup> (46 % Fe<sup>0</sup> e 54 % Fe<sub>3</sub>C). Ao manter a reação a 900°C por 1h, a quantidade de Fe<sup>0</sup> e Fe<sub>3</sub>C tende a se manter constante (42 % Fe<sup>0</sup> e 53 % Fe<sub>3</sub>C), mas após 3h de reação a quantidade de ferro cresce significativamente (81 % Fe<sup>0</sup> e 17 % Fe<sub>3</sub>C) conforme mostrado por DRX pelo aumento considerável da intensidade dos picos. Observa-se a 900°C por 1h e 3h a formação também da fase γ-Fe não muito comum de ser observada, pois não é estável a temperatura ambiente, mas pode ser estabilizada pela adição de carbono ao ferro aquecido acompanhado de um resfriamento suficientemente rápido, formando a fase conhecida como martensítica.

A **Figura 4.25** mostra os teores das fases de ferro obtidos por espectroscopia Mössbauer ao longo das diferentes condições da ReTP com etanol. Observa-se que a fase hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) está presente até 350°C de reação, na qual surge também a fase magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) que cresce de 40 a 60 % até 600°C. A 600°C surge a fase wüstita (Fe<sub>1-x</sub>O) que em temperaturas mais elevadas desaparece para formar Fe<sup>0</sup>. Nota-se também, a 600°C, o início da formação de Fe<sup>0</sup> que aumenta em temperaturas mais elevadas. A partir de 700°C, a formação

de  $\text{Fe}^0$  é acompanhada pela presença de carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), mantendo aproximadamente constante a variação das proporções entre as fases até  $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ . A fase  $\gamma\text{-Fe}$  passa a estar presente após reação a  $900^\circ\text{C}$  por 1h, porém em quantidades mínimas.

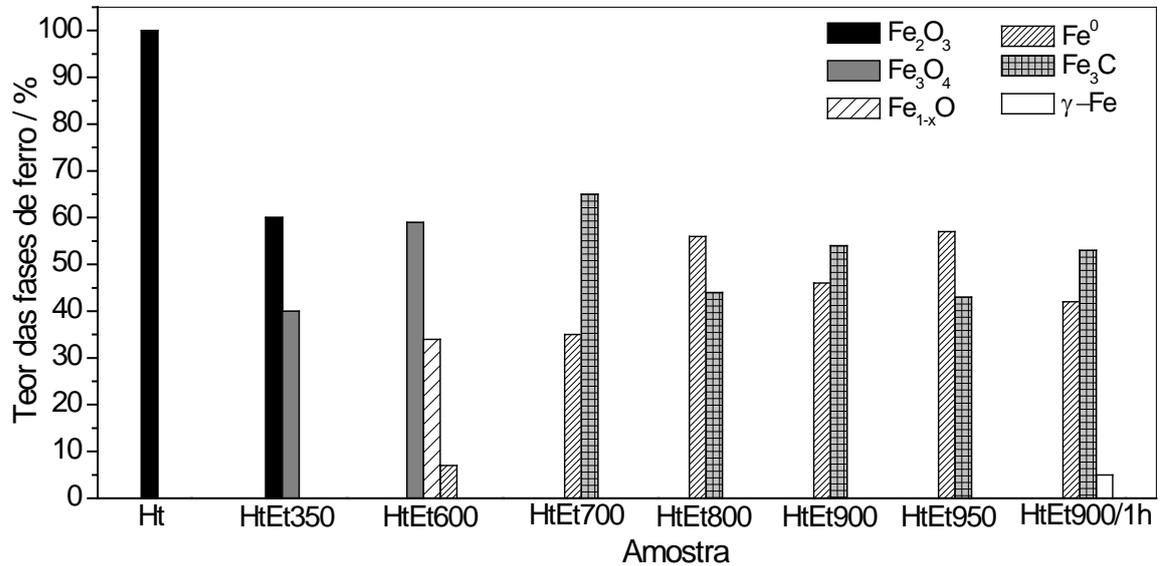


Figura 4.25. Teores das fases de ferro para as amostras de hematita antes (Ht) e após ReTP com etanol (HtEt) em diferentes temperaturas.

### 4.7.3. Medidas de Magnetização

Valores de magnetização espontânea foram obtidos para os materiais antes e após ReTP com etanol. Observou-se que todos os materiais após ReTP com etanol se tornam magnéticos. Os valores de magnetização espontânea encontrados foram iguais a 25, 50, 57, 49, 51, 65, 26 e  $109 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  para as amostras HtEt350, 600, 700, 800, 900, 950, 900/1h e 900/3h, respectivamente. O valor obtido de magnetização é influenciado pela quantidade de C produzido no processo, uma vez que a magnetização é calculada por kg de amostra e as diferentes condições de reação levaram a produção de diferentes quantidades de carbono. Os teores dos depósitos de carbono formados serão determinados na próxima sessão.

#### 4.7.4. Análise Térmica

Análises termogravimétricas foram realizadas para determinar o teor dos depósitos de carbono formados após ReTP com etanol nas diferentes temperaturas. A **Figura 4.26** mostra as curvas TG, DTG e DTA obtidas para hematita antes e após reação com etanol a 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C.

As curvas TG apresentadas na **Figura 4.26 (A)** mostram que para a hematita pura Ht, observa-se uma pequena perda de massa que atinge um máximo de ca. 4 % durante a análise TG. Esta perda de massa possivelmente está relacionada com a pequena presença de reagentes de partida da síntese como  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Após ReTP com etanol a 350 e 600°C nota-se um ligeiro ganho de massa de 3,3 % a 310°C para a amostra HtEt600 e de 3,8 e 1,1 % a 510°C para as amostras HtEt600 e HtEt350, respectivamente. Estes pequenos ganhos de massa estão relacionados com a oxidação da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ainda presente em considerável quantidade nestas amostras, conforme mostrado por Mössbauer. O maior ganho de massa observado para a amostra HtEt600 se explica pela presença ainda das fases  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  e  $\text{Fe}^0$  formadas nesta condição. A curva DTA para a amostra HtEt600 (**Figura 4.26 (C)**), mostra uma série de eventos exotérmicos em cerca de 220, 280 e 335°C atribuídos à oxidação da magnetita e de depósitos de C amorfo formados durante a reação. Também nota-se, nesta mesma curva, em 410 e 625°C dois outros pequenos eventos exotérmicos atribuídos a oxidação das fases  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  e  $\text{Fe}^0$ , respectivamente.

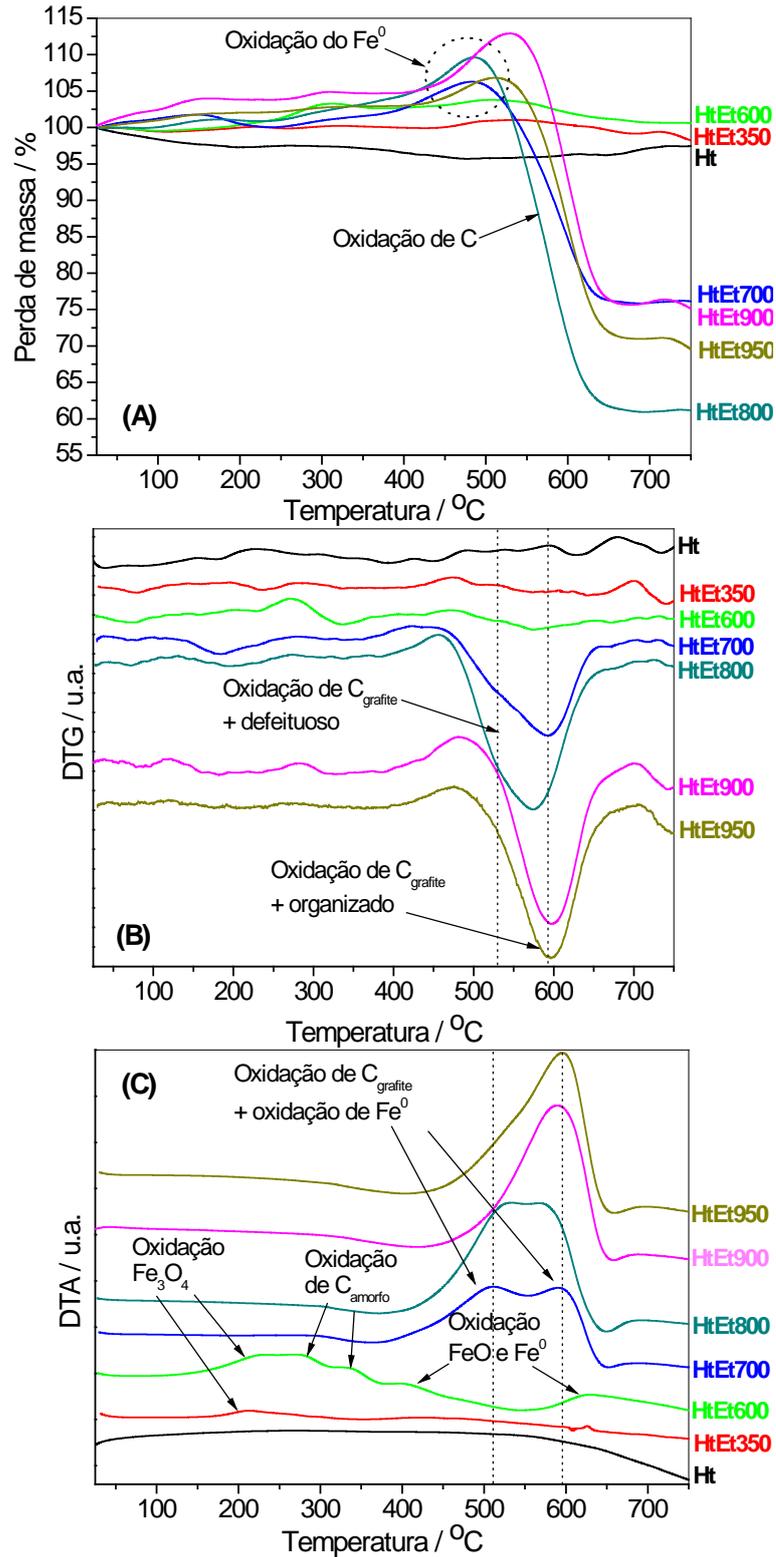


Figura 4.26. Curvas TG (A), DTG (B) e DTA (C) em ar obtidas para a hematita pura Ht e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C.

Comportamento bastante diferente é apresentado para as amostras após ReTP com etanol a 700, 800, 900 e 950°C, **Figura 4.26 (A)**. Para estas amostras observam-se pequenos ganhos de massa até 400°C possivelmente devido à oxidação da fase Fe<sub>3</sub>C, seguido de um ganho de massa a partir de 400°C atribuído à oxidação da fase Fe<sup>0</sup>. Estes ganhos de massa foram iguais a 6,3 % (700°C), 9,6 % (800°C), 12,9 % (900°C) e 6,8 % (950°C). Perdas de massa intensas são observadas em seguida, entre 455 e 700°C, chegando a 24, 39, 25 e 30 % de massa perdida a 700, 800, 900 e 950°C, respectivamente. Estas perdas de massa foram atribuídas à oxidação do carbono formado durante a reação. As derivadas destas curvas TG (DTG, **Figura 4.26 (B)**) mostram, para as amostras após ReTP a 700 e 800°C, a presença picos mais alargados com ombros em 525°C que indicam a formação de diferentes formas de C, como a presença de defeitos nas estruturas gráficas. Estes ombros não estão presentes nas amostras HtEt900 e HtEt950, que apresentam um pico em temperaturas mais elevadas (598°C), sugerindo a presença de estruturas de C mais organizadas e sem defeito. As curvas DTA (**Figura 4.26 (C)**) mostram fortes eventos exotérmicos para estas amostras atribuídos à oxidação da fase Fe<sup>0</sup> e à perda dos depósitos de C formados. Estas curvas DTA ilustram mais uma vez uma tendência geral de que quanto maior a temperatura de reação com etanol, mais seletiva se torna a forma de C produzida. Maior quantidade de picos exotérmicos e picos mais alargados são observados após ReTP a 700°C e um pico mais estreito e melhor definido é observado após ReTP a 900°C.

O estudo por termogravimetria do efeito do tempo de reação na formação dos depósitos de C para as amostras após ReTP com etanol, a 900°C, 900°C/1h e 900°C/3h é apresentado na **Figura 4C**, no Anexo 1. A análise das curvas TG da **Figura 4C** mostra ganhos de massa iguais a 12,9 % (900°C), 5,5 % (900°C/1h) e 7,0 % (900°C/3h), referentes à oxidação da fase Fe<sup>0</sup> e perdas de massa intensas atribuídas à oxidação dos depósitos de C, iguais a 25, 61 e 23 % de massa perdida após 900°C, 900°C/1h e 3h, respectivamente. Nota-se, pelas curvas DTG e DTA, que estas perdas de C são exotérmicas e ocorrem a temperaturas

próximas a 600°C. De maneira geral, quanto maior o tempo de reação a 900°C mais estreito se torna o pico observado.

A quantidade de carbono formado após reação com etanol foi estimada por termogravimetria (TG) e por análise elementar (CHN). Os valores calculados são mostrados na **Tabela 4.4**.

**Tabela 4.4.** Quantidade de carbono formado após ReTP com etanol estimado por TG e por análise elementar (CHN).

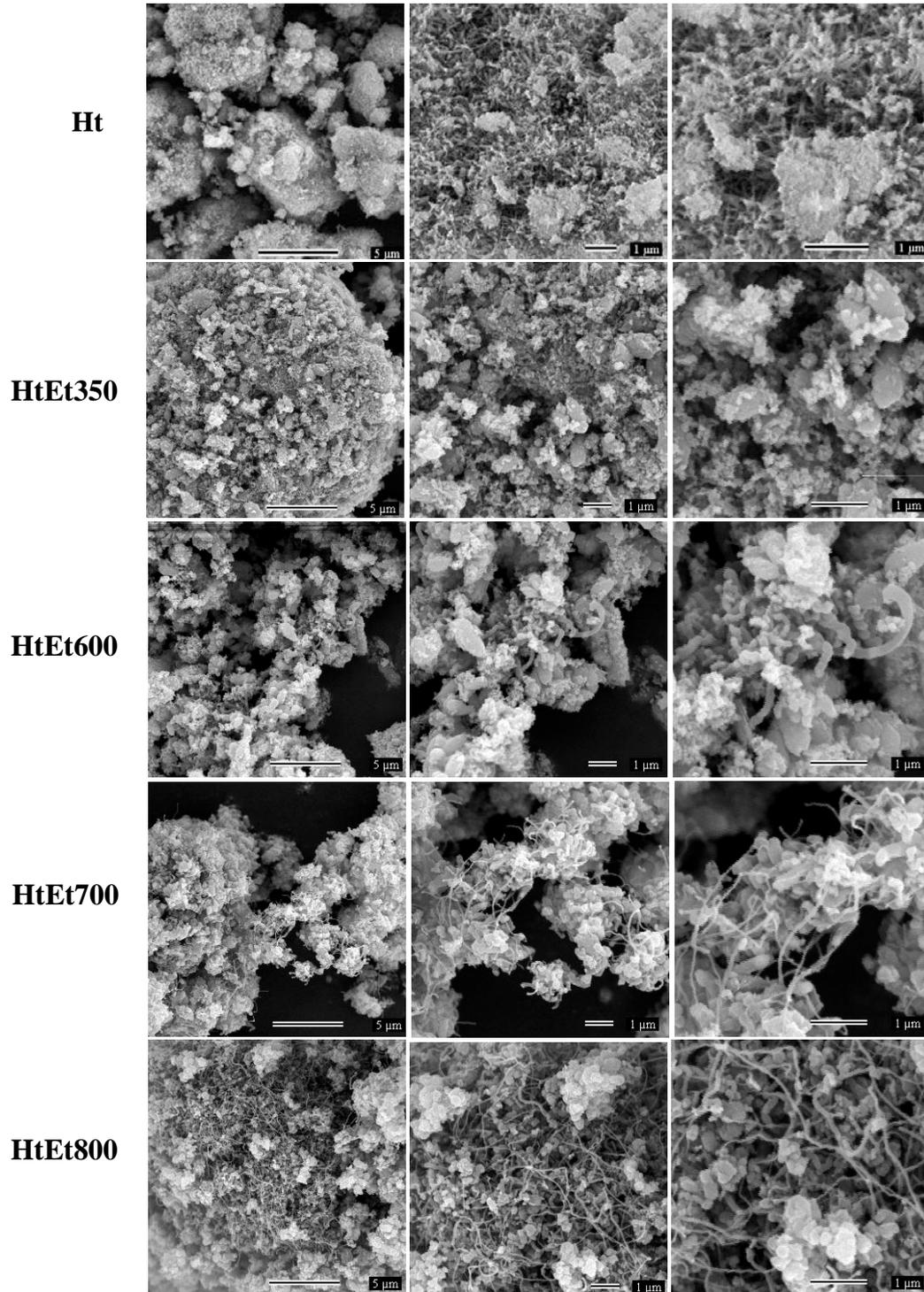
Amostra	Quantidade de C / %	
	TG	CHN
HtEt350	3	0,7
HtEt600	8	8
HtEt700	44	49
HtEt800	56	59
HtEt900	45	63
HtEt950	50	63
HtEt900/1h	71	68
HtEt900/3h	45	28

Pode ser observado na **Tabela 4.4**, que todas as temperaturas de reação estudadas levam à formação de depósitos de carbono. Comparando os resultados obtidos, nota-se que estas quantidades de carbono foram baixas a 350 e 600°C (menores que 8 %), mas crescem de forma significativa a partir de 700°C, chegando a atingir 71 % a 900°C/1h. De maneira geral, os resultados obtidos por termogravimetria e análise elementar foram similares.

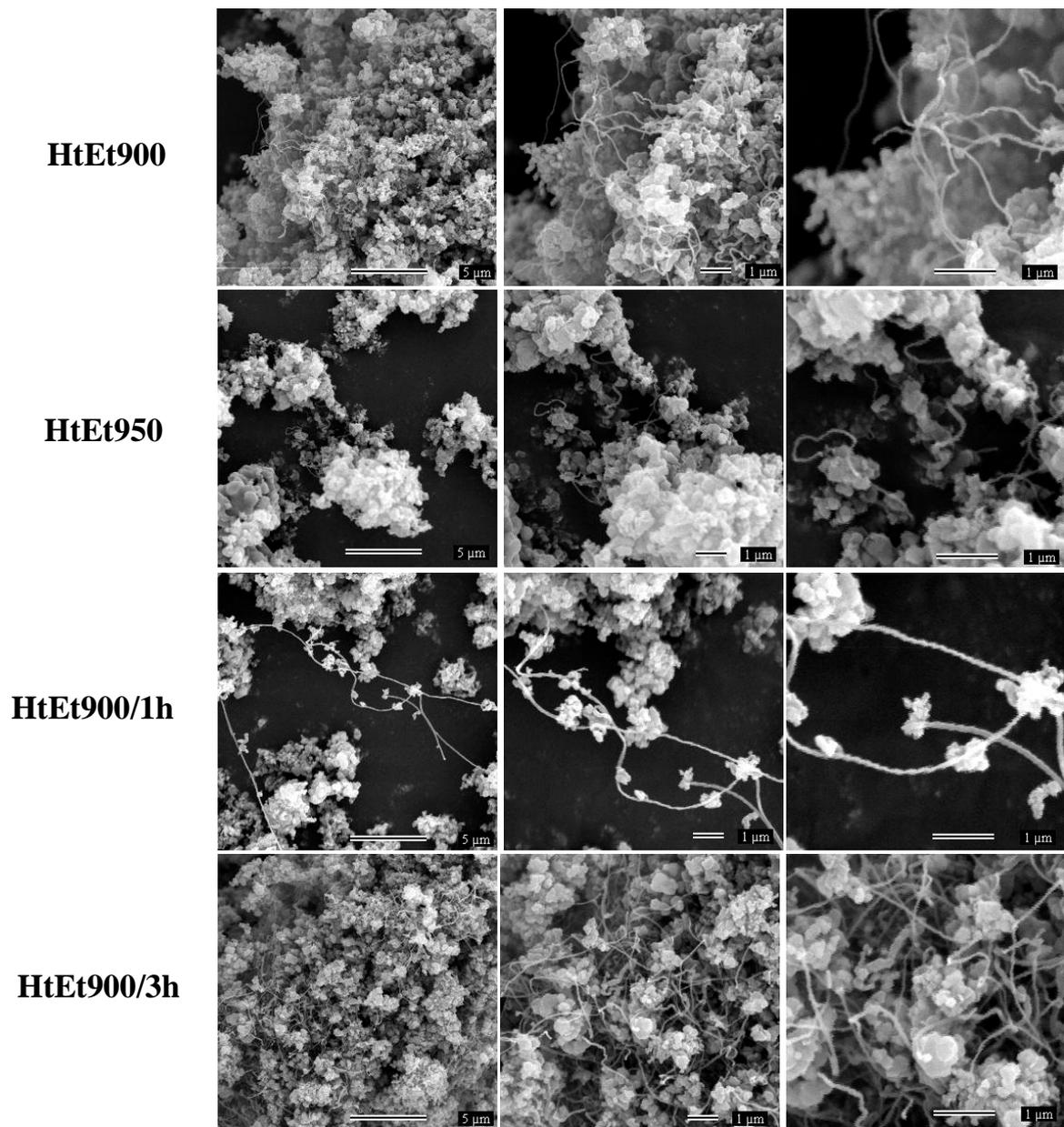
#### 4.7.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os materiais obtidos após ReTP com etanol foram também caracterizados por MEV. As **Figura 4.27** e **4.28** mostram as micrografias obtidas destes materiais. Resultados interessantes são apresentados nestas imagens quanto à formação dos depósitos de carbono produzidos durante a reação com etanol. Após ReTP a 350°C (**Figura 4.27**), nota-se que a morfologia do material obtido é semelhante a da hematita antes da reação (Ht). Após 600°C de reação com etanol, parte desta morfologia ainda é mantida, porém, as imagens sugerem o início da formação de filamentos curtos e grossos de carbono com diâmetros entre 100 e

200 nm. A  $700^\circ\text{C}$  e em temperaturas maiores (**Figura 4.27 e 4.28**), claramente é observada a formação de filamentos de carbono em grandes quantidades e com diâmetros abaixo de 100 nm. Estes resultados parecem concordar com as estimativas de carbono calculadas por TG/CHN.



**Figura 4.27.** Imagens obtidas por MEV para a hematita antes (Ht) e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700 e  $800^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.28.** Imagens obtidas por MEV para a hematita após ReTP com etanol (HtEt) a 900, 950, 900°C/1h e 900°C/3h.

Outras imagens obtidas por MEV, com a utilização de detector de elétrons retroespalhados, permitem melhor visualização dos filamentos de carbono formados e a identificação das partículas magnéticas encapsuladas no interior desses filamentos. Verifica-se, na **Figura 4.29**, que essas partículas magnéticas encontram-se nas extremidades dos filamentos. Maiores detalhes dessas partículas são apresentados nas imagens de MET apresentadas na **Figura 4.30**, nas quais é possível identificar partículas magnéticas encapsuladas

nos filamentos de carbono menores que 100 nm, chegando algumas a apresentar cerca de 30 nm de diâmetro.

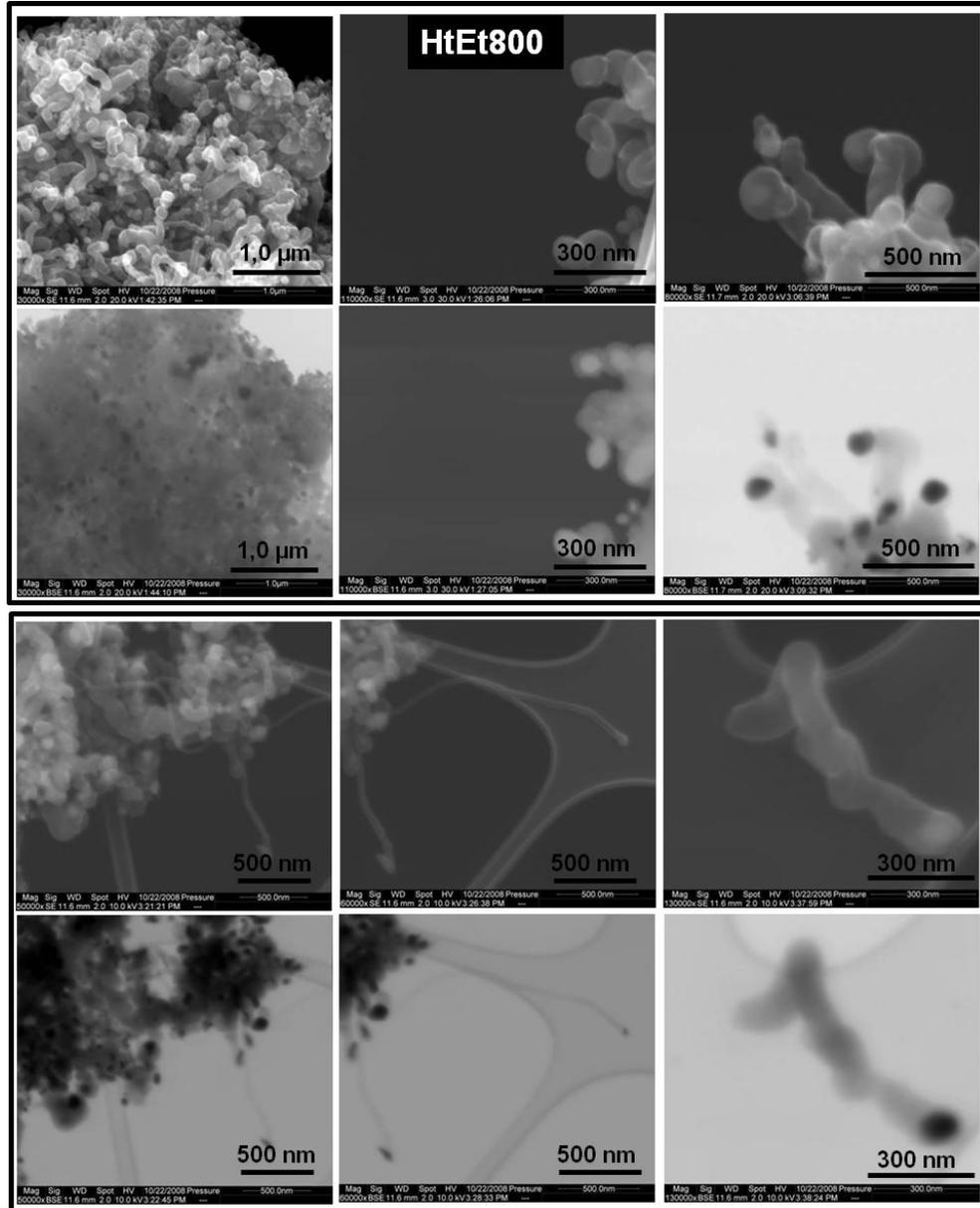


Figura 4.29. Imagens obtidas por MEV para a fração suspensa em acetona da amostra HtEt800 no modo SE e BSE (elétrons retroespalhados).

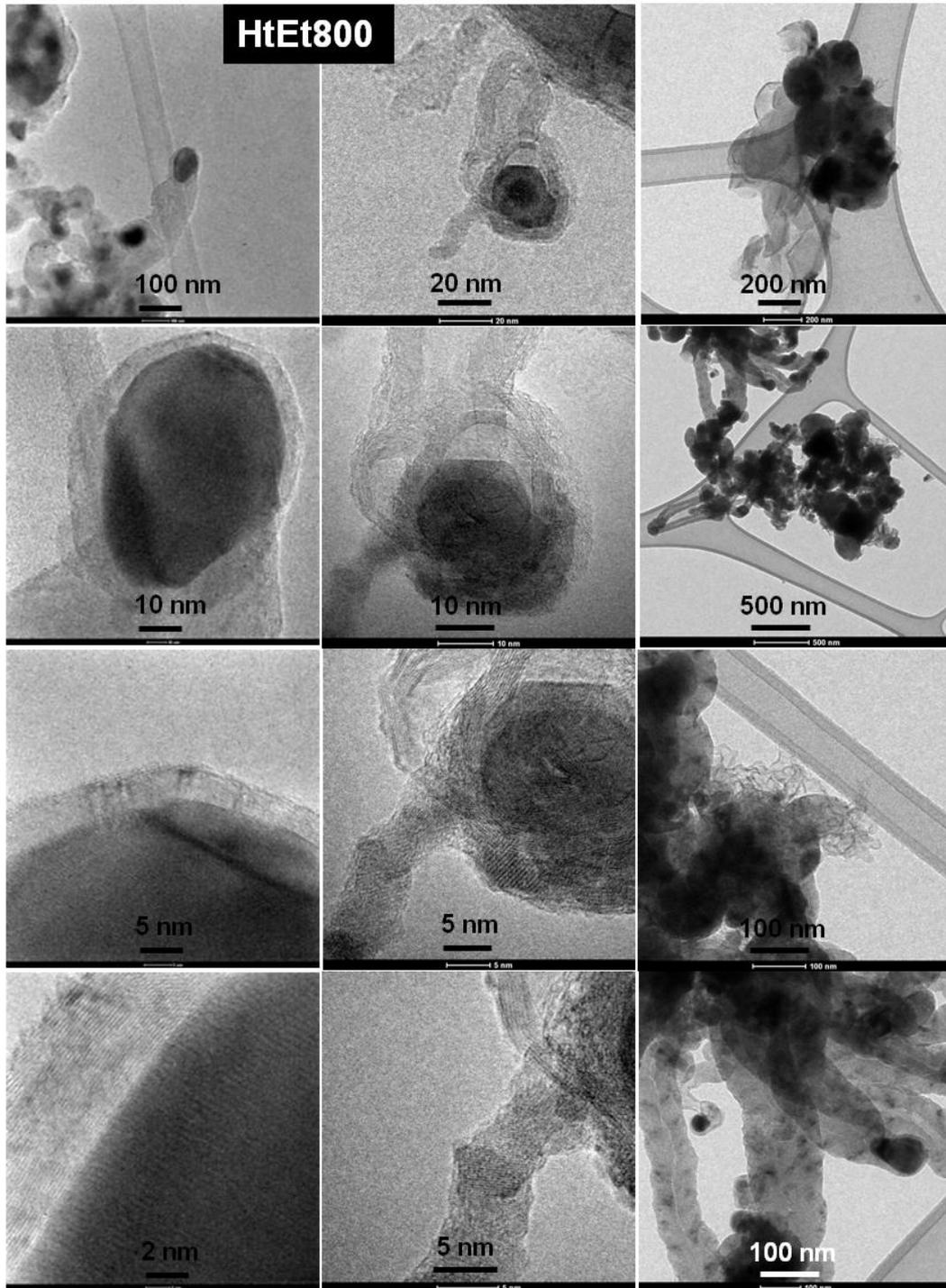
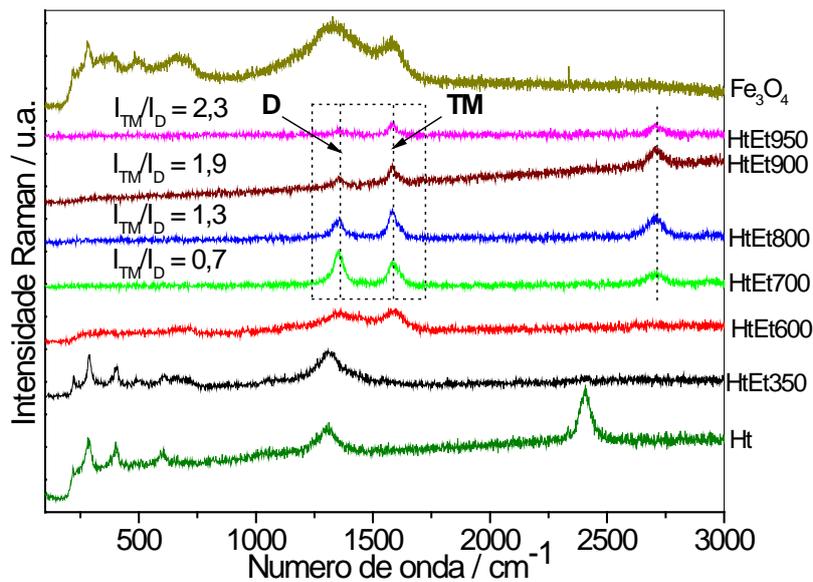


Figura 4.30. Imagens obtidas por MET para a fração suspensa em acetona da amostra HtEt800.

#### 4.7.6. Espectroscopia Raman

Para obter melhores informações sobre os depósitos de carbono formados na reação com etanol, espectros Raman das amostras foram obtidos no laser 514,5 nm. As informações que podem ser obtidas a partir de um espectro Raman foram descritas no capítulo anterior.

Os espectros Raman dos materiais após ReTP a 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C são mostrados na **Figura 4.31**.



**Figura 4.31.** Espectros Raman (514,5 nm) obtidos para hematita antes (Ht) e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C e para a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Os espectros Raman da **Figura 4.31** mostram que após ReTP com etanol a 350°C, o material obtido ainda apresenta sinais característicos da hematita antes da reação, que aparecem em 220, 285, 400 e 1310 cm<sup>-1</sup>. De fato, conforme mostrado por resultados de DRX, Mössbauer e TG, a amostra HtEt350 contém em grande parte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e muito pouco depósitos de carbono (3%). Para a amostra HtEt600, observa-se que a intensidade dos picos que apareciam na região de baixa frequência para a amostra HtEt350 diminuem bastante e surge um novo pico em cerca de 1590 cm<sup>-1</sup>. Resultados anteriores mostraram que a 600°C, hematita não está mais presente e magnetita existe em considerável proporção. Nota-se que a amostra HtEt600 apresenta um espectro Raman

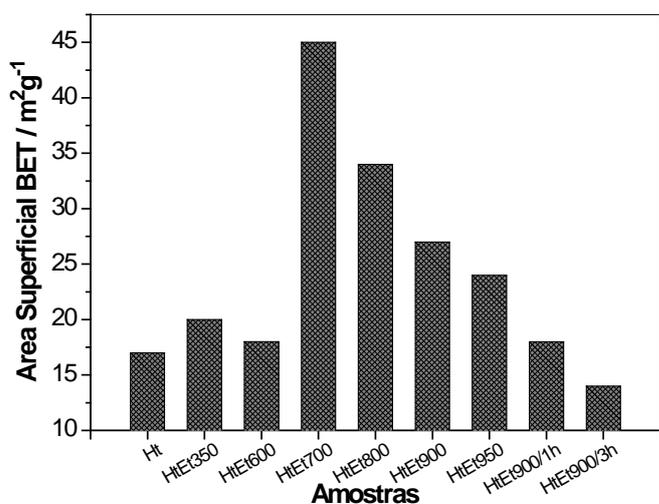
bastante semelhante ao obtido para uma amostra de magnetita pura, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, feito para comparações. Embora dados de TG e MEV tenham mostrado, para esta temperatura, a presença de carbono (8 %), sinais de C apresentam-se fracos e sobrepostos com os sinais de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no espectro Raman da amostra HtEt600. Os materiais obtidos após reação com etanol em temperaturas acima de 700°C mostraram espectros Raman semelhantes, embora com intensidades relativas diferentes. Todos estes materiais apresentaram considerável quantidade de depósitos de C e são formados por diferentes proporções das fases Fe<sub>3</sub>C e Fe<sup>0</sup>. Nos espectros Raman das amostras a 700, 800, 900 e 950°C observa-se a presença de picos atribuídos aos modos TM (ou banda G) em 1583 cm<sup>-1</sup> e D em 1353 cm<sup>-1</sup>. Estes modos vibracionais estão relacionados com o estiramento C-C tangencial de material grafitizado e com a vibração de material de C desordenado, respectivamente. Para estas amostras ainda aparece um terceiro sinal em 2707 cm<sup>-1</sup>, também relacionado com a presença de estruturas gráficas.<sup>131</sup> Nota-se que este terceiro sinal não está presente para o material HtEt600, reforçando que para esta amostra os sinais em 1360 e 1590 cm<sup>-1</sup> estão relacionados com a presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e não de carbono. Quanto maior o valor da razão I<sub>TM</sub>/I<sub>D</sub>, menor a quantidade de carbono amorfo ou defeitos que foram formados. A **Figura 4.31** mostra que quanto maior a temperatura de reação com etanol, maior o valor da razão I<sub>TM</sub>/I<sub>D</sub>. Os valores I<sub>TM</sub>/I<sub>D</sub> obtidos foram iguais a 0,7 a 700°C, 1,3 a 800°C, 1,9 a 900°C e 2,3 a 950°C, indicando que a temperatura de 700°C produz muito carbono amorfo e defeitos, além de grafite, enquanto que a 950°C esta proporção de material desordenado diminui.

O efeito do tempo de reação sobre a formação dos depósitos de C foi estudado por espectroscopia Raman. Os espectros Raman obtidos para os materiais após ReTP a 900°C, 900°C/1h e 900°C/3h são apresentados na **Figura 4D**, Anexo 1. Todos os materiais após reação com etanol a 900°C em diferentes tempos (**Figura 4D**) apresentaram os modos TM e D em 1583 e 1353 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, atribuídos ao carbono. A razão I<sub>TM</sub>/I<sub>D</sub> variou de 1,9 a 900°C para 1,7 a 900°C/1h e 2,3 a 900°C/3h. Estes resultados mostram que, mesmo após 1h de reação com etanol a 900°C, a proporção de carbono amorfo produzido no

processo é praticamente a mesma. Porém, após 3h de reação, esta proporção de carbono amorfo diminui de forma significativa. Importante mais uma vez enfatizar a presença em alta frequência dos picos 2707 cm<sup>-1</sup> após 1h e 3h de reação, que confirmam a presença das estruturas grafíticas. Para a amostra a 900°C/3h ainda se observa um outro pico em 2406 cm<sup>-1</sup> também relacionado a estruturas organizadas de carbono.<sup>131</sup>

#### 4.7.7. Área Superficial e Porosidade

Medidas de área superficial foram feitas através da adsorção de N<sub>2</sub> pelo método BET para a hematita antes e após ReTP com etanol nas diferentes temperaturas. As isotermas de adsorção obtidas foram isotermas típicas de materiais com diâmetro de poros na região de meso (2 a 50 nm) e macro poros (maior que 50 nm). Os valores de área superficial obtidos para cada um dos materiais preparados são mostrados na **Figura 4.32**.



**Figura 4.32.** Valores de área superficial BET para hematita antes e após ReTP com etanol (HtEt) a 350, 600, 700, 800, 900, 950°C e 900°C 1h e 3h.

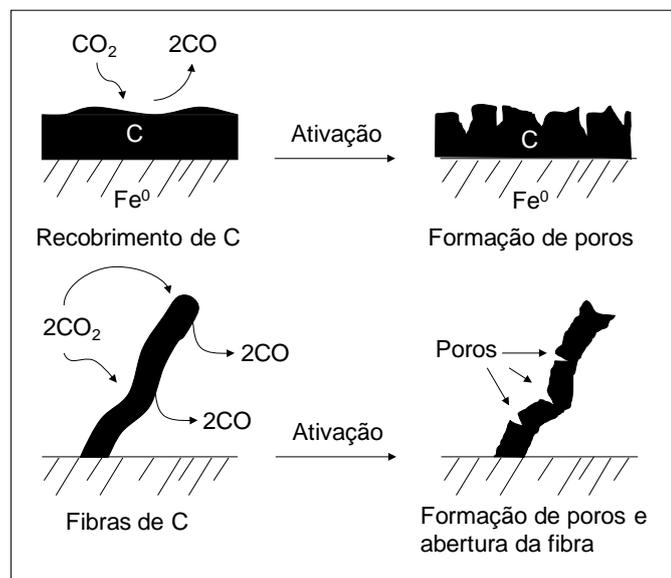
A **Figura 4.32** mostra que a hematita pura (Ht) apresenta uma área superficial no valor de 17 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Este valor de área é aproximadamente constante após ReTP a 350°C e 600°C (20 e 18 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente). No entanto, pode ser observado um grande aumento no valor da área superficial a 700°C (45 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), seguido de um

decréscimo progressivo em temperaturas mais elevadas. Este aumento de área está relacionado com a grande produção de depósitos de carbono a partir desta temperatura de reação com o etanol, conforme mostrado pelos resultados anteriores. Os valores de área obtidos para as amostras HtEt800, HtEt900, HtEt950, HtEt900/1h e HtEt900/3h foram 34, 27, 24, 18 e 14 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>,

respectivamente. A distribuição de poros (não apresentada) mostrou que a amostra HtEt350 apresenta grande parte dos poros com diâmetros acima de 10 nm, região de meso e macro poros, o que explica seu baixo valor de área superficial. Por outro lado, a quantidade de meso e macro poros diminui para a amostra HtEt700 e ocorre o aparecimento de mesoporos menores que 10 nm, proporcionando um aumento no valor da área superficial. Para a amostra HtEt900, que apresentou um valor de área intermediário, ainda se observa mesoporos menores que 10 nm, em menor quantidade e um leve aumento da quantidade de mesoporos maiores que 20 nm.

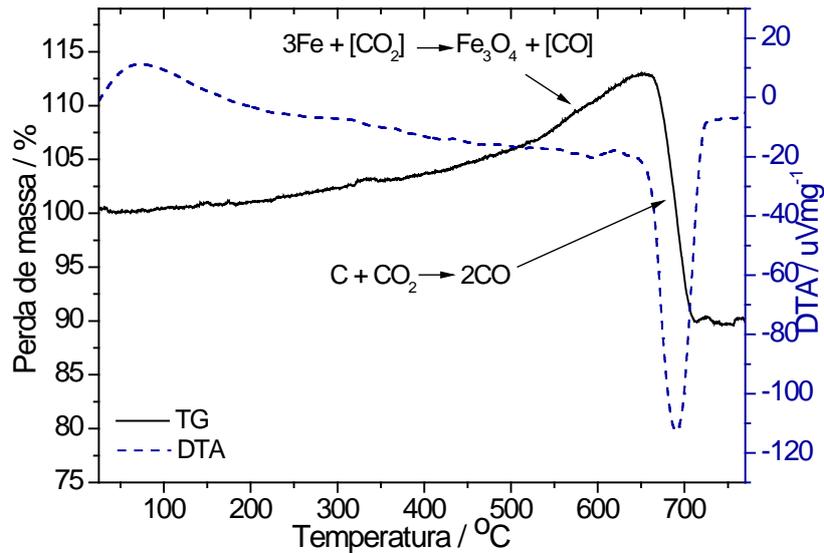
#### 4.7.8. Testes Preliminares da Ativação de Carbono

Foram realizados testes de ativações de carbono com  $\text{CO}_2$  para estudar o aumento da área superficial dos materiais preparados. A **Figura 4.33** mostra um esquema que ilustra os possíveis tipos de ativações, nas quais o  $\text{CO}_2$  ataca o carbono produzindo  $\text{CO}$  e a formação de poros na superfície do material.



**Figura 4.33.** Tipos de ativação dos depósitos de carbono com  $\text{CO}_2$ .

Serão apresentados os testes preliminares realizados com a amostra HtEt800 (obtida após ReTP da hematita com etanol a  $800^\circ\text{C}$ ), pelo elevado valor de área superficial e teor de carbono apresentados. Inicialmente foi realizada uma análise térmica TG/DTA da amostra HtEt800 em  $\text{CO}_2$  para determinar as temperaturas de reação do  $\text{CO}_2$  com o carbono (**Figura 4.34**).



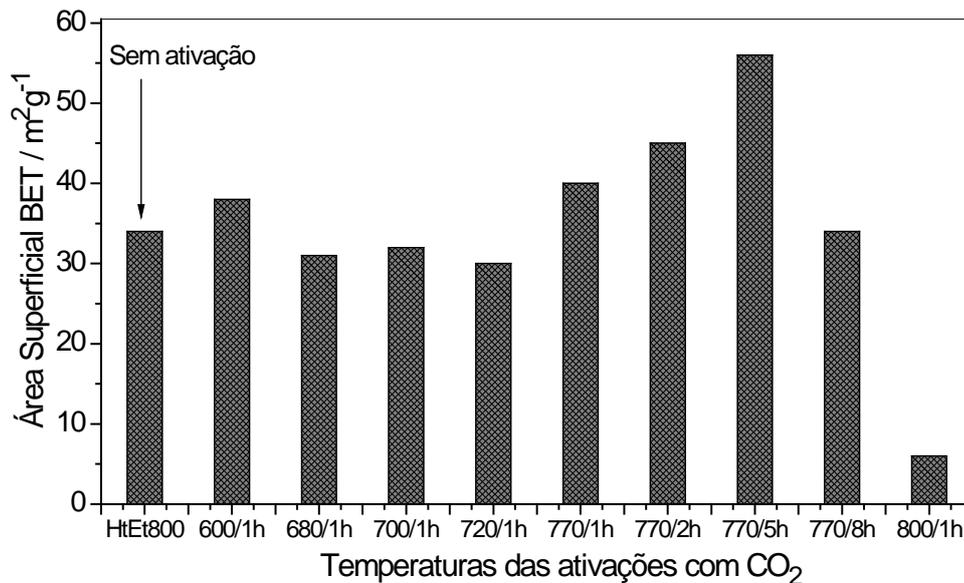
**Figura 4.34.** Curvas TG e DTA em  $\text{CO}_2$  da amostra obtida após reação da hematita com etanol a  $800^\circ\text{C}$  (HtEt800).

A **Figura 4.34** mostra que a amostra HtEt800 em  $\text{CO}_2$  apresenta um ganho de massa contínuo, que chega a 13 % em  $650^\circ\text{C}$  e está relacionada com a oxidação da fase  $\text{Fe}^0$ . A partir de  $650^\circ\text{C}$  observa-se uma perda de massa relacionada com a oxidação de carbono presente no material. Esta perda de massa é interrompida em cerca de  $715^\circ\text{C}$ , no qual passa a estar presente somente a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Para estudar a influência de diferentes condições de ativação de carbono sobre o valor da área superficial do material, maiores quantidades da amostra HtEt800 foram ativadas com  $\text{CO}_2$  em forno apropriado e o produto obtido foi caracterizado por medidas de área BET. Foram realizadas ativações com  $\text{CO}_2$  nas seguintes condições: 600, 680, 700, 720 e  $800^\circ\text{C}$ , mantidos por 1h e  $770^\circ\text{C}$ , por 1, 2, 5 e 8h. As isotermas de adsorção obtidas para a amostra HtEt800 antes e após a ativação com  $\text{CO}_2$  a  $770^\circ\text{C}/5\text{h}$  e  $800^\circ\text{C}/1\text{h}$  são apresentadas na **Figura 4E**, Anexo 1. Estas isotermas mostram que os materiais possuem diâmetro de poros na região de meso (2 a 50 nm) e macro poros (maior que 50 nm). As isotermas representam os extremos alcançados com as ativações com  $\text{CO}_2$ : o resultado para o material com a menor área alcançada, obtido após ativação com  $\text{CO}_2$  a  $800^\circ\text{C}/1\text{h}$  ( $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e o resultado para o material com a maior área observada, após  $\text{CO}_2$  a  $770^\circ\text{C}/5\text{h}$  ( $56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). As isotermas obtidas para as outras condições

de ativação apresentaram resultados intermediários. Os valores das áreas encontradas para todos os materiais ativados são mostrados na **Figura 4.35**.

A amostra HtEt800 apresentou um valor de área superficial igual a 34 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Pode ser observado, na **Figura 4.35**, que após ativação do carbono com CO<sub>2</sub> a 600°C/1h ocorre um ligeiro aumento no valor da área (38 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), porém, nas temperaturas de 680, 700 e 720°C por 1h, ocorre um pequeno decréscimo com valores iguais a 31, 32 e 30 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente. Interessante observar na **Figura 4.35** a série realizada a 770°C em diferentes tempos. Após ativação a 770°C por 1, 2 e 5h o valor da área cresce progressivamente e atinge um máximo de 56 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> a 770°C/5h, valor 65 % maior que o da área superficial inicial. No entanto, após 770°C/8h, a área volta a apresentar o valor inicial (34 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), sendo observado, após 800°C/1h, o menor valor de área igual a 6 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.



**Figura 4.35.** Valores de área superficial BET para a amostra após ReTP com etanol a 800°C (HtEt800) antes e após ativação do carbono com CO<sub>2</sub> nas condições: 600, 680, 700, 720, 800°C por 1h e 770°C por 1, 2, 5 e 8 h.

Com relação à distribuição de poros (não apresentada), a amostra HtEt800 antes da ativação do carbono com CO<sub>2</sub> apresenta uma distribuição praticamente uniforme na região meso (2 a 50 nm) e macroporosa (maior que 50 nm). Após ativações com CO<sub>2</sub> a 600 e 700°C por 1h, o aspecto geral da distribuição de poros é ainda bastante semelhante ao da amostra HtEt800 e as áreas superficiais obtidas também foram próximas. Para os materiais tratados a 680 e 720°C por 1h e a

770°C por 1, 2, 5 e 8h é possível observar um aumento na quantidade de macroporos formados. Após ativação com CO<sub>2</sub> a 800°C/1h, nota-se uma diminuição da quantidade de poros tanto na região mesoporosa quanto na macroporosa.

No geral, dois tipos de ativações de carbono com CO<sub>2</sub> podem ser considerados: (i) ativação da camada de carbono que recobre a superfície do material magnético, com a formação de poros em sua superfície e (ii) ativação das fibras de carbono presentes no material, com a formação de poros na superfície destas fibras e abertura das fibras.

#### **4.7.9. Testes de Deposição em Água**

##### *Estudo da dispersão das partículas magnéticas em água*

O estudo da dispersão das partículas magnéticas em água foi também realizado com os materiais obtidos após ReTP com etanol nas temperaturas de 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C. A **Figura 4.36** mostra os perfis da deposição em água para os diferentes materiais estudados.

A **Figura 4.36** mostra que o material obtido após reação com etanol a 350°C (HtEt350), apresenta uma quantidade grande de partículas em suspensão ao longo de toda a análise, mantendo constante o valor de transmitância próxima à zero. Este comportamento é semelhante ao observado para a amostra de hematita pura Ht, indicando que a transmitância próxima à zero é provocada pela suspensão de partículas de hematita, presente em grande proporção após reação a 350°C. Em temperaturas acima de 350°C, todos os materiais testados apresentaram um perfil de deposição em água, com uma tendência a valores constantes de transmitância após 20 min de teste. Acredita-se que os diferentes perfis de deposição obtidos são influenciados pela quantidade dos depósitos de carbono produzidos e pela composição das fases de ferro presentes em cada caso. Estas diferenças serão mais bem discutidas a seguir.

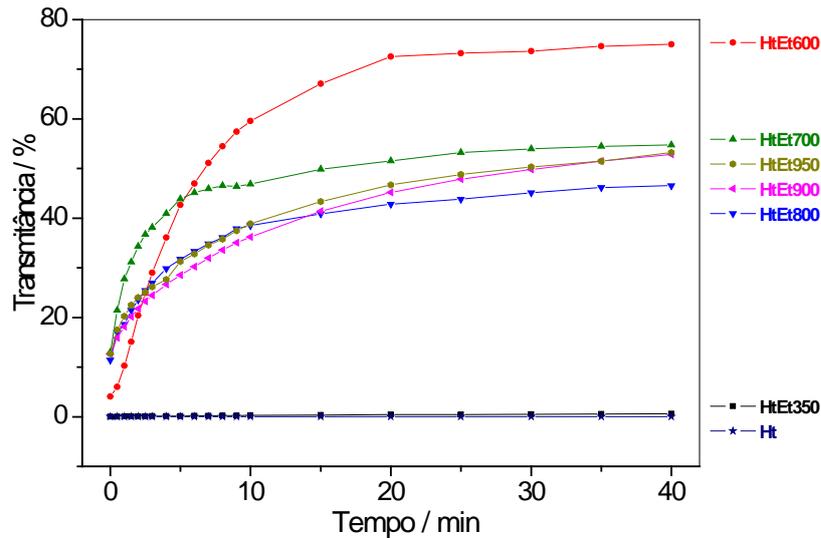


Figura 4.36. Perfil da deposição em água para a amostra hematita antes e após ReTP com etanol a 350, 600, 700, 800, 900 e 950°C.

No geral, dois comportamentos de perfis de deposição são observados: um para a amostra HtEt600 e um outro para o grupo formado pelas amostras HtEt700, 800, 900 e 950. Para o material HtEt600, a deposição das partículas é mais rápida e atinge-se claramente um maior valor de transmitância, ou seja, menor quantidade média de partículas suspensas após 20 min de teste. Após reação com etanol a 600°C, hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se converteu na maior parte em magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que, devido às suas propriedades magnéticas, tem uma tendência a se aglomerar e decantar. Além disso, pouca quantidade de carbono foi produzida a esta temperatura (8%) quando comparado com temperaturas mais elevadas (44-56 %C), o que contribui para o maior valor de transmitância obtido.

Para o grupo formado pelas amostras HtEt700, 800, 900 e 950, a quantidade média de partículas suspensas após 20 min é maior, o que leva à valores mais baixos de transmitância quando comparado com a amostra HtEt600. Caracterizações anteriores mostraram que para todos estes materiais as únicas fases de ferro presentes são as fases  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ , em diferentes proporções relativas. Foram também produzidas quantidades elevadas de depósitos de carbono, entre 44 e 56 %, contribuindo para os valores mais baixos de transmitância observados. Observa-se, na **Figura 4.36**, que após 40 min de teste, as amostras HtEt700, 900 e 950 atingem praticamente o mesmo valor de

transmitância (cerca de 55 %) e apresentam quantidades próximas de depósitos de carbono iguais a 44, 45 e 50 %, respectivamente. A 800°C, a quantidade de C produzido é maior e nota-se um valor de transmitância final mais baixo. Estes resultados sugerem que a quantidade de carbono formado contribui para o valor de transmitância final, embora haja também a contribuição das fases  $\text{Fe}_3\text{C}$  e  $\text{Fe}^0$ . Todo material que permaneceu em suspensão é magnético, e foi removido pela aproximação de um ímã após 40 minutos de experimento.

#### *Distribuição de tamanho das partículas das dispersões*

Foram realizadas distribuições de tamanho para as partículas que permanecem em suspensão, de forma similar ao procedido com os materiais após reação com metano. A **Figura 4.37** mostra as distribuições de tamanho de partícula e as respectivas imagens das partículas que permanecem em suspensão após 20 min de repouso para as amostras HtEt600, HtEt800 e HtEt900. A quantidade de partículas em suspensão foi estimada a partir da separação do material decantado seguido de secagem por 24 horas e pesagem. O valor estimado foi de aproximadamente 6 % para os materiais preparados.

A análise da **Figura 4.37** mostra que grande parte das partículas das amostras HtEt600 e HtEt800 apresentam tamanhos menores que 200 nm (46 e 64% , respectivamente), enquanto que a amostra HtEt900 apresenta a maior parte das partículas (38 %) com tamanhos entre 200-400 nm.

#### **4.8. TESTES DOS MATERIAIS COMO SUPORTE MAGNÉTICO DE CATALISADORES EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO**

Os materiais produzidos a partir da reação de hematita com etanol foram testados como suporte de catalisador de Pd em reações preliminares de hidrogenação de clorobenzeno e do 1,5-ciclooctadieno. A **Figura 4.38** mostra o suporte HtEt800 antes e após a deposição de 5 % m/m de Pd sobre sua superfície.

A comparação do material HtEt800 antes e após a deposição de Pd mostrada na **Figura 4.38** leva a sugestão de que a presença dos pontos claros dispersos na superfície dos filamentos de carbono podem ser atribuídos ao

catalisador Pd. Observa-se que esses pontos claros estão bem distribuídos na superfície do material e apresentam dimensões menores que 20 nm.

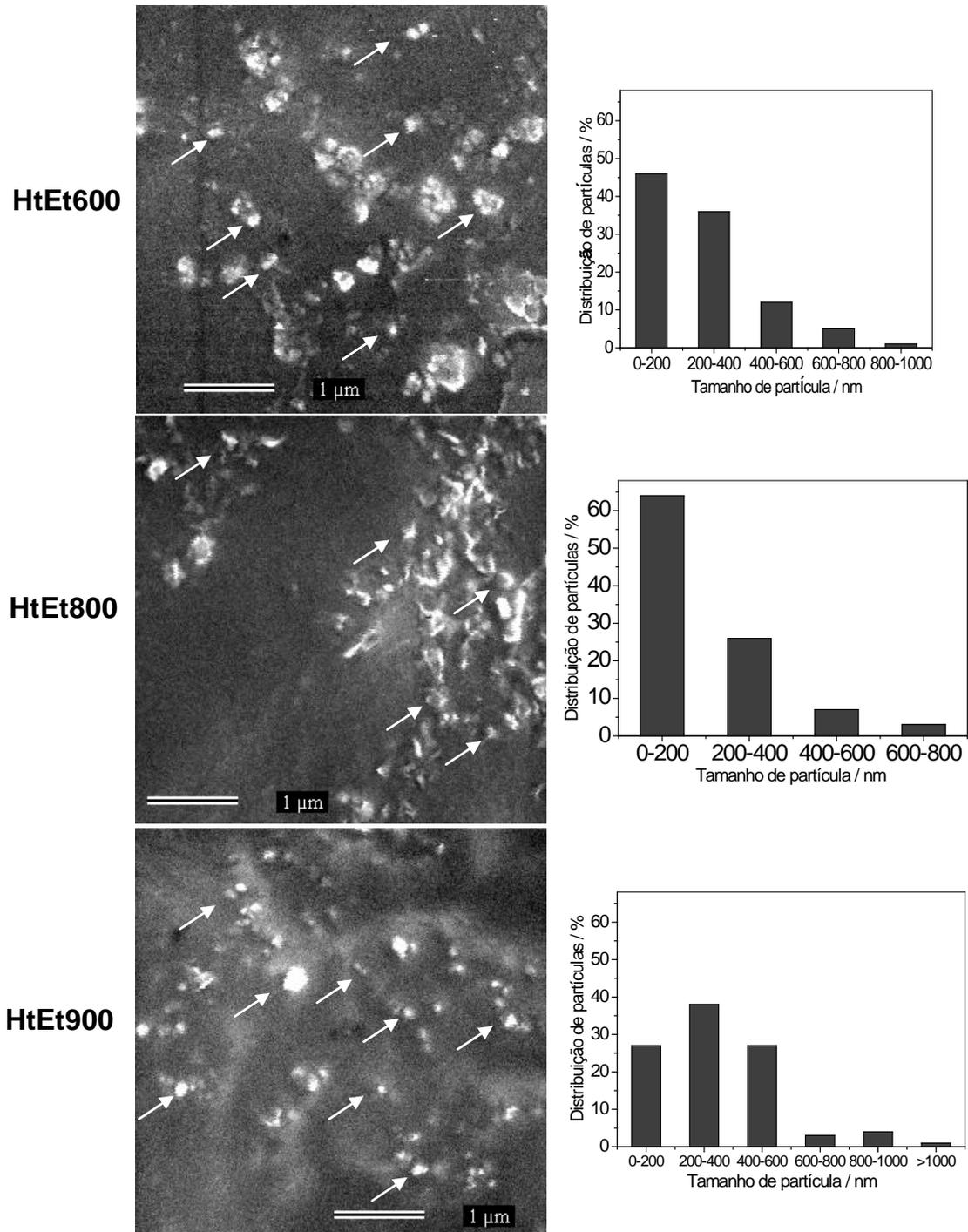
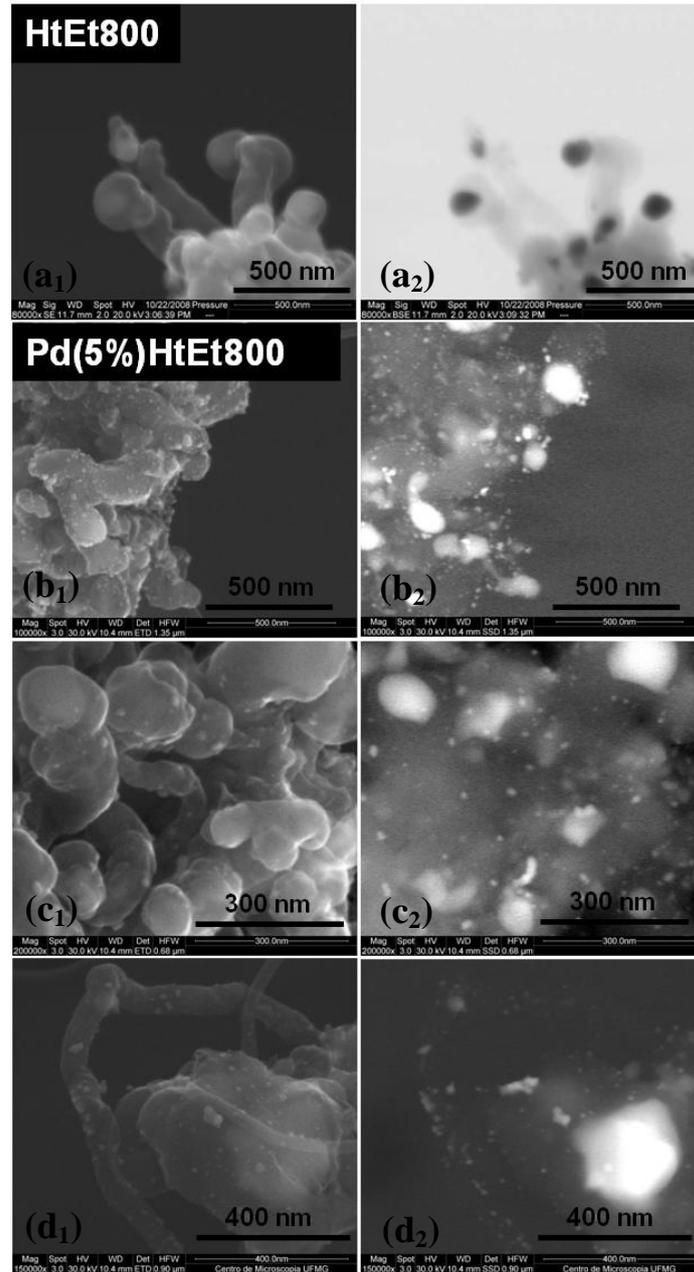


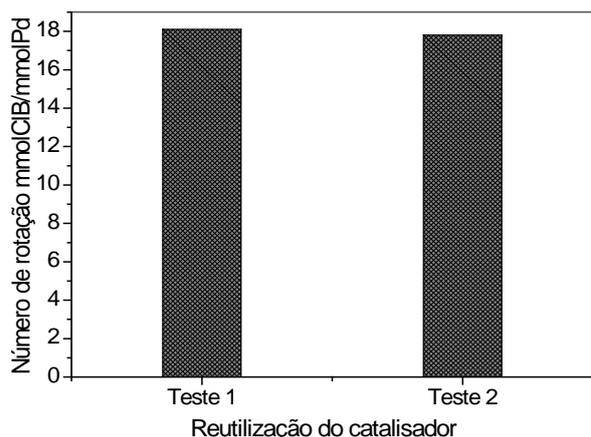
Figura 4.37. Imagens MEV das partículas em suspensão das amostras HtEt600, HtEt800 e HtM900 e seus respectivos histogramas da distribuição de tamanho de partículas.



**Figura 4.38.** Imagens obtidas por MEV no modo SE (imagens à esquerda, (a<sub>1</sub>) a (d<sub>1</sub>)) e BSE (imagens à direita (a<sub>2</sub>) a (d<sub>2</sub>), elétrons retroespalhados) para a amostra HtEt800 antes e após a deposição de 5% de Pd na superfície.

### *Estudos preliminares da hidrogenodescloração de clorobenzeno*

A conversão de clorobenzeno em benzeno foi estudada a partir do uso da amostra HtEt800 como suporte de catalisador de Pd. O resultado da hidrogenodescloração observada para a amostra Pd(5%)/HtEt800, antes e após a reutilização do catalisador é apresentado na **Figura 4.39**.



**Figura 4.39.** Conversão de clorobenzeno (CIB) em benzeno pelo catalisador Pd(5%) / HtEt800.

A **Figura 4.39** mostra que o catalisador Pd(5%)/HtEt800 converte 18 mmol de clorobenzeno por mmol de Pd no Teste 1. Nova carga de clorobenzeno foi adicionada no Teste 2, após separação magnética do catalisador e descarte da solução usada no Teste 1.

Observa-se que, no Teste 2, o catalisador mantém uma conversão similar ao teste inicial, mostrando que o catalisador foi separado/recuperado com sucesso. Estes resultados preliminares mostram que os materiais preparados podem ser usados como suporte magnético de catalisadores como Pd.

#### *Estudos preliminares da hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno*

Foram realizados testes preliminares do uso dos materiais HtEt600, 700, 800, 900 e 900/3h como suporte de Pd em reações de hidrogenação do composto 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD). Neste processo, além de ser possível a identificação dos isômeros 1,4-COD e 1,3-COD, ocorre também a formação do subproduto intermediário de hidrogenação cicloocteno (COE) e do subproduto totalmente hidrogenado ciclooctano (COA) como mostrado na **Figura 4.40**.

A **Figura 4.41** mostra os resultados da conversão do 1,5-COD e formação dos produtos COE e COA, além dos isômeros 1,3 e 1,4-COD, para os materiais testados como suporte de catalisador Pd após duas horas de reação.

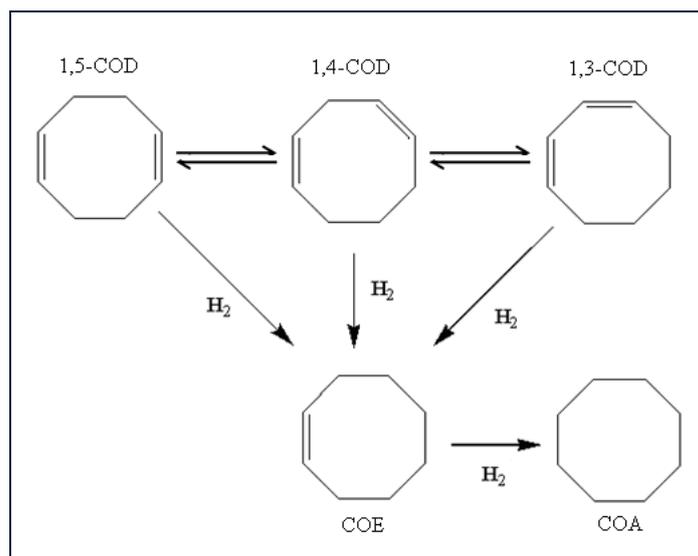


Figura 4.40. Esquema da hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) e seus isômeros 1,4-ciclooctadieno (1,4-COD) e 1,3-ciclooctadieno (1,3-COD) para a formação dos produtos cicloocteno (COE) e ciclooctano (COA).

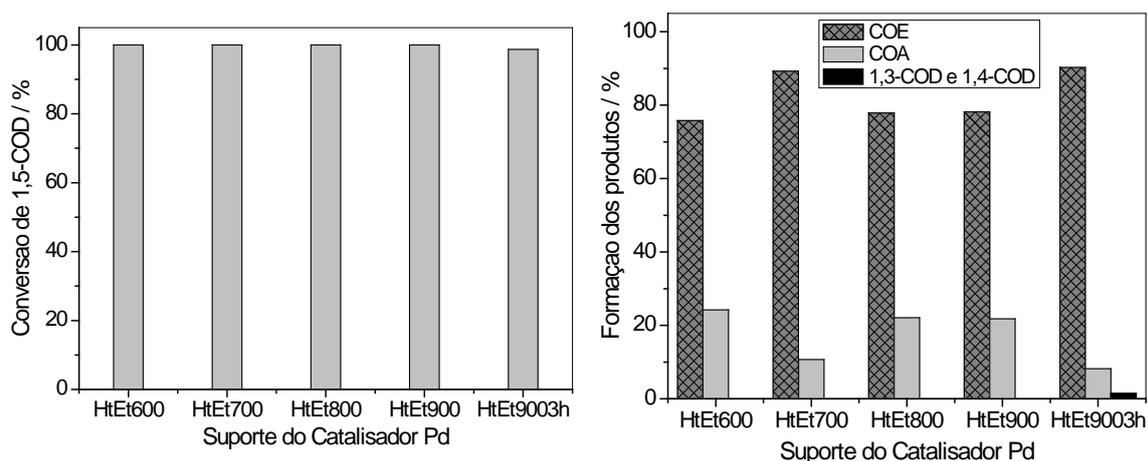


Figura 4.41. Conversão do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) e formação dos produtos de hidrogenação cicloocteno (COE) e ciclooctano (COA) para os diferentes suportes de catalisador Pd preparados após 2h de reação.

Os diferentes materiais testados como suporte de catalisador Pd, após duas horas de reação, levaram a total conversão do 1,5-COD em produtos de hidrogenação. A conversão observada foi de 500 mmol de 1,5-COD por mmol de Pd. Observa-se, na **Figura 4.41**, que o principal produto da hidrogenação é o produto parcialmente hidrogenado COE, que chega a 90 % para o suporte HtEt900/3h. Ocorre, também, a formação de COA com teores menores que 24%.

#### 4.9. CONCLUSÕES PARCIAIS – PARTE B

Dependendo das condições adotadas na reação da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) com etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) é possível produzir materiais nanoestruturados a base de ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) recoberto por carbono na forma de filamentos (Figura 4.42).

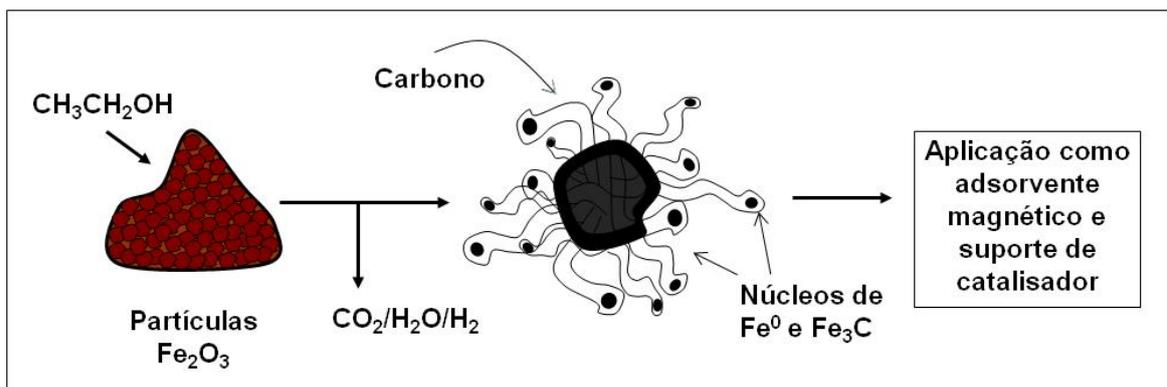


Figura 4.42. Materiais nanoestruturados magnéticos a base de  $\text{Fe}^0$  recoberto por filamentos de carbono obtidos a partir da reação da hematita com etanol.

Foram estudadas as seguintes condições de reação: 350, 600, 700, 800, 900, 950 e 900°C por 1 e 3h. DRX e Mössbauer mostraram que a partir de 700°C são formadas grandes quantidades de ferro metálico, além da fase carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Nestas condições, depósitos de carbono acima de 44 % são formados na forma de filamentos com diâmetros entre 100 e 200 nm, com valores de áreas maiores que a hematita pura (45 e 17  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  para HtEt700 e Ht, respectivamente), mostrados por TG, MEV, espectroscopia Raman e medidas de área BET. Testes preliminares da ativação de carbono com  $\text{CO}_2$  da amostra HtEt800 mostraram um aumento de 65 % no valor da área superficial (34 e 56  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  antes e depois da ativação com  $\text{CO}_2$ ). A dispersão destes materiais em água mostrou a presença de partículas menores que 200 nm. Os materiais foram testados como suporte de catalisadores de Pd em reações de hidrogenodescloração de clorobenzeno (CIB) e hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno e mostraram boa conversão de clorobenzeno em benzeno e de 1,5-ciclooctadieno no subproduto principal cicloocteno.

# Capítulo 5

*Produção de Partículas*

*Magnéticas Nanoestruturadas à*

*base de  $Fe^0$  recobertos por*

*Filamentos de Carbono através*

*da Reação do Rejeito Lama*

*Vermelha com Etanol*

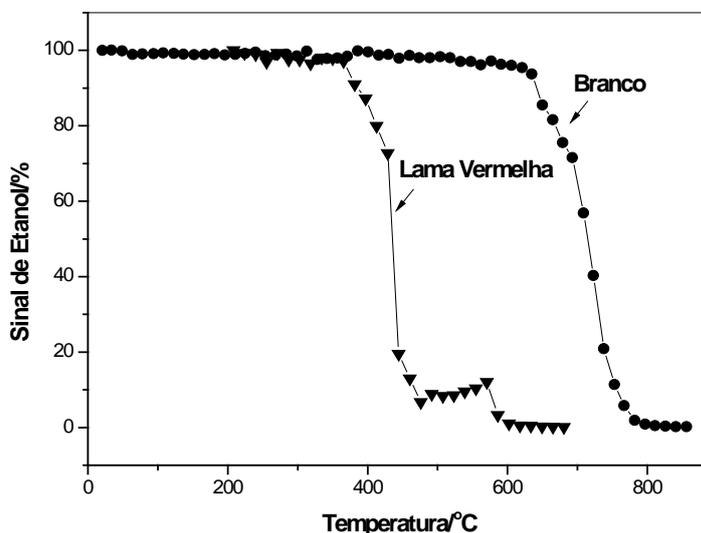
## **5. PRODUÇÃO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS NANOESTRUTURADAS À BASE DE Fe<sup>0</sup> RECOBERTOS POR FILAMENTOS DE CARBONO ATRAVÉS DA REAÇÃO DO REJEITO LAMA VERMELHA COM ETANOL**

### **RESUMO**

No capítulo anterior, estudos da reação entre hematita e a fonte de carbono etanol mostraram resultados mais interessantes quanto à formação da fase magnética e a quantidade e forma do carbono produzido no processo. O etanol foi então selecionado como fonte de carbono nos próximos estudos e iniciou-se a busca por novos precursores de fases magnéticas como a lama vermelha, resíduo industrial rico em óxidos de ferro, escolhido com o objetivo de dar aplicações tecnológicas a um rejeito, agregando valor a este material. Neste capítulo, foram produzidas partículas magnéticas nanoestruturadas recobertas por filamentos de carbono a partir da reação do rejeito lama vermelha e etanol. Estudos da Reação à Temperatura Programada (ReTP) foram conduzidos nas temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900, 950°C e a 700 por 1 e 3 h. Resultados de DRX, Mössbauer, EDS, medidas de magnetização, análise térmica, MEV, CHN e área superficial BET mostraram que esta reação proporciona a formação de núcleos de ferro metálico recobertos por depósitos de carbono na forma de nanofilamentos e sugerem a presença de partículas de tamanho nanométrico. Os materiais produzidos neste capítulo foram testados como adsorventes magnéticos de corantes com valores de adsorção de azul de metileno iguais a 95 mg g<sup>-1</sup> para a amostra LvEt700 e de adsorção de índigo carmim de 78 mg g<sup>-1</sup> para a amostra LvEt700/3h. Foram também realizados testes do material LvEt700 como suporte de catalisador em reações de hidrogenação levando a conversão total do 1,5-COD em produtos de hidrogenação (500 mmol de 1,5-COD por mmol de Pd), mesmo após a quinta reutilização do catalisador.

### 5.1. PERFIL DAS CURVAS RETP DE ETANOL COM A LAMA VERMELHA

As curvas de ReTP obtidas para a reação de etanol com a lama vermelha (LV) e para um experimento branco (sem LV) até 900°C são apresentadas na **Figura 5.1**.



**Figura 5.1.** Curvas ReTP com etanol para o experimento branco e para o experimento com a lama vermelha.

Como mostrado em resultados anteriores (**Figura 4.20**), observa-se que o etanol começa a se decompor termicamente em fase gasosa somente a temperaturas acima de 630°C. A partir de 800°C, todo o etanol que entra no reator é consumido. No experimento com a lama vermelha, é possível observar que o consumo de etanol se inicia aproximadamente a 380°C, chegando a consumir 100 % do etanol perto de 615°C. Comparando os resultados obtidos para a ReTP com etanol na ausência e na presença de LV, nota-se uma diminuição da temperatura de consumo do etanol na presença do rejeito pois o ferro presente na composição da LV catalisa a decomposição do etanol.

Para estudar de forma mais detalhada as transformações ocorridas com as fases de ferro presentes na LV durante a ReTP com etanol, novos testes foram realizados, interrompendo-se a reação em diferentes temperaturas, tais como 500, 600, 700, 800, 900 e 950°C e ainda um experimento mantendo a 700°C durante 1h e 3h para estudo dos efeitos do tempo de reação. As amostras obtidas foram nomeadas como LvEt seguido da temperatura de reação.



A lama vermelha foi caracterizada segundo os PDFs 1-1053, 10-414, 337-1497, 1-424 e 10-63, confirmando a presença das fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub> e Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Observa-se que a fase hematita se converte na fase magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PDF 1-1111) após reação com etanol a 500 e 600°C. A partir de 600°C, já é possível identificar sinais correspondentes a depósitos de carbono na forma grafítica (C, PDF 26-1077), que se intensificam com o aumento da temperatura até 950°C. Após ReTP com etanol a 700, 800, 900 e 950°C há formação de ferro metálico (Fe<sup>0</sup>, PDF 1-1267) e carbeto de ferro (Fe<sub>3</sub>C, PDF 23-1113).

A **Tabela 5.1** resume as informações obtidas a partir da análise dos difratogramas da **Figura 5.2** e de resultados obtidos para a amostra LvEt7001h e 3h não apresentados.

**Tabela 5.1. Fases identificadas por DRX para a lama vermelha (LV) e compósitos produzidos por ReTP de LV com etanol.**

Amostra	Fases Identificadas
LV	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, SiO <sub>2</sub> e Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LvEt500	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CaO
LvEt600	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CaO, C, FeOOH e Fe
LvEt700	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> C, CaO, FeOOH e Fe
LvEt800	C, Fe <sub>3</sub> C, CaO e Fe
LvEt900	C, Fe <sub>3</sub> C, CaO, SiO <sub>2</sub> e Fe
LvEt950	C, Fe <sub>3</sub> C, CaO, SiO <sub>2</sub> e Fe
LvEt700/1h	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, SiO <sub>2</sub> e Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LvEt700/3h	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CaO

### 5.2.2. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer dos compósitos obtidos após ReTP a 500, 600, 700, 800, 900 e 950°C são apresentados na **Figura 5.3**. Os parâmetros hiperfinos obtidos para as diferentes fases identificadas nos espectros são apresentados na **Tabela 5A**, Anexo 1.

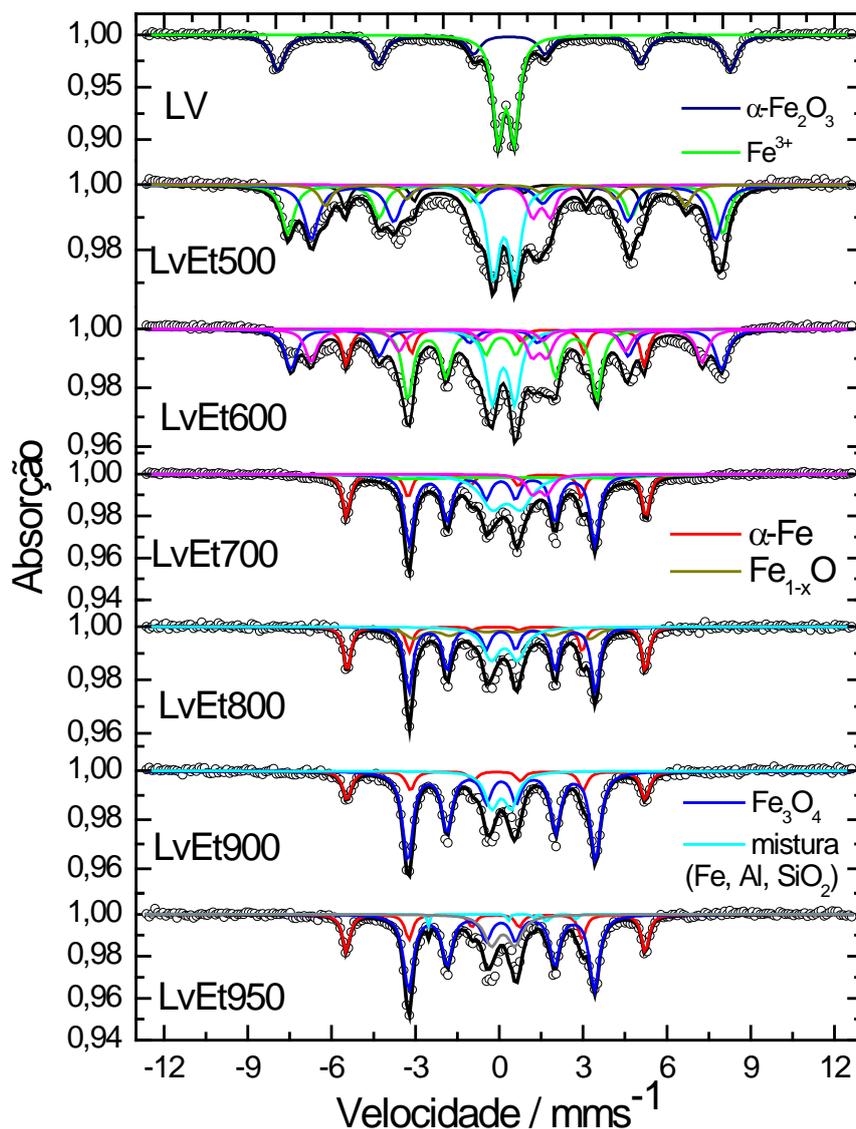


Figura 5.3. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a lama vermelha pura (LV) e produtos da reação da LV com etanol (LvEt).

Por espectroscopia Mössbauer, é possível confirmar a presença de hematita na LV, representada por um sexteto definido com parâmetros hiperfinos característicos da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , e ainda uma fase de ferro III superparamagnético, representada por um duplete bem definido na região central do espectro (**Figura 5.3, Tabela 5A**). Após reação com etanol a 500°C, não há mais sinais referentes à fase hematita, a qual foi totalmente reduzida a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A fase magnetita aparece na **Figura 5.3** na forma de dois sextetos atribuídos aos sítios

octaédrico (24 % de área espectral relativa) e tetraédrico (31 % de área espectral relativa). Ainda a 500°C, já se observa a formação de ferro metálico (9 %), wüstita  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (8 %), e ferro III superparamagnético (22 %). Após reação a 600°C, toda a magnetita é reduzida a carbeto de ferro  $\text{Fe}_3\text{C}$  (35 % de área) e ferro metálico (14 % de área). O carbeto de ferro é formado a partir da reação de carbono, produzido na pirólise do etanol, e da fase  $\text{Fe}^0$  formada pela redução dos oxi-hidróxidos de ferro.

A 700°C ainda são produzidos 48 % de carbeto de ferro, 22 % de ferro metálico e 30 % de ferro III superparamagnético. Os resultados Mössbauer mostram que, a partir de 800°C, as únicas fases de ferro formadas após reação com etanol são ferro metálico, ferro III superparamagnético e carbeto de ferro. Após ReTP a 800°C, formam-se 25 % de  $\text{Fe}^0$ , 59 % de  $\text{Fe}_3\text{C}$  e 16 % de  $\text{Fe}^{3+}$ . A quantidade da fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  aumenta a 900°C (18 %  $\text{Fe}^0$ , 65 %  $\text{Fe}_3\text{C}$  e 17 %  $\text{Fe}^{3+}$ ) e se mantém a 950°C (23 %  $\text{Fe}^0$ , 60 %  $\text{Fe}_3\text{C}$  e 17 %  $\text{Fe}^{3+}$ ). Porém, a 900°C observa-se uma diminuição da fase  $\text{Fe}^0$  (de 25 para 18 %) em relação à amostra preparada a 800°C.

A quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  superparamagnético reduz após 1h de reação a 700°C (de 28 para 14 %) e permanece constante após 3h (espectros não apresentados). A maior quantidade de  $\text{Fe}^0$  se forma após 1h de reação, chegando a 30 % de área espectral relativa. Porém, após 3h a 700°C, a quantidade de ferro metálico decresce para 12 %. A fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  cresce com o aumento do tempo de reação (46 % a 700°C, 57 % a 700°C/1h e 73 % a 700°C/3h).

A **Figura 5.4** resume as informações obtidas pelos espectros Mössbauer, mostrando os teores das fases de ferro ao longo das diferentes condições da reação com etanol. Os dados obtidos por espectroscopia Mössbauer estão de acordo com os resultados de DRX apresentados anteriormente.

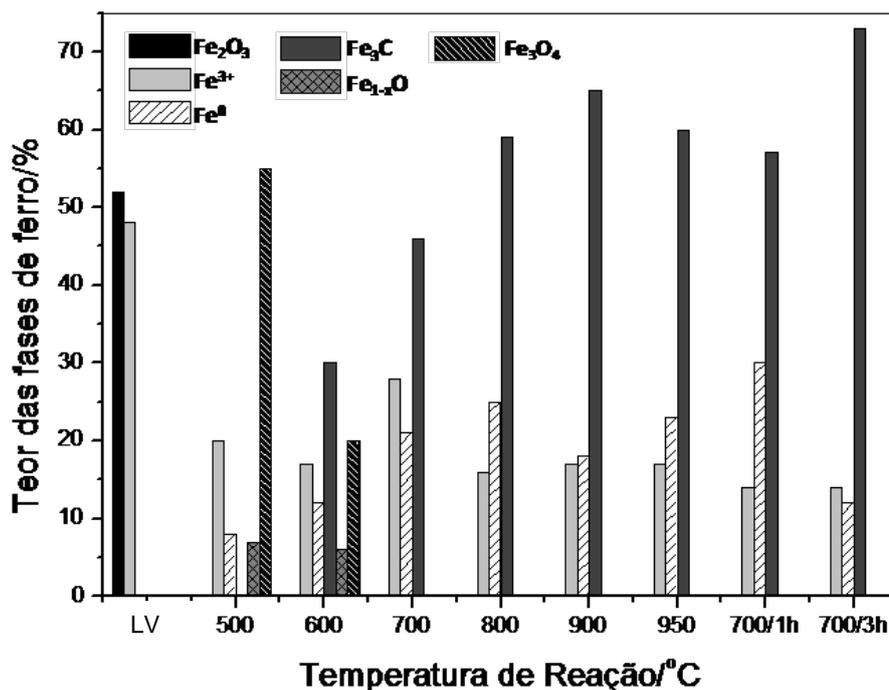


Figura 5.4 - Teor das fases de ferro obtidos por Mössbauer para amostras de lama vermelha (LV) e produtos da reação da LV com etanol a diferentes temperaturas.

### 5.2.3. EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Análises por EDS foram realizadas para investigar a composição da lama vermelha e identificar possíveis modificações elementares nos produtos obtidos por ReTP com etanol. A **Figura 5.5** apresenta os espectros EDS para a LV e para a amostra LvEt900.

Como é possível verificar, a lama vermelha é rica em ferro, oxigênio e alumínio, sendo que os elementos silício, sódio, cálcio e titânio também estão presentes de forma significativa. A análise realizada é qualitativa, portanto, não é possível quantificar estes elementos com base apenas nestes resultados. Porém, estas determinações estão coerentes com dados da literatura<sup>121</sup> e resultados de espectroscopia por absorção atômica que mostraram a presença de 20 % de Fe (como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22 %), CaO (5 %), Na<sub>2</sub>O (6 %), MnO (0,4 %), SiO<sub>2</sub> (11 %) e TiO<sub>2</sub> (3 %) como principais componentes. Após reação a 900°C, o carbono se destaca, acompanhado dos elementos ferro e alumínio.

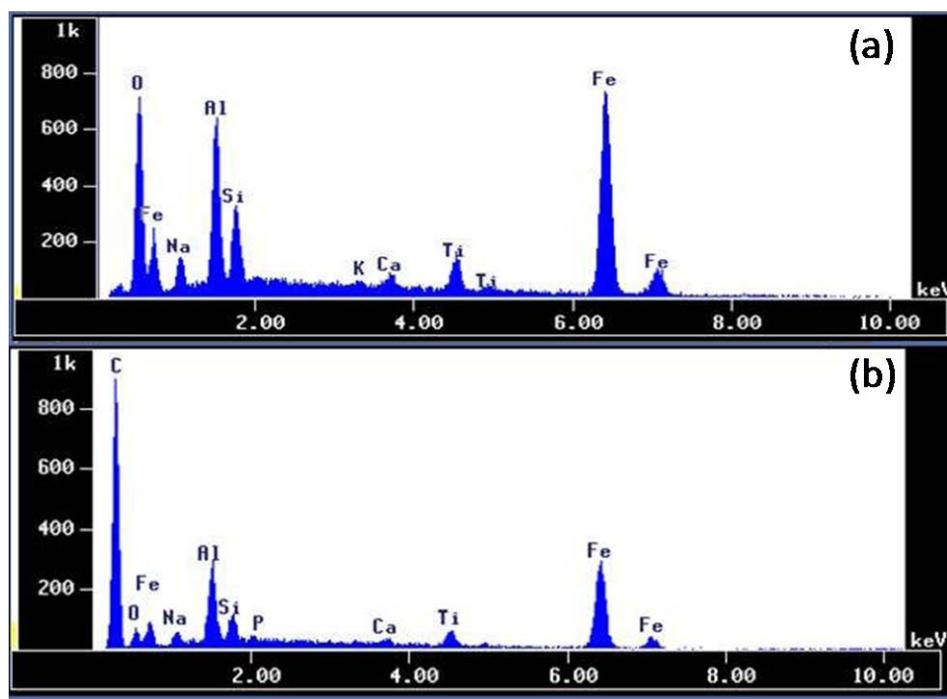


Figura 5.5. Espectros EDS para (a) LV e (b) composto preparado por ReTP da LV com etanol a 900°C.

#### 5.2.4. Medidas de Magnetização

Os valores de magnetização espontânea foram obtidos para a LV pura ( $0,7 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ) e para os materiais produzidos após ReTP da LV com etanol. Pode ser observado que todos os compostos produzidos se tornam magnéticos. Isto acontece devido à formação de fases de ferro magnéticas ( $\text{Fe}^0$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em todas as amostras. Valores de magnetização espontânea semelhantes foram observados para as diferentes amostras iguais a 26, 30, 28, 29, 24 e  $27 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  para as amostras LvEt500, 600, 700, 800, 900 e 950, respectivamente.

#### 5.2.5. Análise Térmica

Análises termogravimétricas foram realizadas para caracterizar os depósitos de carbono formados. A **Figura 5.6** mostra as curvas TGA, DTG e DTA obtidas para lama vermelha pura e para os compostos obtidos por ReTP a 500, 600, 700, 800, 900 e 950°C.

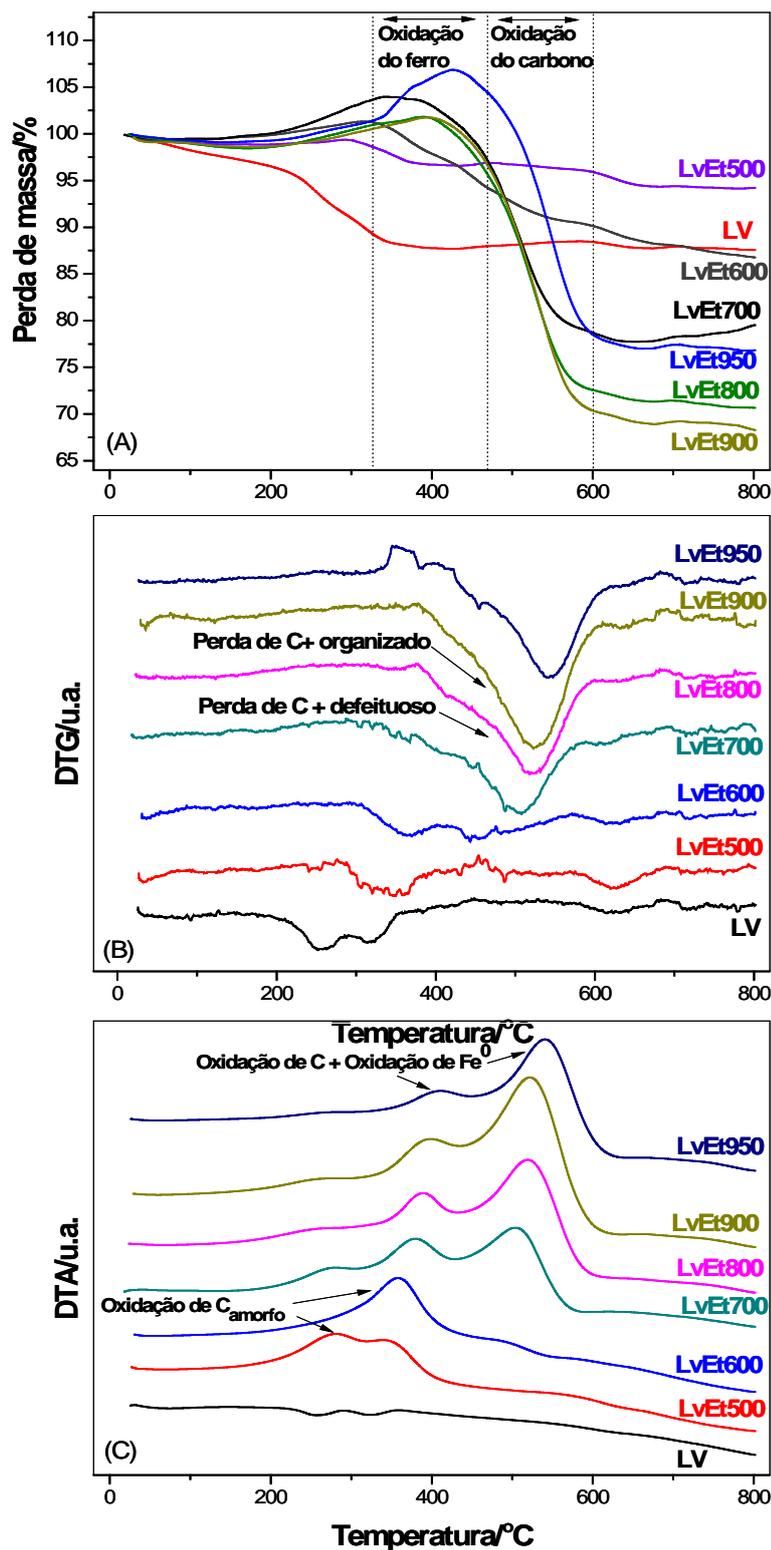


Figura 5.6. Curvas TGA (A), DTG (B) e DTA (C) em ar obtidas para a LV e compósitos preparados por ReTP com etanol (LvEt) a 500, 600, 700, 800, 900 e 950°C.

As curvas TGA apresentadas na **Figura 5.6(A)** mostram uma perda de massa de ca. 12 % para a amostra de LV, que está possivelmente relacionada

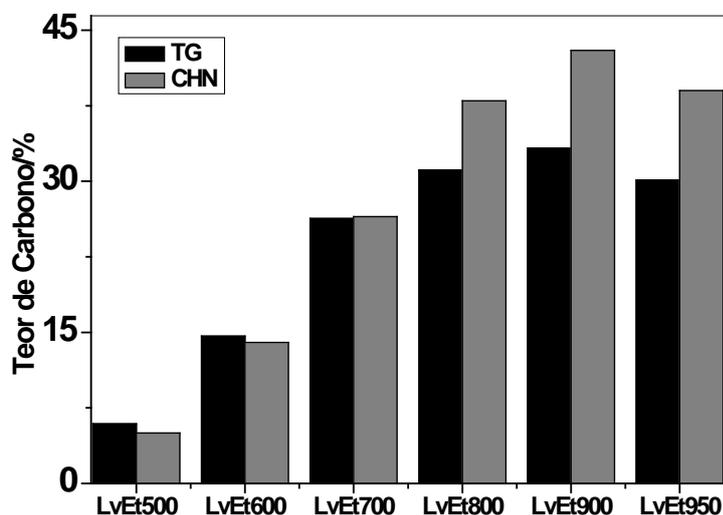
com uma pequena quantidade de água de hidratação e/ou com a presença de compostos voláteis no rejeito. Após ReTP com etanol a 500°C, observa-se uma perda de massa menos expressiva, sugerindo que a esta temperatura de reação pouco carbono é depositado e as fases de ferro presentes ainda estão oxidadas. Para compósitos preparados a 600°C, já se nota um ligeiro ganho de massa de pouco mais de 1 % que se inicia a 310°C. A curva para a amostra LvEt700 apresenta um ganho de massa de ca. 4 % a 345°C. Estes ganhos são explicados pela oxidação das fases  $Fe_{1-x}O$  e  $Fe^0$  formadas nestas condições de reação. A curva DTA para a amostra LvEt500 (**Figura 5.6(C)**) mostra dois eventos exotérmicos, em cerca de 275 e 345°C, atribuídos à oxidação de depósitos de carbono amorfo formados durante o processo CVD. A curva DTA da amostra LvEt600 apresenta um evento exotérmico importante em 355°C, também atribuído à oxidação de carbono amorfo. Este pico também pode ser observado nas amostras obtidas após ReTP a temperaturas mais altas, porém, com intensidades cada vez menores. As curvas DTA (**Figura 5.6(C)**) mostram fortes eventos exotérmicos para amostras produzidas a temperaturas a partir de 700°C, que podem ser atribuídos à oxidação da fase  $Fe^0$  e dos depósitos de carbono formados. Estas curvas DTA ilustram a tendência geral de que quanto maior a temperatura de reação com etanol, mais seletiva se torna a forma de carbono produzida.

Para as amostras após reação a 700, 800, 900 e 950°C, (**Figura 5.6(A)**), observam-se ganhos de massa a partir de 400°C atribuídos à oxidação da fase  $Fe^0$ . Estes ganhos são iguais a 4 % (700°C), 2 % (800°C), 2 % (900°C) e 7 % (950°C). Perdas intensas de massa são observadas em seguida, entre 400 e 700°C, chegando a 27, 30, 32 e 30 % de massa perdida a 700, 800, 900 e 950°C, respectivamente. Estas perdas são atribuídas à oxidação de carbono formado durante o processo ReTP. A derivada das curvas TGA (DTG, **Figura 5.6(B)**) mostra, para as amostras LvEt700 e 800, a presença de picos mais alargados com ombros em 450°C indicando a presença de diferentes tipos de carbono. Os ombros não estão presentes nas amostras LvEt900 e LvEt950, que apresentam

pico em temperaturas mais elevadas (525 e 545°C, respectivamente), sugerindo a presença de estruturas de carbono mais organizadas e menos defeituosas.

O efeito do tempo de reação na formação dos depósitos de carbono para amostras LvEt700, LvEt700/1h e LvEt700/3h foi estudado por termogravimetria. As curvas TGA (não apresentadas) mostram ganhos de massa iguais a ca. 4 % (700°C), 1 % (700°C/1h) e 6 % (900°C/3h), referentes à oxidação da fase Fe<sup>0</sup> e perdas de massa intensas atribuídas à oxidação dos depósitos de C, iguais a 26, 30 e 53 % para as amostras LvEt700, 700/1h e 700/3h, respectivamente. Estas perdas de carbono são exotérmicas e ocorrem entre 500 e 600°C, mostradas por DTG e DTA. De maneira geral, quanto maior o tempo de reação a 700°C, mais estreito se torna o pico observado, sugerindo a formação de estruturas carbônicas mais organizadas, como carbono grafite, nanotubos e nanofilamentos de carbono.

Os teores de carbono estimados por análise termogravimétrica (TG) e por análise elementar CHN para os compósitos produzidos são apresentados na **Figura 5.7**. A porcentagem de carbono determinada para os materiais preparados a 500, 600, 700, 800, 900 e 950°C é de ca. 7, 14, 27, 30, 32 e 30 %, respectivamente.



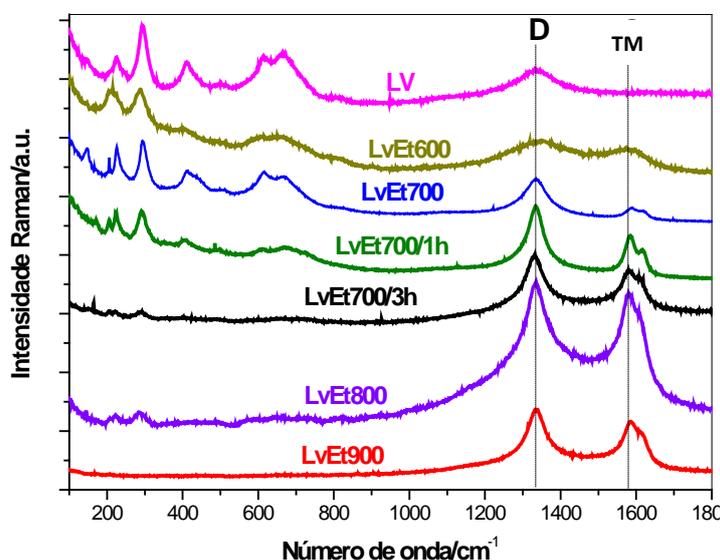
**Figura 5.7.** Teores de carbono determinados por TG e CHN para os materiais preparados a partir da reação de LV e etanol a diferentes temperaturas.

Pode ser observado que todas as diferentes temperaturas de reação estudadas levam à formação de depósitos de carbono. Comparando os resultados

obtidos, nota-se que a quantidade de carbono depositada foi pequena a 600°C, mas cresce de forma significativa de 700 a 900°C. Os resultados obtidos por CHN e TG se mostraram semelhantes.

### 5.2.6. Espectroscopia Raman

Para caracterizar os depósitos de carbono formados após ReTP da LV com etanol, espectros Raman foram obtidos para os compósitos produzidos a diferentes temperaturas. A **Figura 5.8** apresenta os espectros Raman obtidos para a lama vermelha e para os compósitos LvEt 600, 700, 700/1h, 700/3h, 800 e 900.

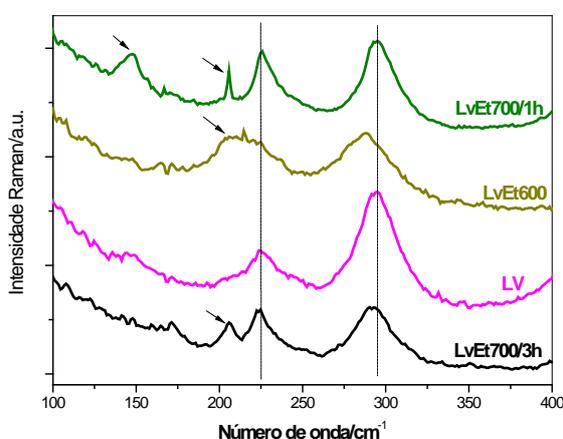


**Figura 5.8.** Espectros Raman da LV e compósitos preparados a partir da ReTP com etanol a 600, 700, 700/1h, 700/3h, 800 e 900°C.

Espectros Raman (**Figura 5.8**) dos compósitos preparados por ReTP da LV com etanol mostraram bandas D e TM intensas em aproximadamente 1330 e 1580  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A presença da banda D intensa sugere a formação de estruturas carbônicas mais defeituosas, como carbono amorfo. Por outro lado, uma banda TM intensa representa a formação de formas mais organizadas de carbono, como grafite e nanotubos de carbono (NTC).<sup>132</sup> As bandas TM dos espectros obtidos podem estar associadas tanto a NTC de paredes múltiplas, quanto a carbono grafítico, pois ambos devem aparecer na frequência de 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, a banda TM se apresenta assimétrica para todos os materiais, o que pode estar associado à presença de NTC de paredes múltiplas.<sup>133</sup> Para os

materiais preparados a altas temperaturas, a banda TM claramente se apresenta como duas componentes. Estas componentes são chamadas TM+ e TM-. A componente TM+ está relacionada a deslocamentos atômicos ao longo do eixo do tubo e TM- está relacionada a modos de vibração com deslocamentos ao longo da direção perpendicular ao tubo.<sup>134</sup>

Na **Figura 5.9** são apresentados os espectros Raman apenas na região de baixas frequências (100-400  $\text{cm}^{-1}$ ) obtidos para as amostras LV, LvEt 600, 700/1h e 700/3h.



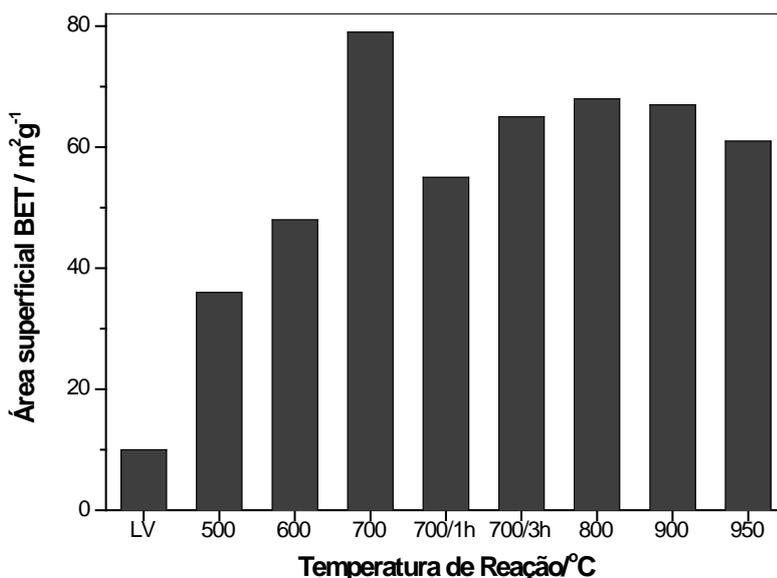
**Figura 5.9.** Espectros Raman na região de baixas frequências para as amostras LV, LvEt 600, 700/1h e 700/3h.

Podem ser observados, nos espectros Raman, dois picos (225 e 294  $\text{cm}^{-1}$ ) relacionados aos óxidos, e.g. Fe, Si, Al, Ti, presentes na LV. Após a reação com etanol a 600°C, estes picos são deslocados e possuem ombros, indicando a presença de novos picos e a superposição destes. Após a reação a 700°C por 1h, observa-se claramente a presença de dois novos sinais a 147 e 205  $\text{cm}^{-1}$ .

Para os compósitos preparados a 700°C por 3h, o sinal em 205  $\text{cm}^{-1}$  também está presente no espectro Raman. Estes novos sinais podem estar relacionados a modos de respiração de NTC de parede única ou poucas paredes,<sup>135</sup> com diâmetros estimados entre 1,0-1,6 nm.<sup>136</sup>

### 5.2.7. Área Superficial

Foram realizadas medidas de área superficial para a LV e para os produtos da sua reação com etanol nas diferentes condições. As isotermas de adsorção obtidas são típicas de materiais com diâmetro de poros na região de meso (2 a 50 nm) e macro poros (maior que 50 nm). Os valores de área superficial obtidos para cada um dos compósitos preparados são apresentados na **Figura 5.10**.



**Figura 5.10.** Valores de área superficial BET para LV e materiais obtidos após ReTP com etanol a 500, 600, 700, 700/1h, 700/3h, 800, 900 e 950°C.

A **Figura 5.10** mostra que a lama vermelha (LV) apresenta uma área superficial baixa, no valor de  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Este valor de área aumenta para os materiais preparados a  $500^\circ\text{C}$  ( $36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Um aumento mais pronunciado no valor da área superficial pode ser observado a  $600^\circ\text{C}$  ( $48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e principalmente, a  $700^\circ\text{C}$  ( $79 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), seguido de um decréscimo progressivo em amostras produzidas a temperaturas mais elevadas. O aumento da área superficial está provavelmente relacionado com a grande produção de depósitos de carbono, conforme mostrado por outras técnicas. Os valores de área superficial obtidos para as amostras LvEt800, LvEt900 e LvEt950 são  $68$ ,  $67$  e  $61 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente. É importante ressaltar que, mesmo que a área superficial diminua com a temperatura a partir de  $800^\circ\text{C}$ , todos os compósitos produzidos neste trabalho possuem área superficial maior do que a lama vermelha pura.

### 5.2.8. Testes de Deposição em Água

O comportamento dos materiais produzidos em água foi estudado por simples medidas de transmitância em função do tempo no comprimento de onda de  $600 \text{ nm}$ . Os perfis da deposição em água obtidos para os compósitos são mostrados na **Figura 5.11**.

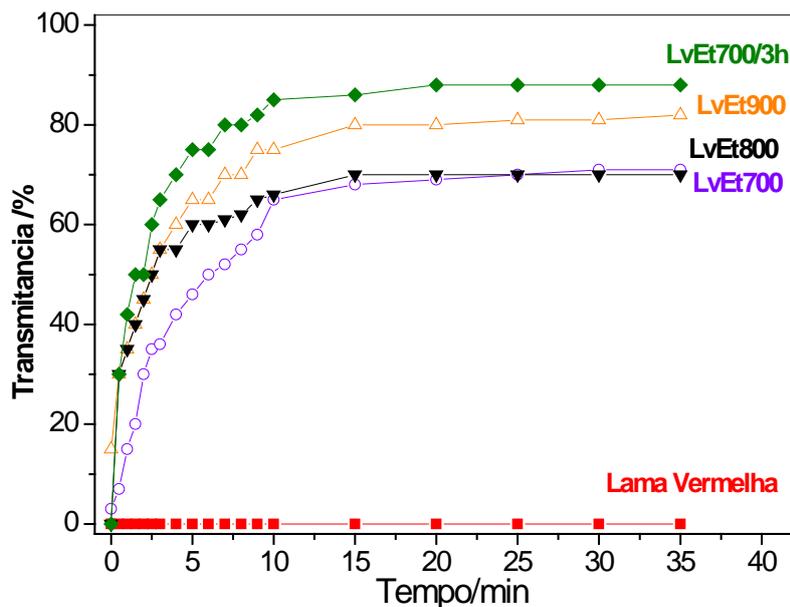


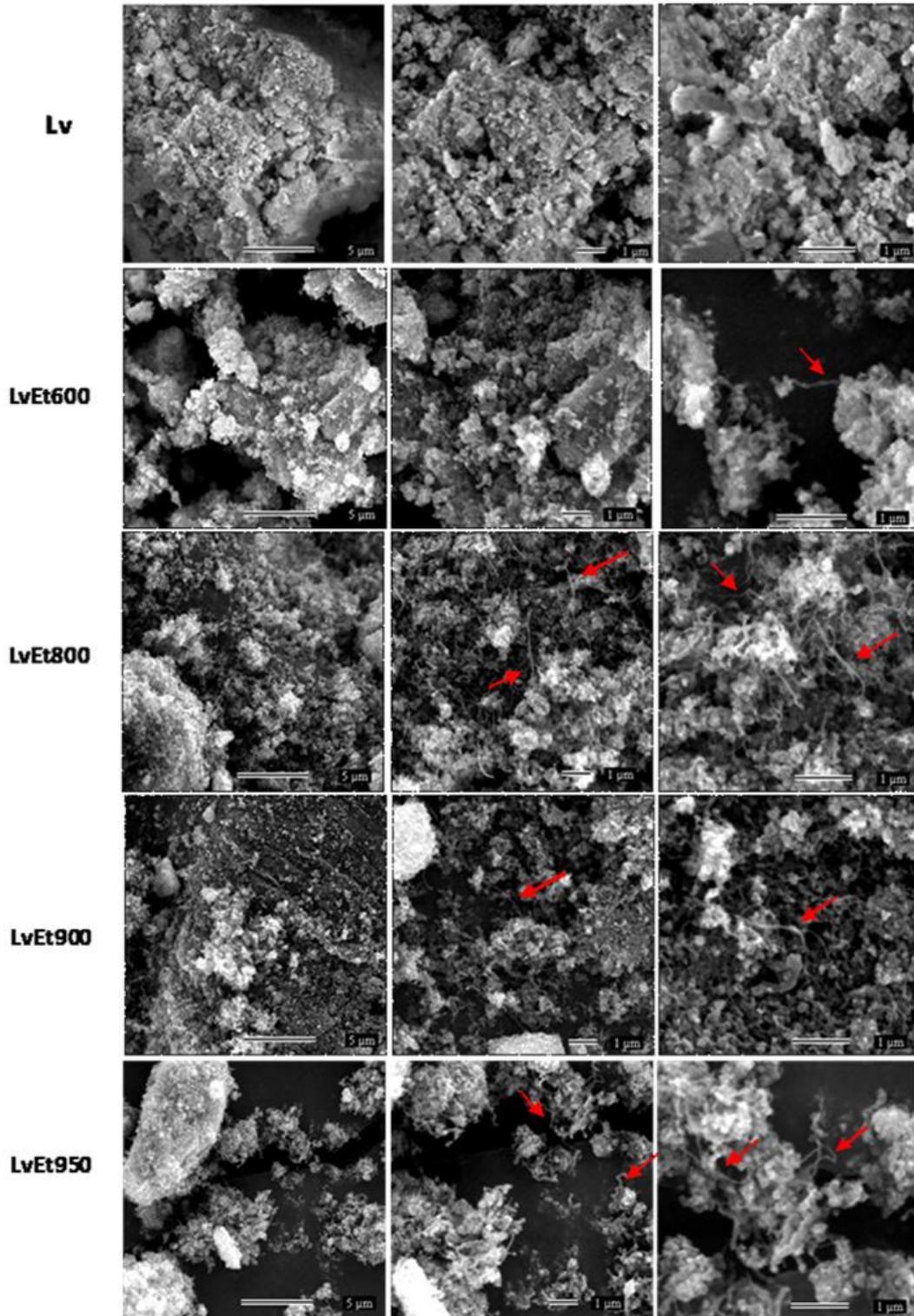
Figura 5.11. Perfil da decantação em água da LV e amostras LvEt700, 700/3h, 800 e 900.

Pode-se observar que, para a LV pura, as partículas sólidas permanecem estáveis em suspensão, levando a uma transmitância praticamente nula. No entanto, diferentes perfis de deposição em água são obtidos para o teste das amostras produzidas por ReTP da LV com etanol. Por exemplo, para a amostra LvEt700, uma rápida sedimentação é observada, chegando a 62 % de transmitância em aproximadamente 10 minutos. Com o aumento da temperatura (LvEt 800 e 900) ou do tempo de reação (700°C/3h), a taxa de sedimentação aumenta. Após aproximadamente 15 minutos, todas as suspensões se apresentaram estáveis. Todo o material que permaneceu em suspensão é magnético, e foi removido pela simples aproximação de um ímã após 40 minutos de experimento.

### 5.2.9. Microscopia Eletrônica de Varredura

A quantidade de partículas em suspensão foi obtida por simples separação do material decantado da suspensão 35 minutos após início do teste, seguido de secagem por 24 horas e pesagem. Os compósitos LvEt700, 700/3h, 800 e 900 apresentaram frações de partículas em suspensão iguais a aproximadamente 6, 4, 3 e 5 %, respectivamente.

A fração mais pesada dos compósitos, a que decanta, foi caracterizada por MEV. A **Figura 5.12** e a **Figura 5.13** mostram as micrografias obtidas destes materiais.



**Figura 5.12.** Imagens obtidas por MEV para a lama vermelha (LV) e para os compósitos LvEt 600, 800, 900 e 950.

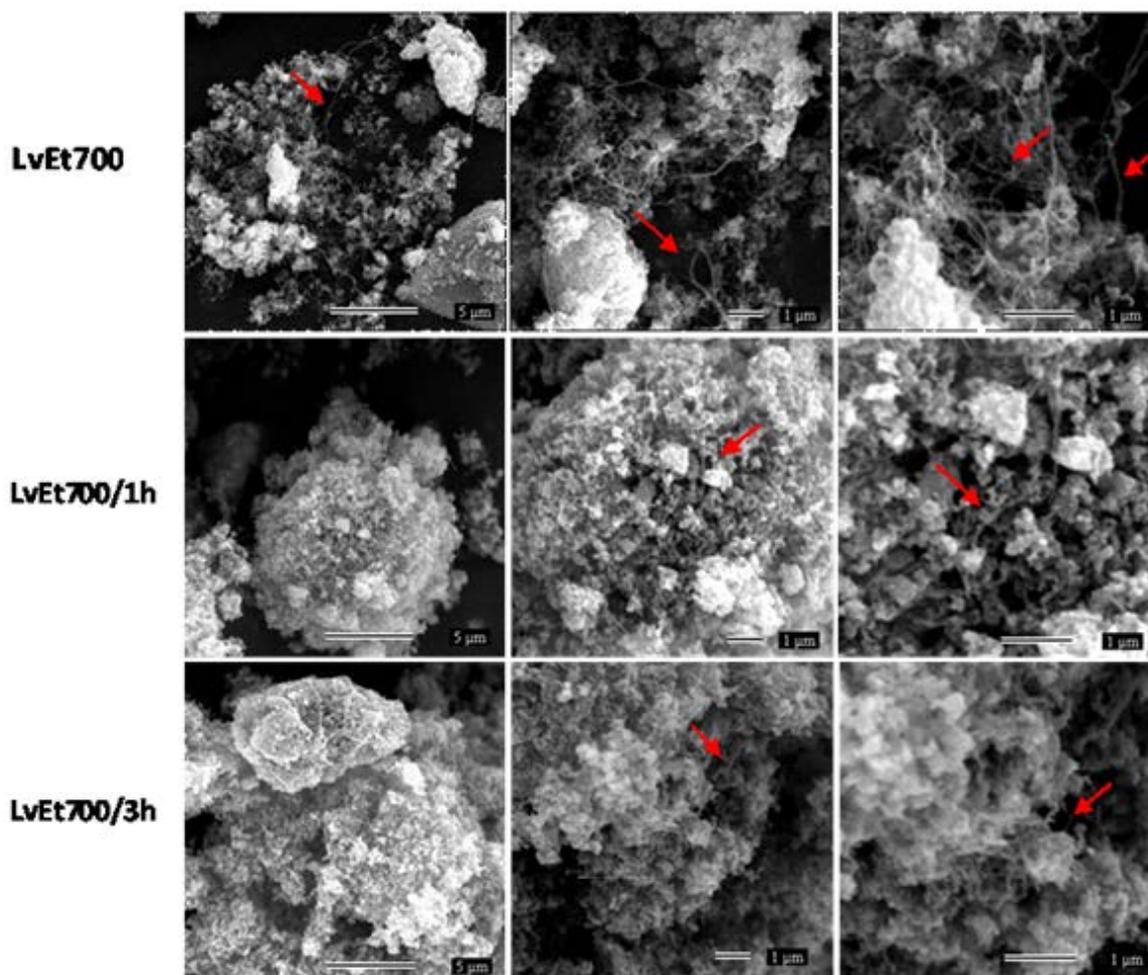


Figura 5.13. Imagens obtidas por MEV para os compósitos LvEt 700, 700/1h e 700/3h.

As imagens MEV (Figura 5.12 e Figura 5.13) mostram resultados interessantes quanto à formação dos depósitos de carbono produzidos durante a reação com etanol. Após 600°C de reação com etanol, parte da morfologia característica da lama vermelha é mantida, porém, as imagens sugerem o início da formação de filamentos de carbono. Para compósitos produzidos a partir de 700°C de reação CVD, as imagens sugerem a produção de grandes quantidades de filamentos de carbono. Em geral, os filamentos possuem diâmetros variando de 10 a 100 nm.

Após dispersão em água, o material que permaneceu em suspensão também foi analisado por MEV, mostrando partículas encapsuladas menores que 50 nm de diâmetro e filamentos de carbono com diâmetros de aproximadamente 20 nm. A Figura 5.14 apresenta micrografias obtidas para o compósito LvEt700.

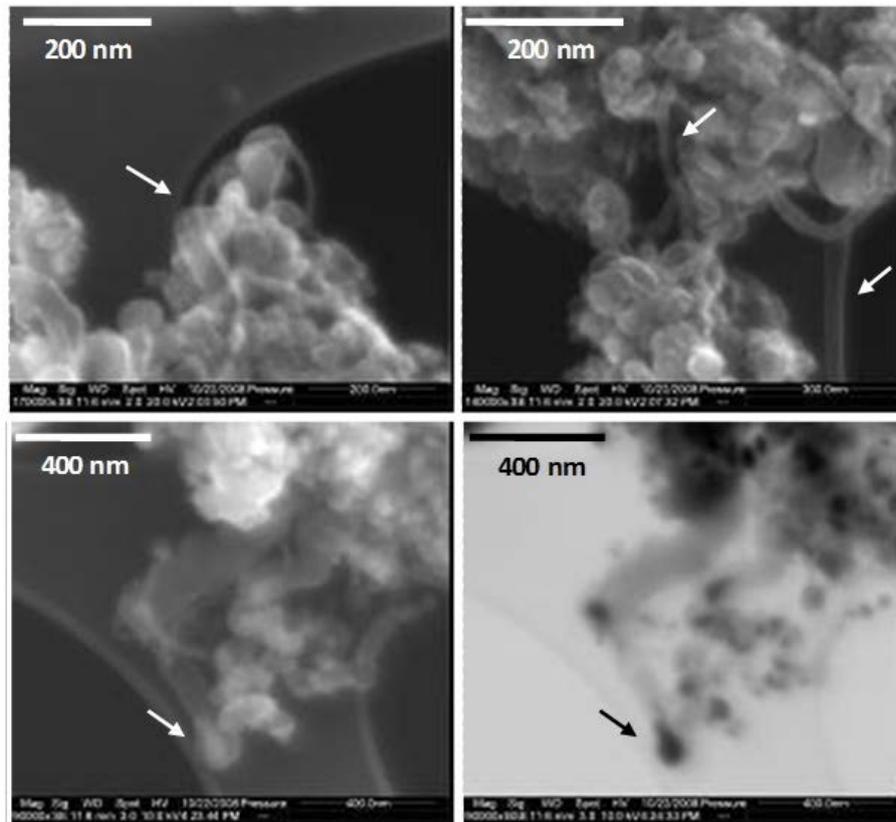


Figura 5.14. Imagens obtidas por MEV do material em suspensão para a amostra LvEt700.

### 5.2.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 5.15 apresenta imagens obtidas por MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) da fração fina dos compósitos que permaneceram em suspensão em água.

As imagens de MET sugerem a presença de nanofilamentos de carbono irregulares, os quais são provavelmente responsáveis pelo aumento da área superficial dos compósitos. As imagens de MET e MEV mostram partículas metálicas encapsuladas com carbono. Pequenas partículas nanométricas de ferro são observadas dentro de filamentos de carbono, enquanto grandes aglomerados metálicos aparecem cobertos com mais carbono amorfo.

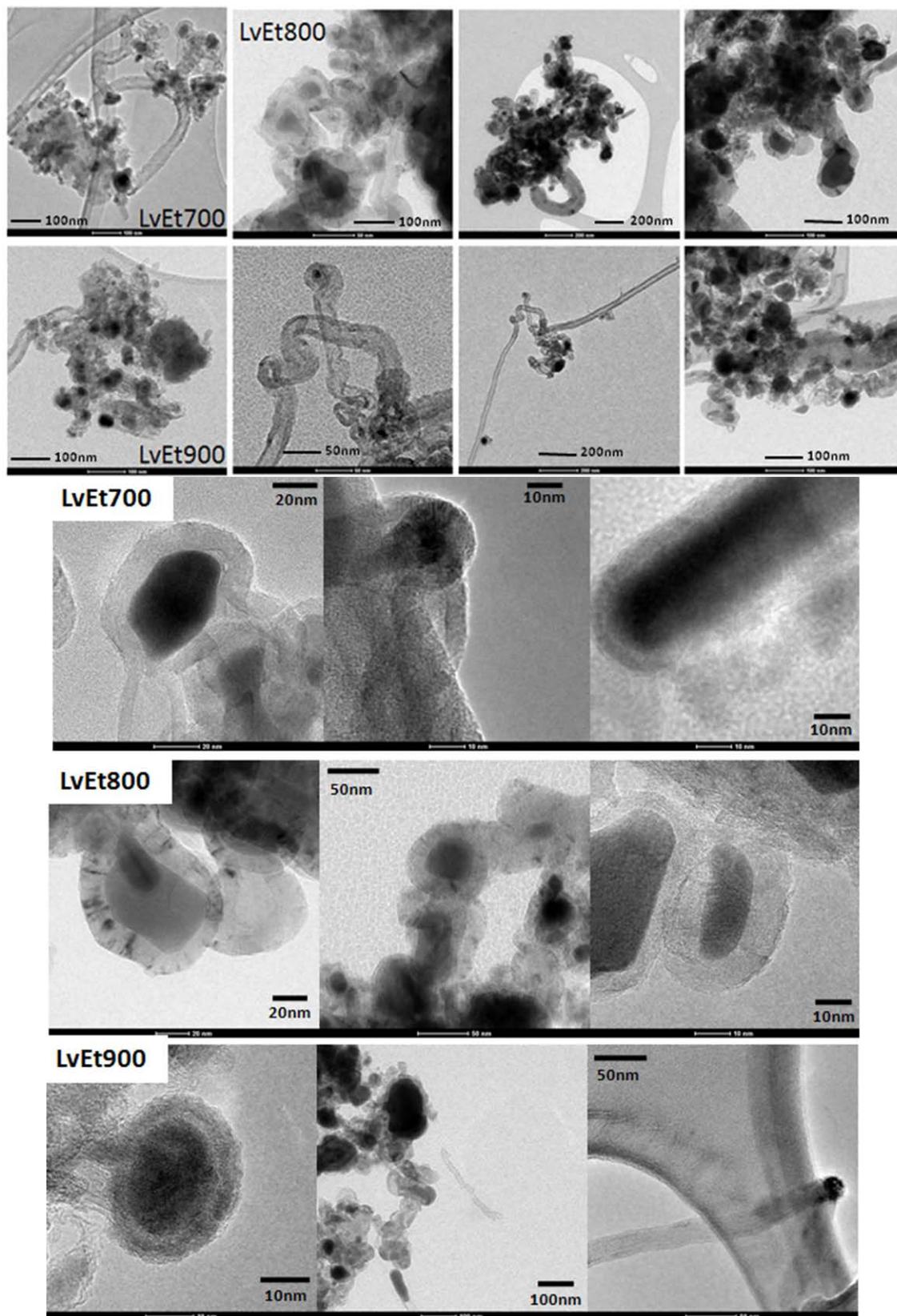
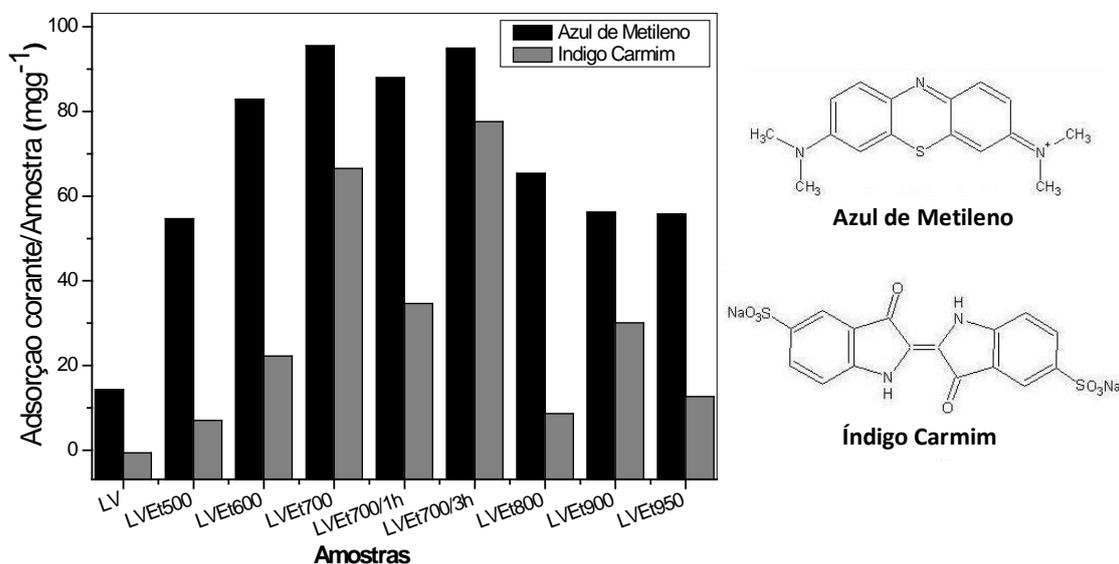


Figura 5.15. Imagens obtidas por MET do material em suspensão dos compostos LvEt700, 800 e 900.

### 5.3. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES

Estudos preliminares de adsorção de corantes foram realizados utilizando-se como moléculas modelo os corantes azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC). A **Figura 5.16** mostra os resultados obtidos.



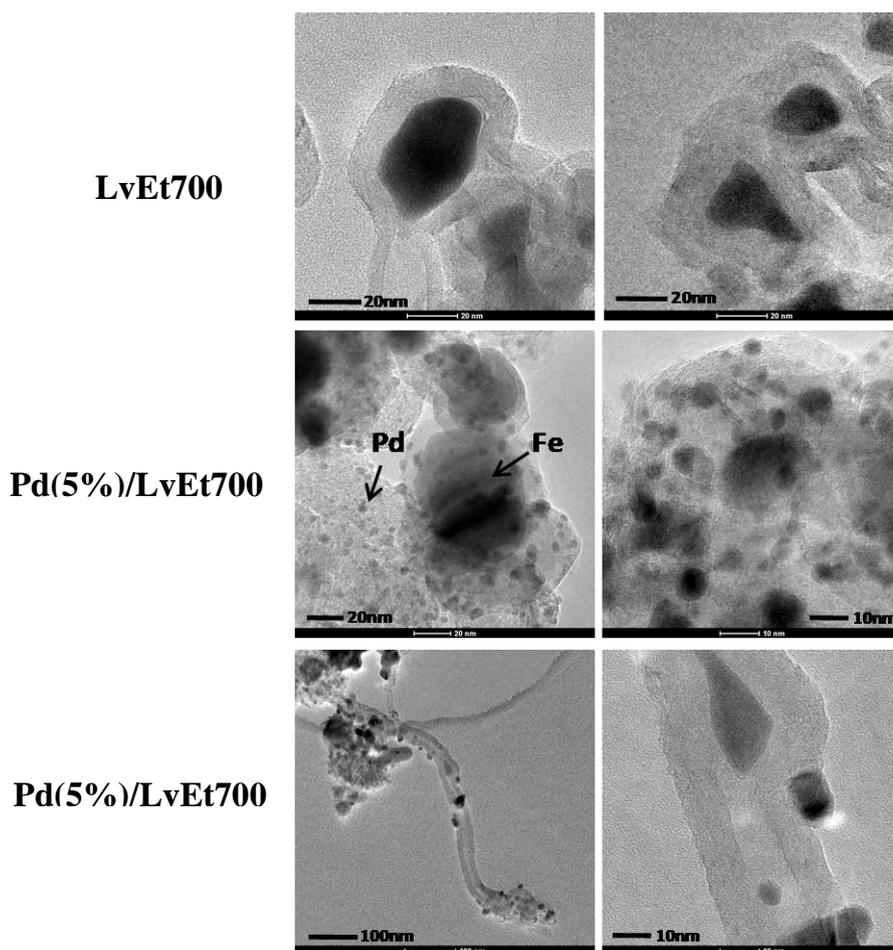
**Figura 5.16.** Adsorção de azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) observados para a lama vermelha pura e para os materiais produzidos após ReTP com etanol.

A lama vermelha pura (LV) mostrou baixos valores de adsorção de corantes (**Figura 5.16**). O ponto de carga zero (PCZ) da lama vermelha é em torno do pH 6, o que faz com que a mesma seja carregada negativamente em pH neutro, possibilitando maior interação com o corante azul de metileno (AM), que é uma molécula carregada positivamente. Já o corante aniônico índigo carmim (IC) não é adsorvido significativamente pela lama vermelha. Os materiais preparados após a reação da lama vermelha com etanol mostraram um significativo aumento na adsorção dos corantes AM e IC. Os resultados sugerem que o carbono depositado na superfície dos materiais favorece a adsorção dos corantes, possivelmente devido à interação com a parte hidrofóbica das moléculas dos corantes.

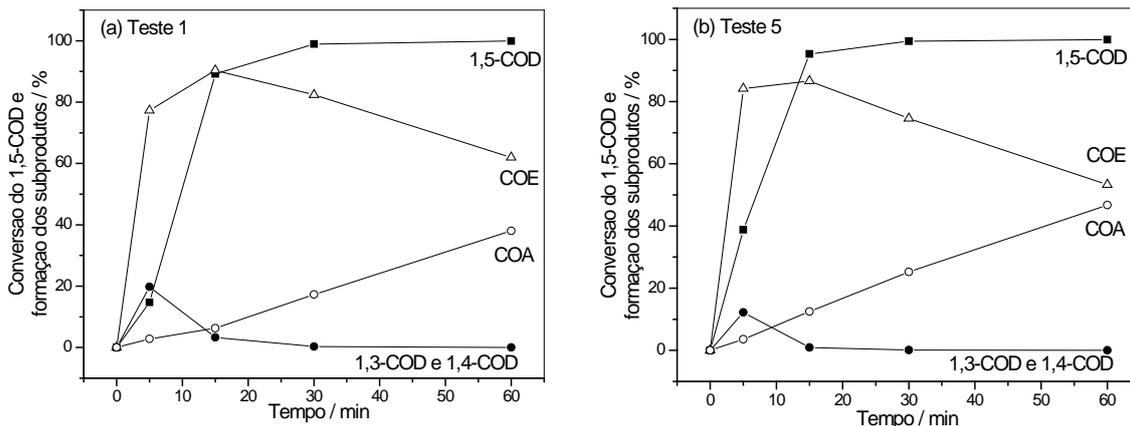
#### 5.4. TESTES CATALÍTICOS DE HIDROGENAÇÃO DO COMPOSTO 1,5-CICLOOCTADIENO (1,5-COD)

Foram realizados testes preliminares do uso do material LvEt700 como suporte de catalisador Pd em reações de hidrogenação do composto 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD). Neste processo, além de ser possível a identificação dos isômeros 1,4-COD e 1,3-COD, ocorre também a formação do subproduto intermediário de hidrogenação cicloocteno (COE) e do subproduto totalmente hidrogenado ciclooctano (COA). Foram depositados 5 % m/m de Pd sobre a amostra LvEt700. As imagens de MET apresentadas na **Figura 5.17** mostram a amostra LvEt700 antes e após a deposição de Pd na sua superfície.

A **Figura 5.18** mostra os resultados da conversão do 1,5-COD e formação dos subprodutos COE e COA, além dos isômeros 1,3 e 1,4-COD, no primeiro e quinto testes de reutilização do catalisador Pd(5%)/LvEt700.

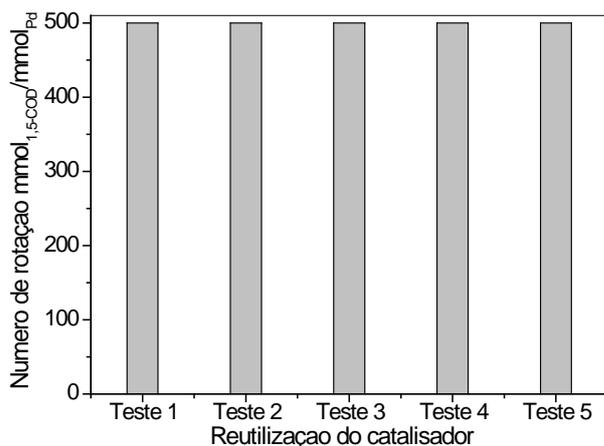


**Figura 5.17.** Imagens obtidas por MET da amostra LvEt700 antes e após a deposição de Pd(5%) na sua superfície.



**Figura 5.18.** Curvas de conversão do composto 1,5-COD e formação dos isômeros 1,3-COD e 1,4-COD e dos subprodutos COE e COA para o primeiro (a) e quinto testes (b) pelo catalisador Pd(5%)/LvEt700 (80°C, 20 bar de H<sub>2</sub>).

Observa-se, no gráfico da **Figura 5.18** (a) e (b), que após 60 min de reação o 1,5-COD é totalmente convertido nos subprodutos COE e COA, mesmo após o quinto teste de reutilização do catalisador. Após o primeiro teste, o composto 1,5-COD é convertido em 62 % de COE e 38 % de COA, enquanto que no quinto teste a conversão observada é de 53 % de COE e 47 % de COA. Os resultados do número de rotação do processo (TON, turn of number) para o primeiro uso do catalisador e por quatro reusos consecutivos são apresentados na **Figura 5.19**.

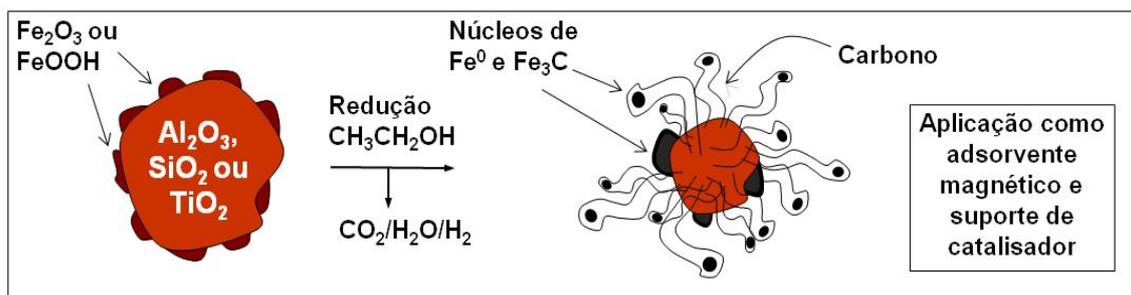


**Figura 5.19.** Conversão do 1,5-ciclooctadieno (número de rotação ou turn over number-TON) pelo catalisador Pd(5 %)/LvEt700.

Pode ser observado na **Figura 5.19**, a total conversão do 1,5-COD em produtos de hidrogenação, mesmo após a quinta reutilização do catalisador. A conversão observada foi de aproximadamente 500 mmol de 1,5-COD por mmol de Pd.

## 5.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo foram preparadas nanopartículas magnéticas recobertas por carbono, filamentos e nanotubos de carbono a partir do estudo da reação do rejeito industrial lama vermelha, rico em óxidos de ferro, com etanol (**Figura 5.20**).



**Figura 5.20.** Produção de nanopartículas magnéticas a partir do rejeito industrial lama vermelha e etanol.

A reação da lama vermelha com etanol a temperaturas entre 500 e 950°C produz fases reduzidas de ferro como  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ , além de carbono e outras fases identificadas como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Foram encontrados depósitos de carbono entre 7 e 30 % visualmente determinados por microscopia na forma de nanofilamentos. A amostra LvEt700 (tratada a 700°C) foi a que apresentou o maior valor de área superficial BET ( $79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e melhor resultado na adsorção do corante azul de metileno ( $95 \text{ mg g}^{-1}$ ). Esta amostra foi selecionada para ser testada como suporte de catalisador Pd na reação de hidrogenação do composto 1,5-COD e mostrou resultados promissores com grande conversão do 1,5-COD em produtos de hidrogenação (500 mmol de 1,5-COD por mmol de Pd).

# Capítulo 6

*Reação de Ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  
 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  com Etanol  
para a Produção de Compósitos  
Metal/Carbono Nanoestruturados*

## 6. REAÇÃO DE FERRITAS $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ E $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ COM ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS METAL/CARBONO NANOESTRUTURADOS

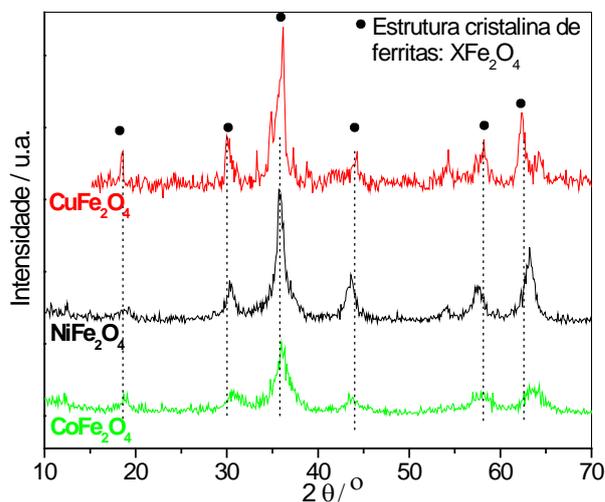
### RESUMO

Neste capítulo, ferritas de Co, Cu e Ni foram estudadas como precursores de fase magnética com o objetivo de estudar a influência da presença de outros metais na reação com etanol e formação do carbono no processo. Compósitos nanoestruturados magnéticos à base de metais recobertos por carbono foram preparados a partir da Reação à Temperatura Programada (ReTP) a 900°C de etanol com ferritas do tipo  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . As ferritas foram sintetizadas e caracterizadas por DRX, Espectroscopia Mössbauer e TPR mostrando a formação das fases espinélio com tamanhos médios de cristalitos 4-10 nm, com  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  localizados nos sítios octaédricos. Após reação com etanol, DRX, Mössbauer, medidas de magnetização, Raman, MEV e área superficial BET mostraram a formação de fases reduzidas como  $\alpha\text{-Fe}$  para a ferrita de cobre, a formação das ligas metálicas Ni-Fe e Co-Fe para as ferritas de níquel e cobalto, respectivamente, além da presença das fases  $\text{Fe}_3\text{C}$  e  $\gamma\text{-Fe(C)}$ . Os teores de carbono determinados por CHN variaram entre 37-45 % para as diferentes ferritas. Os materiais preparados foram testados como adsorventes magnéticos do corante azul de metileno e apresentaram resultados promissores.

## 6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS PURAS

### 6.1.1. Difração de Raios-X

As ferritas de Co, Cu e Ni foram sintetizadas e caracterizadas por diferentes técnicas. A **Figura 6.1** mostra os difratogramas para estas amostras.



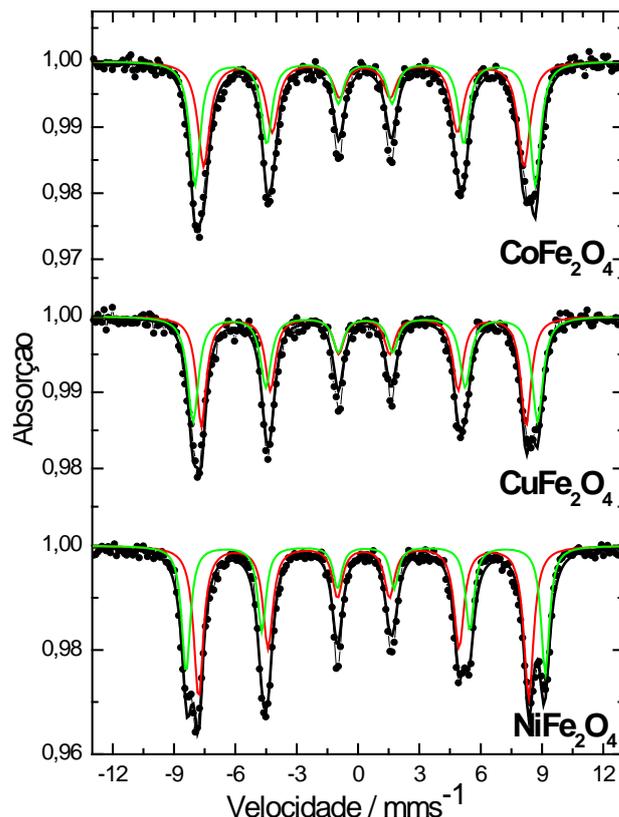
Os difratogramas da **Figura 6.1** confirmam a formação de estruturas do tipo espinélio das ferritas pela presença dos picos de difração (220), (311), (400), (422), (511) e (400). Os picos largos e pouco definidos indicam que os materiais apresentam baixa cristalinidade e forte caráter nanoestrutural.

**Figura 6.1.** Difratogramas de Raios-X obtidos para as ferritas  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Utilizando a largura a meia altura da reflexão (311) foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos com a equação de Scherrer, as quais indicaram valores entre 4 e 10 nm.

### 6.1.2. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer para as ferritas  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  são mostrados na **Figura 6.2** e os parâmetros hiperfinos são apresentados na **Tabela 6A**, Anexo 1.



**Figura 6.2.** Espectros Mössbauer (obtidos a 25 K) obtidos para as ferritas  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

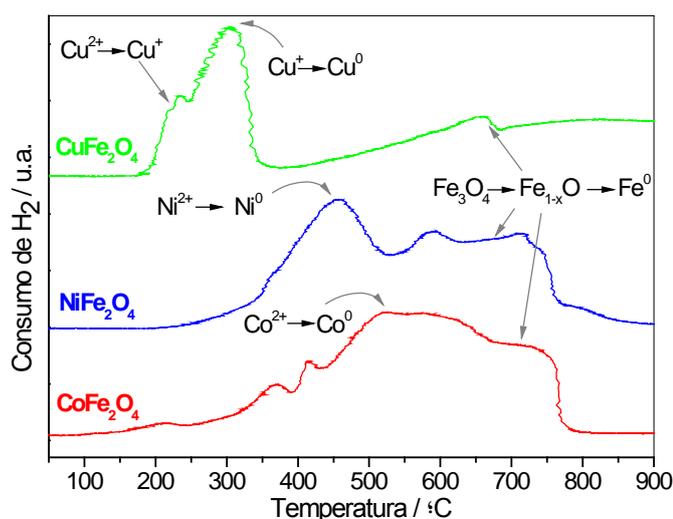
Os parâmetros hiperfinos utilizados nos ajustes (**Tabela 6A**) indicam a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). Essas ferritas exibem estrutura espinélio inversa, onde os íons  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  se encontram nos sítios octaédricos e os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  se encontram igualmente distribuídos nos sítios A e B, resultando em uma relação 50/50 entre as áreas dos subspectros A e B, como indicado na **Tabela 6A**.

O caráter nanoestrutural do material também foi confirmado pelas medidas Mössbauer a temperatura ambiente, as quais apresentaram superparamagnetismo, fenômeno característico de partículas nanométricas. Além disso, os ajustes Mössbauer corroboram os resultados de DRX, sinalizando a formação das diferentes ferritas, indicada pelas variações de campo magnético hiperfino apresentadas. A 25 K, para a ferrita de níquel, o  $B_{hf}$  foi de 48,6 T para o sítio A e 52,4 T para o sítio B, para a ferrita de cobalto os valores de  $B_{hf}$  foram

48,8 T para o sítio A e 51,5 T para o sítio B. Para a ferrita de cobre, o  $B_{hf}$  para o sítio A é igual a 48,1 T e 50,9 T para o sítio B.

### 6.1.3. Redução à Temperatura Programada

A **Figura 6.3** mostra o perfil das curvas de redução à temperatura programada (RTP) para as ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .



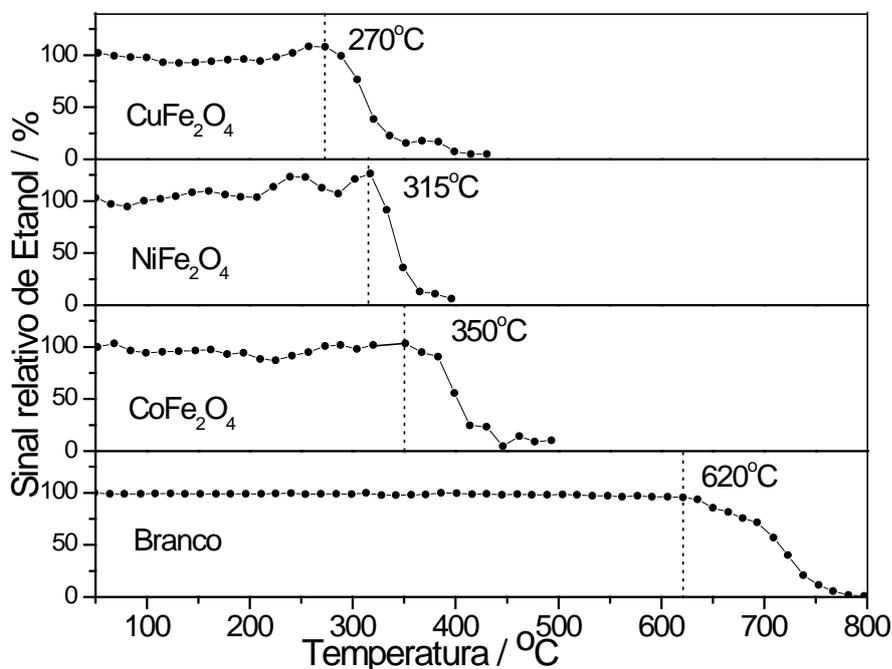
**Figura 6.3.** Perfil RTP para as ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Pode ser observado na **Figura 6.3** para a ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  um primeiro pico em  $230^\circ\text{C}$  relacionado com a redução de  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  e um pico subsequente em  $305^\circ\text{C}$  correspondente à redução de  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ . Em  $660^\circ\text{C}$  observa-se a redução da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  e a partir de  $690^\circ\text{C}$  a fase  $\text{Fe}^0$  passa a ser formada. Para a ferrita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  observa-se a redução de  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$  somente a  $460^\circ\text{C}$ . A redução da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  é observada entre  $530\text{-}790^\circ\text{C}$  enquanto que  $\text{Fe}^0$  é formado em temperaturas acima de  $800^\circ\text{C}$ . Já para a ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  observa-se entre  $430\text{-}670^\circ\text{C}$  o seguinte processo redutivo  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ . Entre  $670\text{-}800^\circ\text{C}$  a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é reduzida para  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  e em temperaturas acima de  $800^\circ\text{C}$  também é observado a formação da fase  $\text{Fe}^0$ .<sup>137</sup>

## 6.2. PERFIL DAS CURVAS ReTP DE ETANOL COM AS FERRITAS $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

O recobrimento das ferritas com carbono foi realizado através de Reações à Temperatura Programada (ReTP) com etanol até  $900^\circ\text{C}$ . As curvas ReTP obtidas para um experimento branco (sem ferritas) e para a reação das ferritas  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com etanol são apresentadas na **Figura 6.4**.

Na **Figura 6.4** observa-se que na presença das diferentes ferritas ocorre uma significativa diminuição no valor da temperatura de consumo de etanol. Para o branco, etanol começa a ser consumido aproximadamente em  $620^\circ\text{C}$  enquanto que para as ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  foi observado uma diminuição progressiva no valor da temperatura de consumo de etanol com valores iguais a  $350$ ,  $315$  e  $270^\circ\text{C}$ , respectivamente. Foram observadas também a formação de eteno e acetaldeído como subprodutos da reação. A diminuição da temperatura de consumo do etanol pode ser explicada pela presença das ferritas que catalisam a formação dos subprodutos da reação.

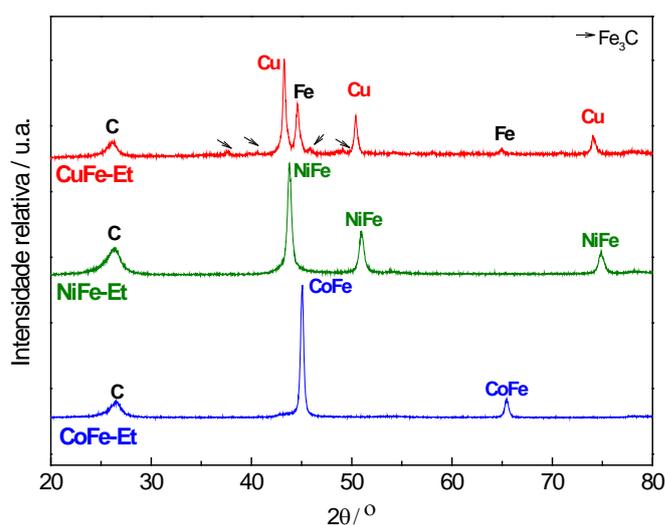


**Figura 6.4.** Curvas ReTP da reação das ferritas  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com etanol e para o branco (na ausência de ferritas).

### 6.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS APÓS REAÇÃO COM ETANOL

#### 6.3.1. Difração de Raios-X

Após ReTP das ferritas de Co, Cu e Ni com etanol a 900°C, os materiais produzidos foram caracterizados. A **Figura 6.5** mostra os difratogramas obtidos para os materiais após reação com etanol.



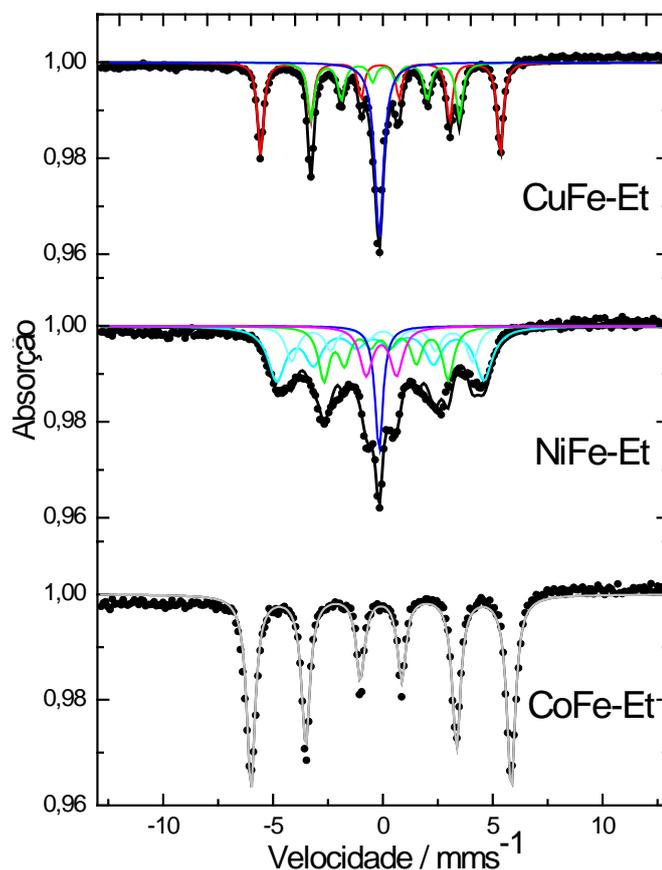
**Figura 6.5.** Difratogramas de Raios-X obtidos para as ferritas após ReTP com etanol a 900°C: CoFe-Et ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), CuFe-Et ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) e NiFe-Et ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).

Os difratogramas da **Figura 6.5** mostram que após reação com etanol a estrutura de ferrospinelios não está mais presente e surgem novas fases relacionadas com a redução das ferritas e deposição de carbono sobre os materiais. Para a ferrita de Cu após reação com etanol, CuFe-Et, observa-se a presença de picos em 43,3°, 50,4° e 74,0° atribuídos à presença de cobre

metálico segundo PDF 4-836 e outros picos em 44,5° e 65,0° referentes a fase ferro metálico (PDF 1-1267). A presença de carbono é também identificada pelo pico em 26,5° (PDF 26-1077), além da discreta presença de ruídos entre 37-50° atribuídos à formação da fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  (PDF 23-1113). Picos de difração em 26,5° também aparecem para as ferritas de Ni e Co após reação com etanol, uma indicação clara da presença de carbono. Estas ferritas são reduzidas por etanol levando a formação de ligas metálicas de níquel-ferro (43,8°, 51,0° e 74,9°, PDF 38-419) e cobalto-ferro (45,0° e 65,5°, PDF 44-1433), respectivamente. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado com a equação de Scherrer e os valores encontrados foram iguais a 27, 22, 20 e 25 nm para  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ , a liga NiFe e CoFe, respectivamente.

### 6.3.2. Espectroscopia Mössbauer

A **Figura 6.6** mostra os espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, para os materiais após reação com etanol e os parâmetros hiperfinos são apresentados na **Tabela 6B**, Anexo 1.



**Figura 6.6.** Espectros Mössbauer (a 298 K) obtidos para as ferritas após ReTP com etanol a 900°C: CoFe-Et ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), CuFe-Et ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) e NiFe-Et ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).

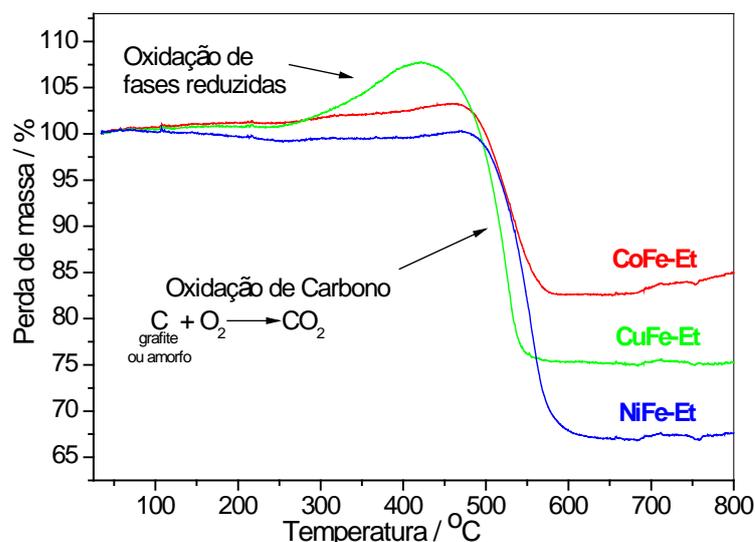
A análise dos espectros Mössbauer da **Figura 6.6** e dos parâmetros hiperfinos dispostos na **Tabela 6B** (Anexo 1) mostram, no geral, que as diferentes ferritas foram reduzidas ao longo da reação com etanol, levando à formação de espécies metálicas e confirmando os dados de DRX. Após ReTP da ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  com etanol, o material produzido CuFe-Et apresenta um sexteto atribuído à fase  $\alpha\text{-Fe}$  com área relativa de 42 %, a formação de outro sexteto referente a fase carbeto de ferro  $\text{Fe}_3\text{C}$  com 28 % de área relativa e a formação de um singleto central (30 % de área), relacionado com a formação de uma solução

sólida de  $\gamma$ -Fe com carbono. Para a ferrita de Ni, o material produzido NiFe-Et mostra, por espectroscopia Mössbauer, a formação de uma liga metálica de níquel-ferro que aparece como dois sextetos com área relativa total de 54 %, além de também ser observada a formação de  $\text{Fe}_3\text{C}$  e da solução sólida  $\gamma$ -Fe(C). Já para o material produzido a partir da ferrita de cobalto, CoFe-Et, nota-se a presença de uma única fase mostrada através da formação de um sexteto, atribuída à presença de uma liga metálica de cobalto-ferro.

Medidas de magnetização espontânea foram realizadas para as ferritas após tratamento com etanol e os valores encontrados foram iguais a 37, 51 e  $113 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  para as ferritas CuFe-Et, NiFe-Et e CoFe-Et, respectivamente.

### 6.3.3. Análise Térmica

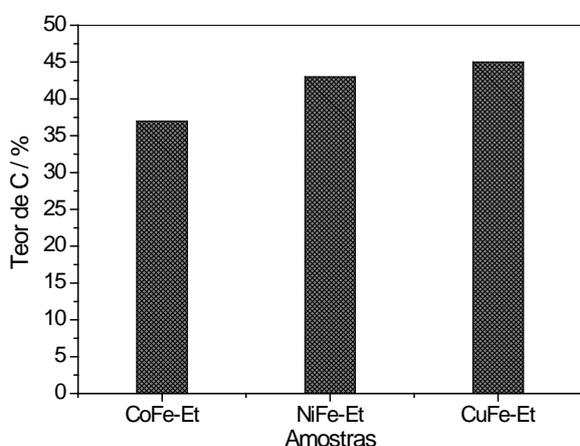
As curvas TG obtidas para as ferritas após reação com etanol são mostradas na **Figura 6.7**.



**Figura 6.7.** Curvas TG (em ar) obtidas para ferritas após ReTP com etanol a  $900^\circ\text{C}$ : CoFe-Et ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), CuFe-Et ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) e NiFe-Et ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).

As curvas TG da **Figura 6.7** mostram inicialmente um ganho de massa relacionado com a oxidação de fases reduzidas como  $\text{Fe}^0$ , carbetos de ferro e as ligas NiFe e CoFe, formadas durante a ReTP com etanol. Este ganho de massa é mais evidente para a amostra CuFe-Et chegando a 8 % em  $425^\circ\text{C}$ . Para a amostra CoFe-Et o ganho de massa observado foi de apenas 3 % enquanto que para a

amostra NiFe-Et não foi observado inicialmente o ganho de massa, que deve ocorrer simultaneamente à perda de massa que ocorre logo em seguida. Para todas as amostras, grandes perdas de massa são observadas em temperaturas acima de 425°C e estão relacionadas com a oxidação do carbono depositado na superfície dos materiais durante a reação das ferritas com etanol. Os valores de perdas de massa foram iguais a 25, 17 e 33 % para as amostras CuFe-Et, CoFe-Et e NiFe-Et, respectivamente. Para a amostra CuFe-Et foi observado uma perda de massa numa temperatura ligeiramente mais baixa (510°C) do que para Co e NiFe-Et (525°C), que pode estar relacionado com a presença de carbono mais amorfo, menos grafítico.



**Figura 6.8.** Teores de carbono estimados por análise elementar (CHN) para os materiais produzidos após reação com etanol.

O teor de carbono depositado na superfície dos materiais foi estimado por análise elementar (CHN). Os percentuais de carbono produzidos foram iguais a 37, 43 e 45 % para as amostras CoFe-Et, NiFe-Et e CuFe-Et, respectivamente. O gráfico da **Figura 6.8** mostra os teores de carbono depositado para os diferentes materiais produzidos.

#### 6.3.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman da **Figura 6.9** mostram a presença de dois sinais, um em 1330  $\text{cm}^{-1}$  e outro em 1590  $\text{cm}^{-1}$ , relacionados aos depósitos de carbono formados. O pico em 1590  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao modo vibracional TM, relacionado com o estiramento C-C tangencial de material grafitado, enquanto que o pico em 1330  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à vibração de material desordenado como carbono amorfo e defeitos na estrutura grafítica e é conhecido como banda D. A razão das intensidades relativas das bandas TM e D,  $I_{\text{TM}}/I_{\text{D}}$ , é uma medida relativa da quantidade de carbono amorfo e defeitos formados no processo.

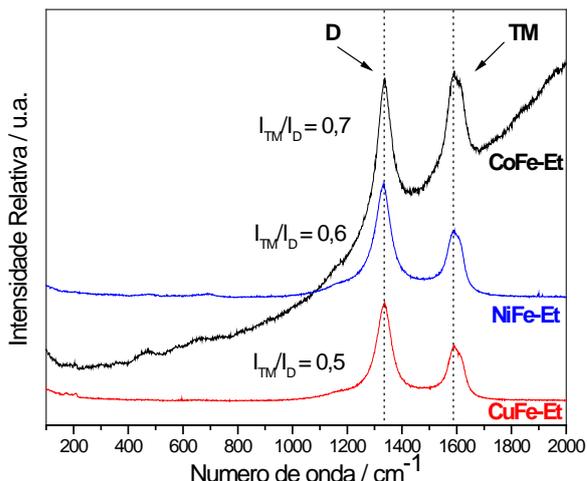


Figura 6.9. Espectros Raman obtidos para as ferritas após ReTP com etanol a 900°C: CoFe-Et (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), CuFe-Et (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e NiFe-Et (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

A Figura 6.9 mostra que as diferentes amostras obtidas apresentaram valores de  $I_{TM}/I_D$  próximos, com uma ligeira tendência a valores menores para a amostra CuFe-Et, indicando a produção de uma maior quantidade de carbono amorfo, como também sugerido pelos resultados de análise térmica.

### 6.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens MEV (Figura 6.10) mostraram que, após reação com etanol, a morfologia dos materiais é modificada. Para as ferritas puras de Co, Cu e Ni nota-se a presença de grandes aglomerados formados por partículas menores. Após ReTP com etanol, a Figura 6.10 mostra que as amostras CoFe-Et, CuFe-Et e NiFe-Et adquirem um aspecto mais esponjoso no qual pode ser observado a presença de filamentos de carbono da ordem de décimos de micrômetro.

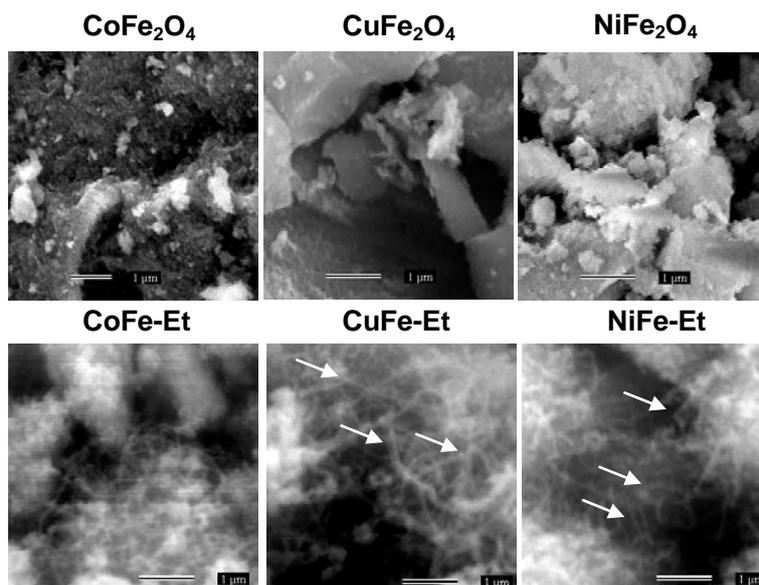
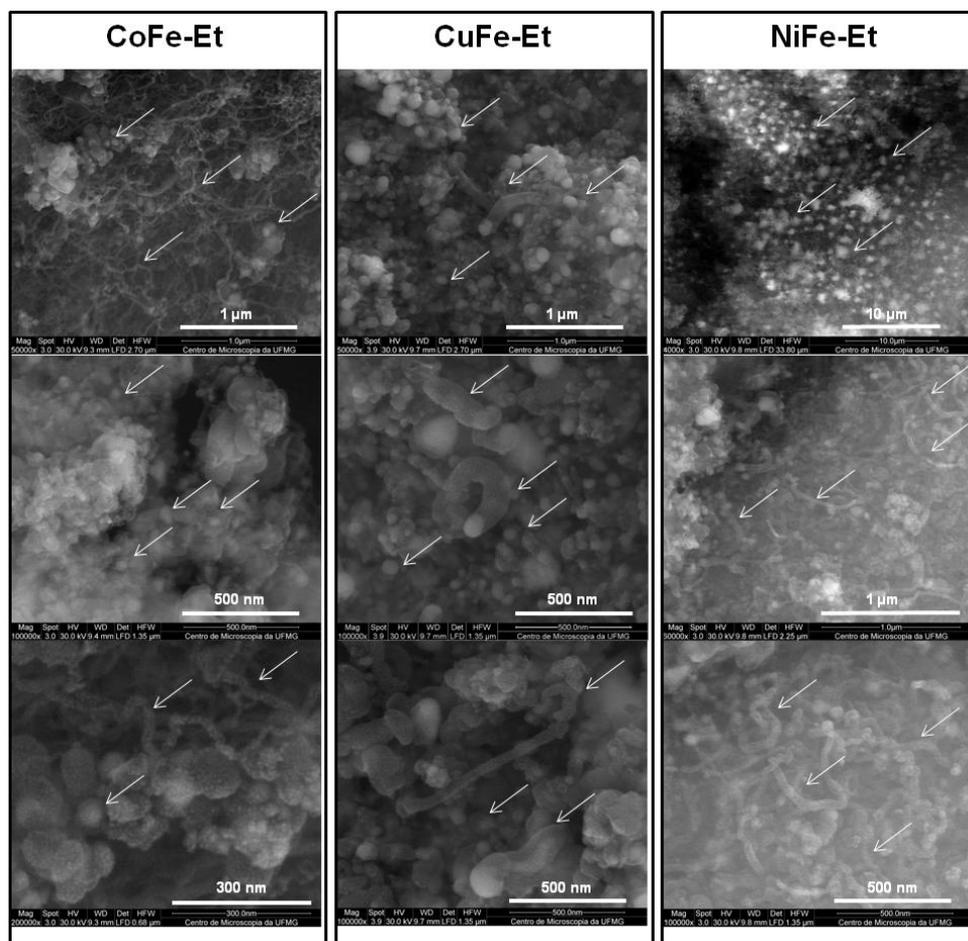


Figura 6.10. Imagens obtidas por MEV para as ferritas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e após ReTP com etanol a 900°C, CoFe-Et, CuFe-Et e NiFe-Et.

Imagens obtidas a partir de outro equipamento MEV (**Figura 6.11**) mostram com maiores detalhes o aspecto do material com os depósitos de carbono. Nota-se a presença de filamentos na superfície dos materiais e a presença abundante de partículas magnéticas menores que 100 nm, algumas com formato esférico, como para a amostra CuFe-Et.



**Figura 6.11.** Imagens obtidas por MEV para as ferritas após ReTP com etanol a 900°C, CoFe-Et, CuFe-Et e NiFe-Et.

### 6.3.6. Área Superficial

A **Tabela 6.1** mostra os valores de área superficial BET obtidos para as ferritas de Co, Cu e Ni antes e após ReTP com etanol.

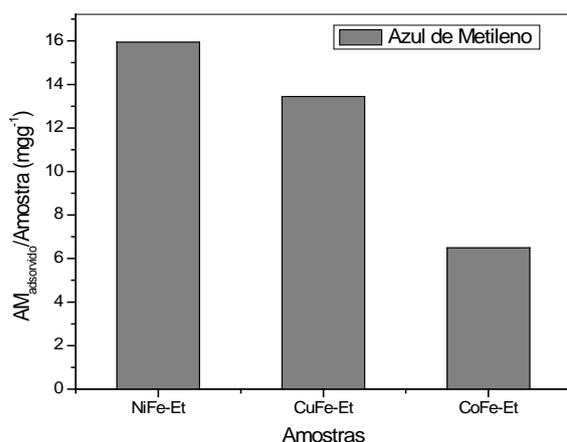
**Tabela 6.1.** Valores de área BET para as ferritas antes e após ReTP com etanol a 900°C.

Ferritas puras	$A_{BET} / m^2g^{-1}$	Ferritas após ReTP com etanol	$A_{BET} / m^2g^{-1}$
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	CoFe-Et	41
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	CuFe-Et	50
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	109	NiFe-Et	63

A análise da **Tabela 6.1** mostra que após ReTP com etanol ocorre uma significativa diminuição no valor da área superficial do material. Essa diminuição de área pode estar relacionada com a deposição de carbono, que pode levar ao recobrimento de poros presente no material. A distribuição de poros obtida para estes materiais mostrou para as ferritas puras,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , a presença de poros em torno de 10 nm (mesoporos). Após reação com etanol, a quantidade de mesoporos diminui e ocorre um aumento da quantidade de macroporos presente no material, com diâmetros acima de 50 nm.

#### 6.4. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES

Os materiais produzidos após reação das ferritas com etanol foram testados como adsorventes magnéticos do corante azul de metileno (AM). A **Figura 6.12** mostra os resultados das adsorções. O maior valor de adsorção de AM foi observado para a amostra NiFe-Et ( $16 \text{ mg g}^{-1}$ ), seguido das amostras CuFe-Et e CoFe-Et com valores iguais a 13 e  $6 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Estes resultados podem estar relacionados com o teor de carbono presente nas amostras, uma vez que a adsorção pode ser explicada pela afinidade da parte hidrofóbica da molécula do corante AM com o carbono. Nota-se que, quanto maior o teor de carbono presente na amostra, determinado por CHN, maior o



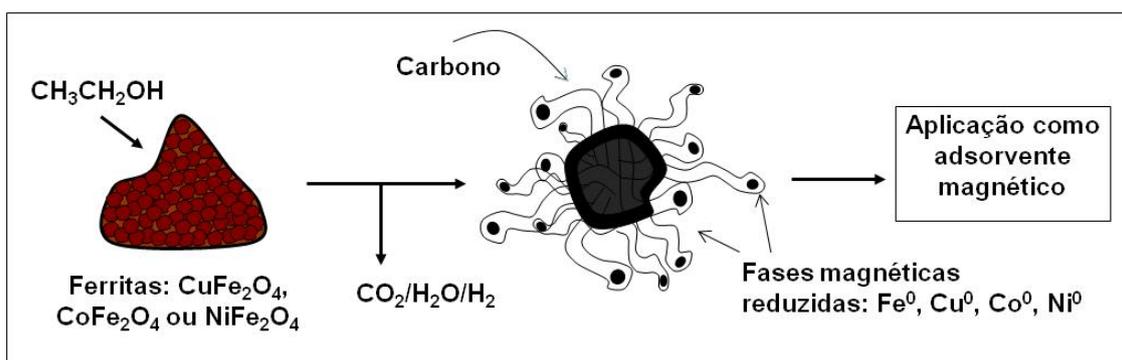
**Figura 6.12.** Adsorção de azul de Metileno (AM) observada para os materiais produzidos após reação das ferritas com etanol.

valor da adsorção do corante.

A adsorção observada pode também ser explicada com base no valor da área superficial dos materiais produzidos: quanto maior a área superficial presente no material, maior seu potencial adsorvente.

## 6.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Este capítulo aborda a preparação de nanopartículas magnéticas recobertas por carbono a partir da reação de ferritas nanoestruturadas de Co, Cu e Ni com etanol. No processo, as ferritas são reduzidas por etanol, levando à formação de fases metálicas que catalisam a deposição de carbono sobre o material (**Figura 6.13**).



**Figura 6.13.** Materiais nanoestruturados magnéticos recobertos por carbono obtidos a partir da reação das ferritas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com etanol.

Os resultados mostraram que durante a redução das ferritas por etanol, a fase metálica predominante é Cu<sup>0</sup> para a ferrita de Cu e as ligas CoFe e NiFe para as ferritas de Co e Ni, respectivamente. Foram formados depósitos de carbono na superfície das fases reduzidas, sendo observada a presença de filamentos de carbono. Os teores de carbono, determinados por CHN, foram iguais a 43, 45 e 37 % para as ferritas de Ni, Cu e Co, respectivamente. O material preparado a partir da ferrita de Ni, foi o que mostrou o maior valor de área superficial e o melhor resultado na adsorção do corante azul de metileno.

# **Capítulo 7**

*Compósitos Magnéticos à base de  
Fe/C obtidos a partir de Fe  
Suportado em CaO*

## 7. COMPÓSITOS MAGNÉTICOS À BASE DE Fe/C OBTIDOS A PARTIR DE Fe SUPORTADO EM CaO

### RESUMO

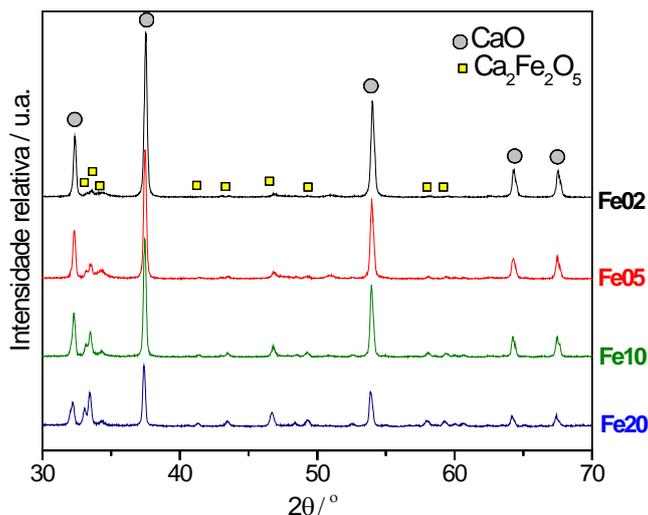
Neste capítulo, um novo precursor de fase magnética à base de ferro suportado em óxido de cálcio (CaO) foi empregado com o objetivo de estudar a influência do suporte na formação das partículas magnéticas e com a vantagem da fácil separação posterior do suporte por simples dissolução com tratamento ácido. Um compósito a base de nanofilamentos de carbono contendo núcleos magnéticos de ferro suportados em óxidos de cálcio foi preparado a partir da Reação à Temperatura Programada (ReTP) do óxido misto suportado  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  com etanol. Amostras com teores de ferro de 2, 5, 10 e 20 % em CaO foram produzidas. Resultados obtidos por DRX, espectroscopia Mössbauer, TPR, TG/DTA, Raman, MEV e MET mostraram que após reação com etanol ocorre a formação das fases  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , além de carbono na forma de nanofilamentos contendo partículas de ferro com dimensões na média de 42 nm. Estes materiais foram testados como adsorventes magnéticos de corantes, sendo alcançado o valor de adsorção de índigo carmim de  $63 \text{ mg g}^{-1}$  para a amostra Fe10C.

## 7.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

No preparo dos materiais deste capítulo,  $\text{Fe}^{3+}$  foi disperso no suporte CaO, aquecido e posteriormente calcinado. O objetivo era a obtenção de uma hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dispersa em CaO que, no processo de redução na reação com etanol, levasse a formação de partículas magnéticas menores. Porém, após a calcinação, observou-se a formação do óxido misto  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , resultante da reação do óxido de ferro com o suporte CaO.

### 7.1.1. Difração de Raios-X

Na **Figura 7.1** são apresentados os difratogramas dos compósitos preparados  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ , nomeados de acordo com o teor de ferro empregado durante a síntese: 2 % (Fe02), 5 % (Fe05), 10 % (Fe10) e 20 % (Fe20).



**Figura 7.1.** Difratogramas de Raios-X dos compósitos  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  contendo as seguintes proporções de ferro: 2% (Fe02), 5% (Fe05), 10% (Fe10) e 20% (Fe20).

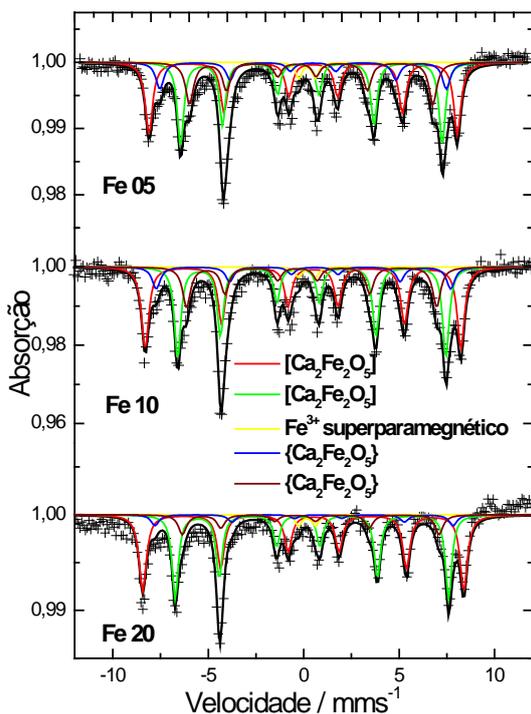
Além do óxido de cálcio, CaO, (PDF 1-1160), foram identificadas fases pouco cristalinas do óxido misto de ferro e cálcio,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , (PDF 11-675). Observa-se um aumento gradual na intensidade das reflexões referentes ao óxido misto à medida que se aumenta o teor de ferro na amostra.

Calculou-se, pela equação de Scherrer, o tamanho médio dos cristalitos de  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  obtendo-se os valores de 13, 25, 26 e 23 nm para as amostras Fe02, Fe05, Fe10 e Fe20, respectivamente. Esses resultados indicam que a dispersão do óxido misto é maior no material com maiores teores de óxido de cálcio. Calculou-se, também, o tamanho dos cristalitos de óxido de cálcio, encontrando-

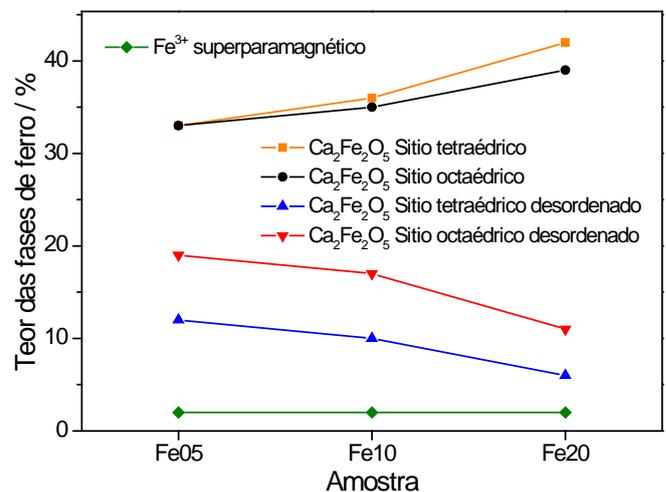
se os valores 33, 39, 36 e 34 nm, para as amostras Fe02, Fe05, Fe10 e Fe20, respectivamente.

### 7.1.2. Espectroscopia Mössbauer

A **Figura 7.2** mostra os resultados de espectroscopia Mössbauer das amostras Fe05, Fe10 e Fe20 e os parâmetros hiperfinos são apresentados na **Tabela 7A**, Anexo1. Foram identificados dois conjuntos de sextetos correspondentes aos sítios tetraédricos e octaédricos da ferrita de cálcio,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , ambos contendo frações não totalmente ordenadas magneticamente. A fase tetraédrica desordenada corresponde a 12, 10 e 6 % de área para as amostras Fe05, Fe10 e Fe20, enquanto que, para a fase octaédrica desordenada, os valores de área são iguais a 19,17 e 11 % para as amostras Fe05, Fe10 e Fe20, respectivamente. Também foi identificado  $\text{Fe}^{3+}$  superparamagnético em todas as amostras, devido à dispersão do metal no suporte.



**Figura 7.2.** Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para os compósitos  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  contendo 5%Fe (Fe05), 10%Fe (Fe10) e 20%Fe (Fe20).

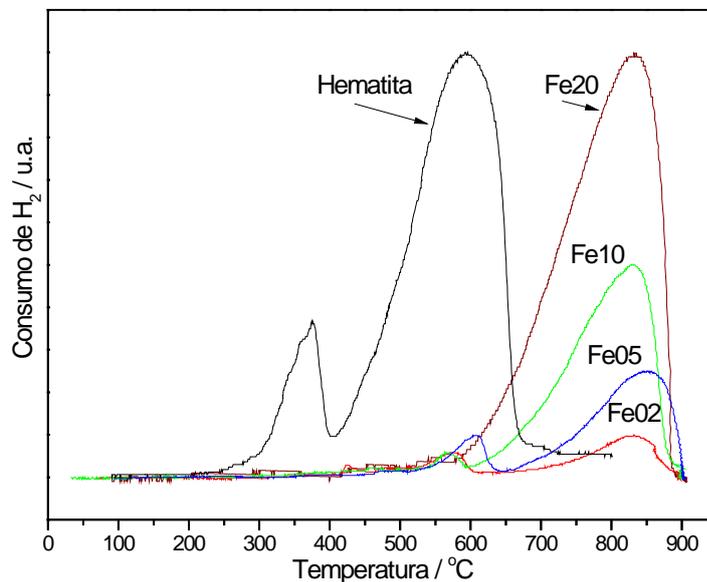


**Figura 7.3.** Teores das fases de ferro presentes nas amostras Fe05, Fe10 e Fe20.

A **Figura 7.3** mostra a variação das porcentagens das fases de ferro presentes. Observa-se que, à medida em que há um aumento no teor de ferro nas amostras, há um aumento no teor de óxido misto ordenado magneticamente, ao mesmo tempo em que diminui o teor de óxido misto não totalmente ordenado. A quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  superparamagnético permanece constante em todas as amostras.

### 7.1.3. Redução à Temperatura Programada

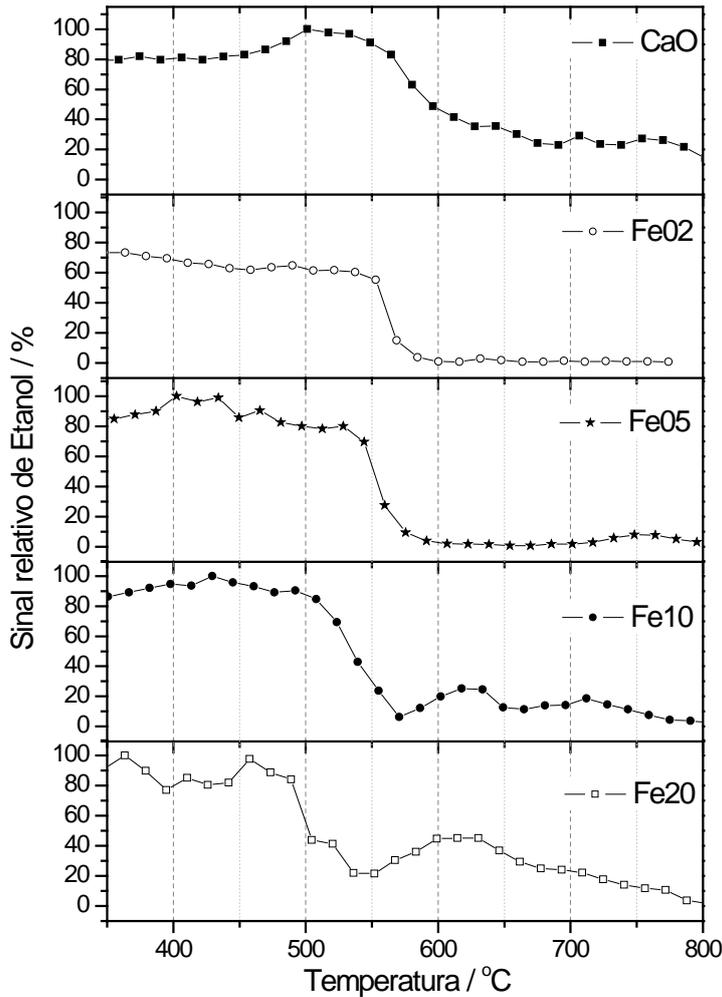
As análises de redução à temperatura programada (RTP) apresentadas na **Figura 7.4** mostram que a redução do óxido misto  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  ocorre a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$ , com máximo em aproximadamente  $830^\circ\text{C}$ , diferentemente da redução da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que ocorre em temperaturas inferiores. As amostras Fe02, Fe05 e Fe10 apresentam um primeiro pico de redução com máximo em  $575^\circ\text{C}$ , que ocorre possivelmente devido à presença de  $\text{Fe}^{3+}$  mais reativo nas amostras em que o óxido misto está mais disperso.



**Figura 7.4.** Perfil RTP das amostras Fe02, Fe05, Fe10, Fe20 e da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

## 7.2. PERFIL DA CURVA ReTP DE ETANOL COM O ÓXIDO MISTO $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Filamentos de carbono contendo nanopartículas magnéticas foram produzidos a partir da reação dos óxidos mistos suportados em CaO com etanol, através do estudo de Reações à Temperatura Programada (ReTP). As curvas ReTP obtidas são apresentadas na **Figura 7.5**.



**Figura 7.5.** Curvas ReTP com etanol do suporte CaO e dos compostos Fe02, Fe05, Fe10 e Fe20.

A **Figura 7.5** mostra que o suporte CaO puro reage com etanol a partir  $530^{\circ}\text{C}$  enquanto que, na presença da ferrita de cálcio suportada em CaO, ocorre uma diminuição no valor do consumo de etanol na reação. Quanto maior o teor de ferro do óxido misto, menor a temperatura em que etanol é consumido sendo observados valores entre  $460$  e  $525^{\circ}\text{C}$ . As ferritas de cálcio,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , sofrem redução durante a reação com etanol a  $900^{\circ}\text{C}$  e levam a formação de  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,

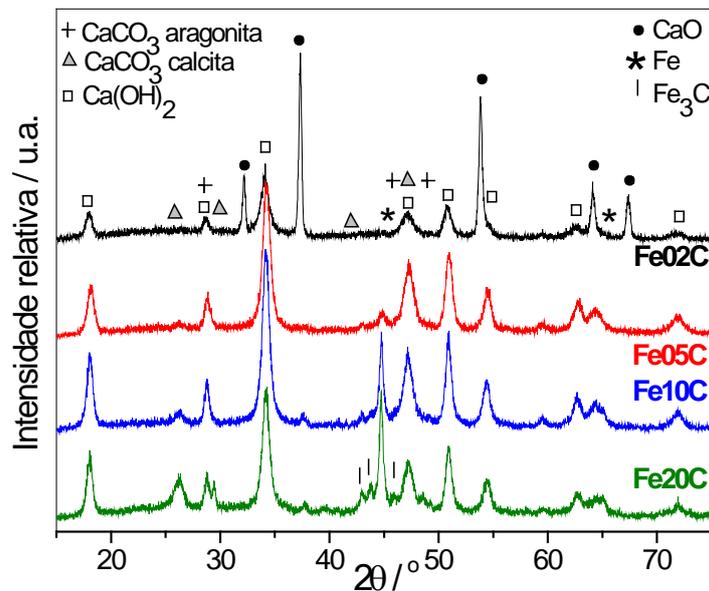
$\text{CaFe}_2\text{O}_4$  e carbono, como será mostrado a seguir por DRX e espectroscopia Mössbauer. A partir deste processo, observa-se também a formação de fases como  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , esta última possivelmente formada a partir da reação do suporte CaO com a água proveniente da desidratação do etanol.

Resultados anteriores (**Figura 4.20**) mostraram que etanol na ausência de qualquer material se decompõe em temperaturas superiores a 620°C e leva a formação de subprodutos como eteno e acetaldeído. A presença dos óxidos mistos, portanto, catalisa a formação dos subprodutos da reação.

### 7.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS APÓS RETP COM ETANOL

#### 7.3.1. Difração de Raios-X

Na **Figura 7.6** são apresentados os difratogramas dos materiais produzidos após a reação a temperatura programada (ReTP) do óxido misto suportado  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  com etanol.

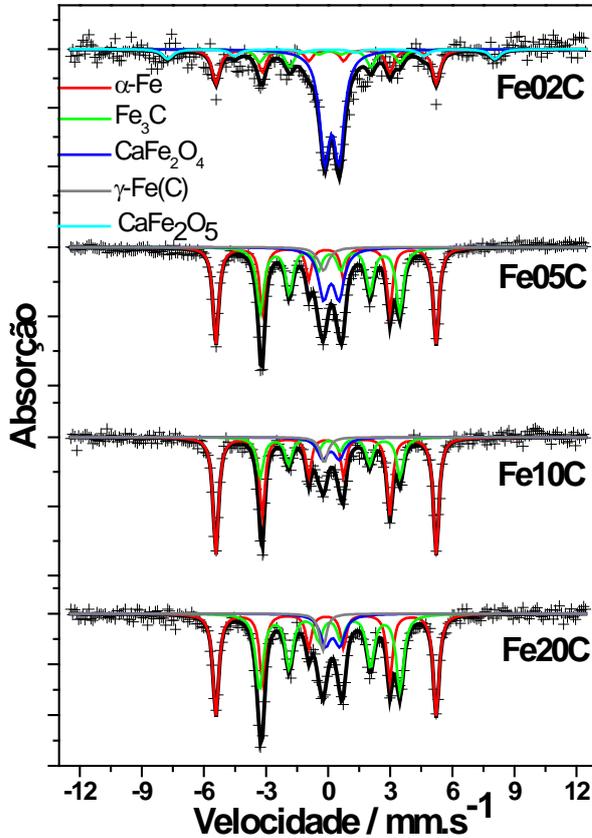


**Figura 7.6.** Difratogramas de Raios-X dos materiais após reação do  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  com etanol: Fe02C (2%Fe), Fe05C (5%Fe), Fe10C (10%Fe) e Fe20C (20%Fe).

Nas amostras com maiores teores de ferro, são pronunciadas as fases de ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), carbeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Foi observada a presença da fase pouco cristalina hidróxido de cálcio em todas as amostras, possivelmente proveniente da reação do suporte, CaO, com a água proveniente da desidratação do etanol, em elevadas temperaturas.

### 7.3.2. Espectroscopia Mössbauer

Na **Figura 7.7** são apresentados os resultados da espectroscopia Mössbauer e os parâmetros hiperfinos encontram-se na **Tabela 7B**, Anexo 1.



**Figura 7.7.** Espectros Mössbauer (obtidos a 298 k) para os materiais obtidos após ReTP do  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  com etanol: Fe02C, Fe05C, Fe10C e Fe20C.

Através dos resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer são confirmadas as fases de ferro metálico e carbeto de ferro, observadas na difração de raios-X (**Figura 7.7**, **Tabela 7B**). A amostra Fe02C é a única na qual ainda está presente uma fase residual do óxido misto de partida,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , mas a presença majoritária é de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , que também está presente nas outras amostras, mas que diminui à medida que o teor de ferro aumenta (**Tabela 7B**). Nas amostras Fe05C, Fe10C e Fe20C, a maior parte do ferro está

reduzido, e há formação da solução sólida de ferro e carbono ( $\gamma\text{-Fe(C)}$ ).

O gráfico da **Figura 7.8** mostra os teores das fases de ferro produzidas após reação dos óxidos mistos  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  com etanol. Pode ser observada a presença da fase residual  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  para a amostra Fe02C e o teor elevado da fase  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , que decresce com o aumento do teor de ferro na amostra. O teor de ferro metálico cresce com o aumento do teor de ferro na amostra até 10 % (Fe10C), enquanto a fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  se mantém relativamente constante.

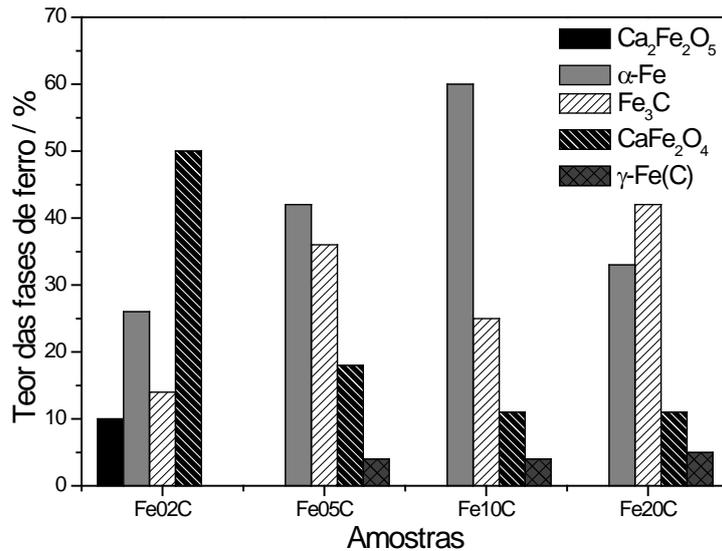


Figura 7.8. Teores das fases de ferro presentes nas amostras Fe02C, Fe05C, Fe10C e Fe20C.

### 7.3.3. Análise Térmica

Análises termogravimétricas das amostras após deposição de carbono na ReTP com etanol são mostradas na **Figura 7.9**.

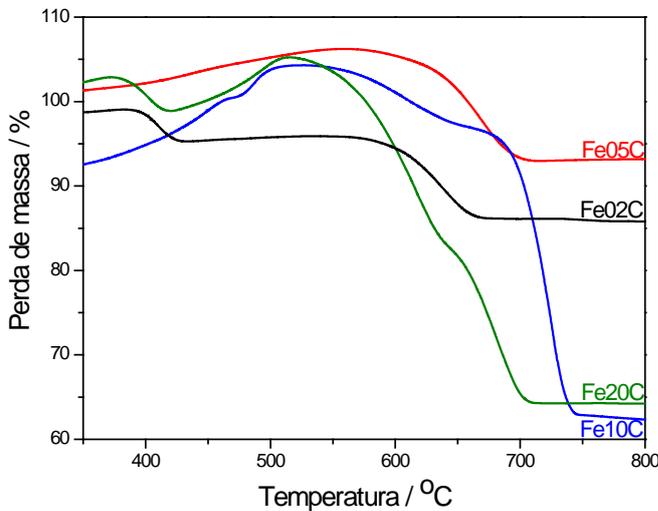


Figura 7.9. Curvas TG (em ar) dos materiais produzidos após ReTP com etanol: Fe02C, Fe05C, Fe10C e Fe20C.

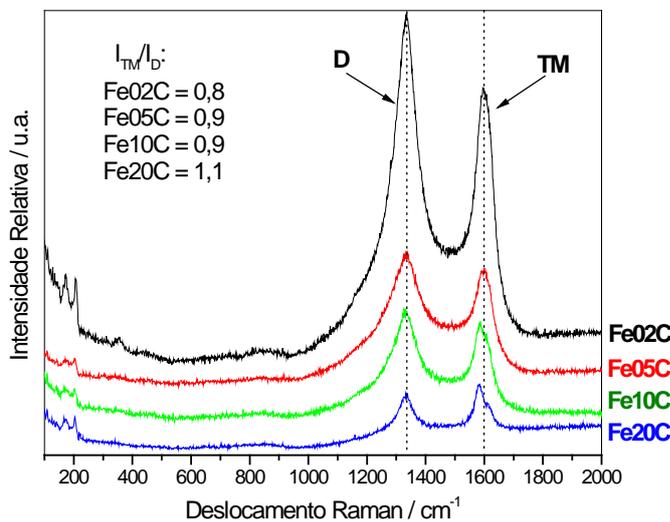
As amostras Fe05C, Fe10C e Fe20C apresentam um ganho de massa até aproximadamente 550°C, associado à oxidação das fases de ferro. Apenas a Fe02C não apresenta esse aumento pronunciado na massa provavelmente por ser constituída principalmente de óxido de cálcio.

A partir de 500°C, ocorre, para a amostra Fe20C, uma perda de massa de cerca de 35 % em duas etapas. Para as outras amostras, a perda de massa ocorre à temperaturas mais elevadas. Essa etapa associa-se à oxidação do carbono depositado na superfície do material e à decomposição térmica do carbonato de

cálcio presente nos materiais. As curvas de análise térmica diferencial (DTA) obtidas (não apresentadas) mostraram um evento exotérmico acontecendo em 600°C, exceto na Fe02C, associado à oxidação do carbono. Em seguida, observou-se um evento endotérmico, atribuído à decomposição térmica do carbonato de cálcio.

### 7.3.4. Espectroscopia Raman

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman para melhor caracterizar os depósitos de carbono formados. Os espectros Raman dos materiais preparados são mostrados na **Figura 7.10**.



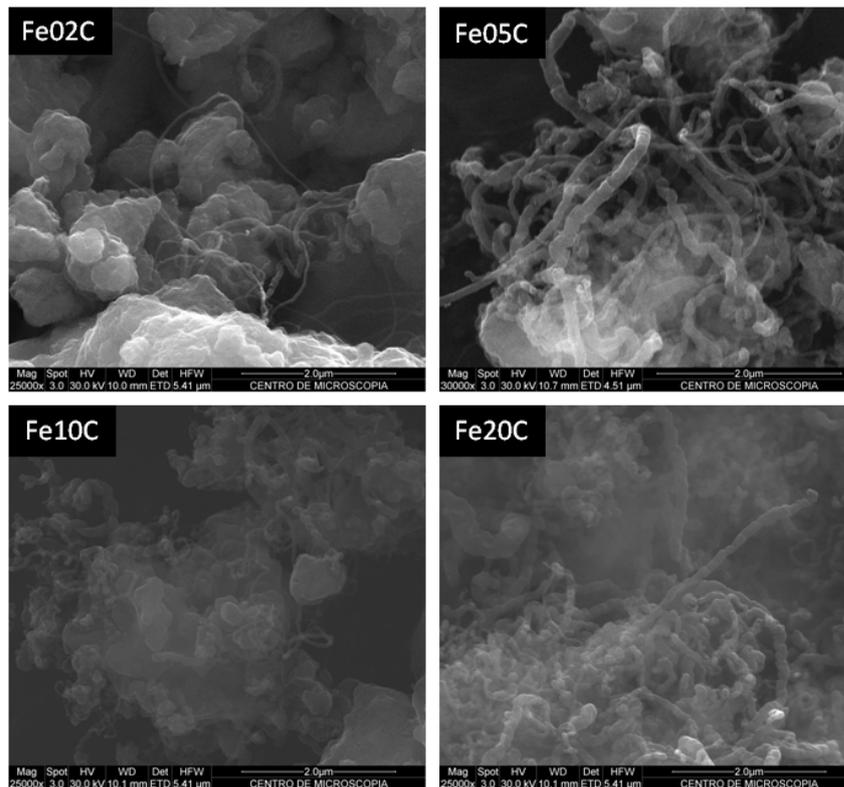
**Figura 7.10.** Espectros Raman (514,5 nm) obtidos para os materiais após ReTP do óxido misto  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  com etanol.

Os espectros Raman da **Figura 7.10** mostram a presença de dois sinais correspondentes a carbono grafite em cerca de  $1600\text{ cm}^{-1}$  (modo TM) e a carbono amorfo em cerca de  $1340\text{ cm}^{-1}$  (modo D) para todos os materiais preparados. A relação ITM/ID foi calculada para comparação dos materiais com relação à quantidade de carbono amorfo produzida

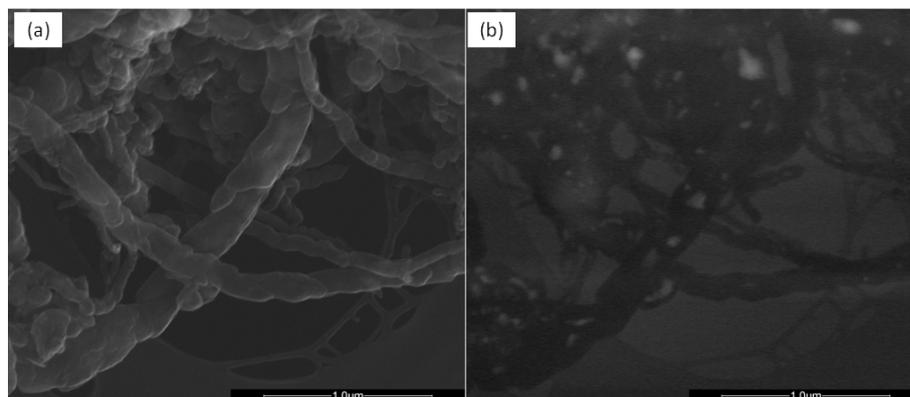
(quanto maior a relação ITM/ID, menor a quantidade de carbono amorfo presente). Nota-se que quanto maior o teor de ferro presente nas amostras, maior é o valor da relação ITM/ID e menor a quantidade de carbono amorfo produzida, observada para a amostra Fe20C.

### 7.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos materiais produzidos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Imagens MEV dos materiais apresentadas na **Figura 7.11** mostram que a reação das amostras com etanol produz grandes quantidades de filamentos de carbono na superfície do suporte CaO.

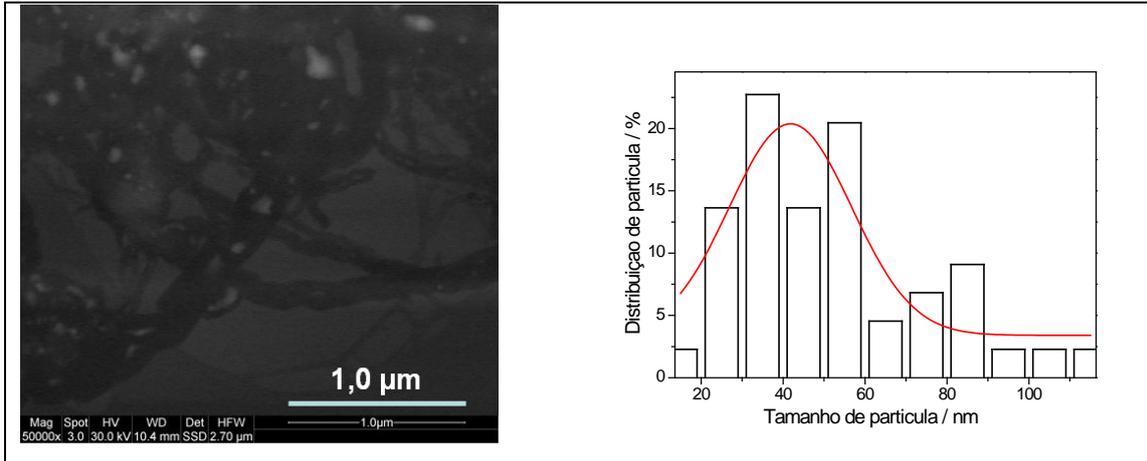


**Figura 7.11.** Imagens obtidas por MEV dos materiais produzidos após ReTP com etanol: Fe02C, Fe05C, Fe10C e Fe20C.



**Figura 7.12.** Imagens obtidas por MEV da amostra Fe20C, com detector de SE (a) e BSE (b).

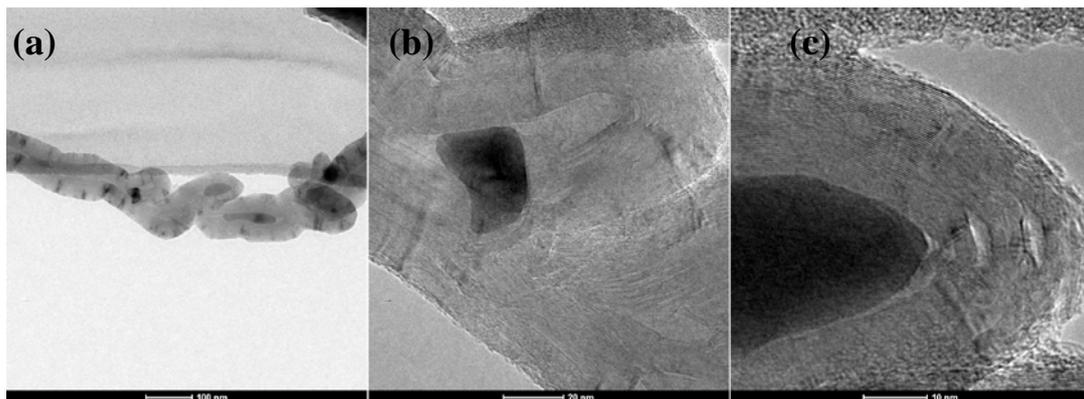
Imagens MEV obtidas para a amostra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com detector de SE e BSE (**Figura 7.12**) mostram a presença de filamentos de carbono magnéticos, preenchidos por nanopartículas magnéticas. O histograma apresentado na **Figura 7.13** mostra a distribuição do tamanho das partículas presentes nos nanofilamentos produzidos para a amostra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O resultado da distribuição mostra que as partículas encapsuladas apresentam um tamanho médio de 42 nm.



**Figura 7.13.** Imagem MEV da amostra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e seu respectivo histograma da distribuição de tamanho de partícula.

### 7.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Maiores detalhes das nanopartículas encapsuladas são apresentados nas imagens obtidas por MET na **Figura 7.14**.



**Figura 7.14.** Imagens obtidas por MET da amostra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nota-se que as fibras de carbono crescem de maneira irregular, recobrendo nanopartículas magnéticas ao longo do seu comprimento. Na imagem mostrada na **Figura 7.14 (c)** é possível observar os planos de grafite envolvendo a

nanopartícula. Uma das vantagens do suporte empregado no preparo dos materiais, CaO, é sua fácil remoção, por meio de um simples ataque ácido, tornando livres os filamentos de carbono magnéticos produzidos. A **Figura 7.15** mostra imagens de MET que ilustram o aspecto da amostra Fe20C após seu tratamento ácido. Antes do ataque ácido, os filamentos de carbono apresentam-se mais aglomeradas e após tratamento ácido nota-se que os filamentos se soltam.

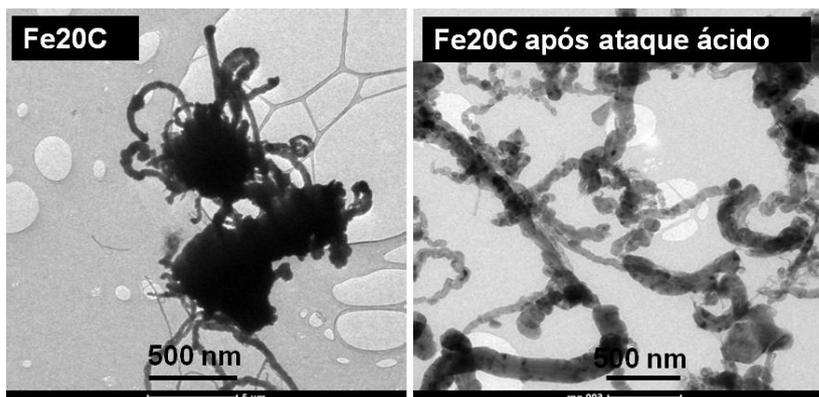


Figura 7.15. Imagens obtidas por MET da amostra Fe20C antes e após ataque ácido.

#### 7.4. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES

Após a lavagem dos materiais com ácido para remoção do suporte CaO, foram realizados testes de adsorção com os corantes azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC). Os resultados obtidos são apresentados na **Figura 7.16**.

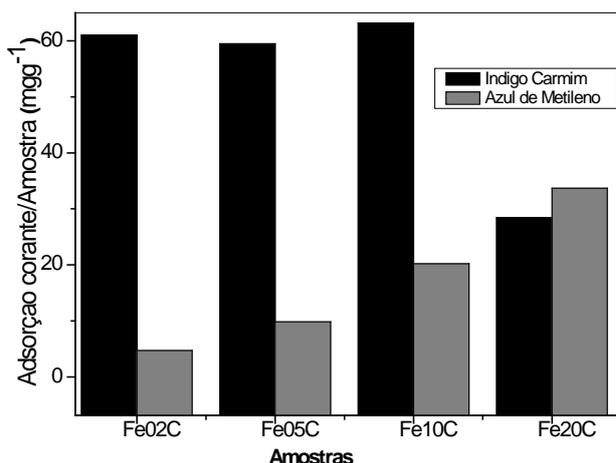
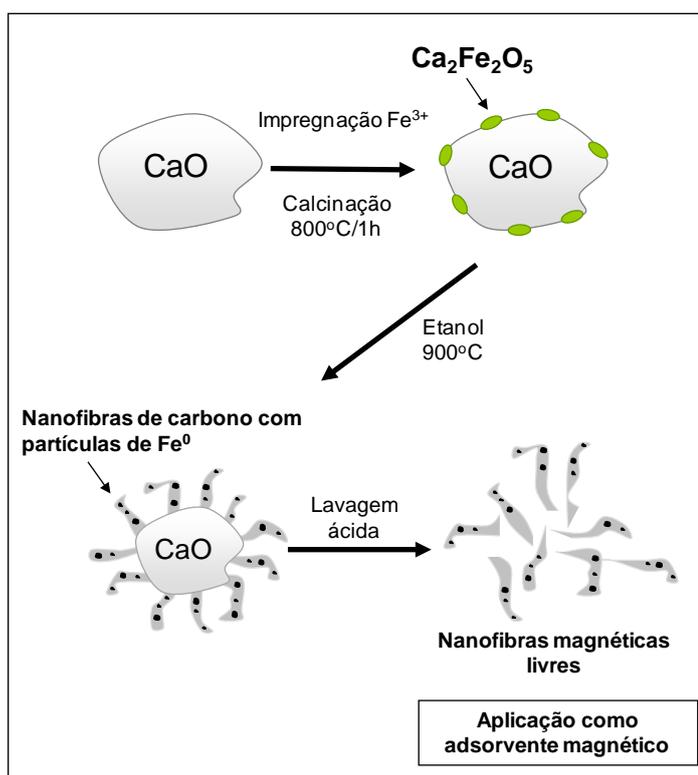


Figura 7.16. Adsorção de azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) observada para os nanofilamentos magnéticos preparados na ausência do suporte CaO.

Nota-se na **Figura 7.16** que a adsorção de IC é mais intensa que do corante AM, exceto para a amostra Fe20C, na qual as adsorções praticamente se igualam. O valor máximo alcançado de adsorção do corante IC foi de 63 mg g<sup>-1</sup> para Fe10C, enquanto que para o corante AM, o valor encontrado foi de 34 mg g<sup>-1</sup> para a amostra Fe20C.

## 7.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo foram produzidos nanofilamentos magnéticos a base de Fe/C suportados em CaO a partir da reação do óxido misto  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  com etanol a  $900^\circ\text{C}$ . Os nanofilamentos magnéticos preparados podem ser facilmente removidos do suporte CaO por meio de simples tratamento ácido da amostra como mostrado na **Figura 7.17**.



**Figura 7.17.** Esquema da produção dos nanofilamentos magnéticos a base de Fe/C suportados em CaO.

Foram preparados materiais com teores de ferro em CaO de 2, 5, 10 e 20 %. Os resultados mostraram que após reação com etanol formam-se as fases  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , além de carbono na forma de nanofilamentos contendo partículas de ferro com dimensões em torno de 42 nm. A amostra contendo 20 % de ferro (Fe20C) apresentou a formação de carbono mais bem grafitizados e melhor resultado na adsorção do corante IC.

# Capítulo 8

*Produção de Nanopartículas*

*Magnéticas à base de Núcleos de*

*Fe<sup>0</sup> Recobertos por Carbono a*

*partir da Pirólise da Sacarose*

## 8. PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS À BASE DE NÚCLEOS DE Fe<sup>0</sup> RECOBERTOS POR CARBONO A PARTIR DA PIRÓLISE DA SACAROSE

### RESUMO

Este último capítulo aborda a produção de materiais compósitos contendo nanopartículas magnéticas à base de núcleos de Fe<sup>0</sup> imersas em uma matriz de carbono. O processo de produção desses materiais consiste na dispersão controlada de ferro em sacarose seguida de redução por tratamento térmico e formação da matriz de carbono, processo distinto do tratado nos capítulos anteriores. Foram preparados materiais contendo 1, 4 e 8 % de ferro e tratados a 400, 600 e 800°C. Análises por DRX, espectroscopia Mössbauer, medidas de magnetização, TG, MEV e MET mostraram que a 400°C os materiais apresentam essencialmente magnetita, além de carbono. Por outro lado, tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas, como 600 e 800°C levam à formação de fases como ferro metálico e carbeto de ferro. Por MEV e MET foi possível observar, para a amostra A8Fe800, partículas de dimensões menores que 50 nm encapsuladas por carbono, enquanto que a amostra A8Fe600 apresentou partículas parcialmente recobertas por carbono. Os resultados da adsorção de moléculas orgânicas mostraram que o potencial adsorvente dos materiais tende a aumentar com o teor de ferro e com a elevação da temperatura da pirólise, atingindo-se valores iguais a 21,5 mg g<sup>-1</sup> para o corante azul de metileno e 19,5 mg g<sup>-1</sup> para o corante índigo carmim.

## 8.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Foram preparados materiais contendo 1, 4 e 8 % de ferro através da impregnação de  $\text{Fe}^{3+}$  em sacarose, formando uma pasta escura. Esta pasta escura foi aquecida a 400, 600 e 800°C em fluxo de  $\text{N}_2$ . Os materiais preparados foram denominados de acordo com o teor de ferro empregado na síntese e a temperatura da pirólise: A1Fe400 (1 % Fe, 400°C), A1Fe600, A1Fe800, A4Fe400, A4Fe600, A4Fe800, A8Fe400, A8Fe600, A8Fe800.

### 8.1.1. Difração de Raios-X

Os materiais preparados com diferentes teores de ferro, 1 % (A1Fe), 4 % (A4Fe) e 8 % (A8Fe), foram caracterizados após a pirólise em diferentes condições de temperatura (400, 600 e 800°C). A **Figura 8.1** mostra os difratogramas obtidos para as amostras.

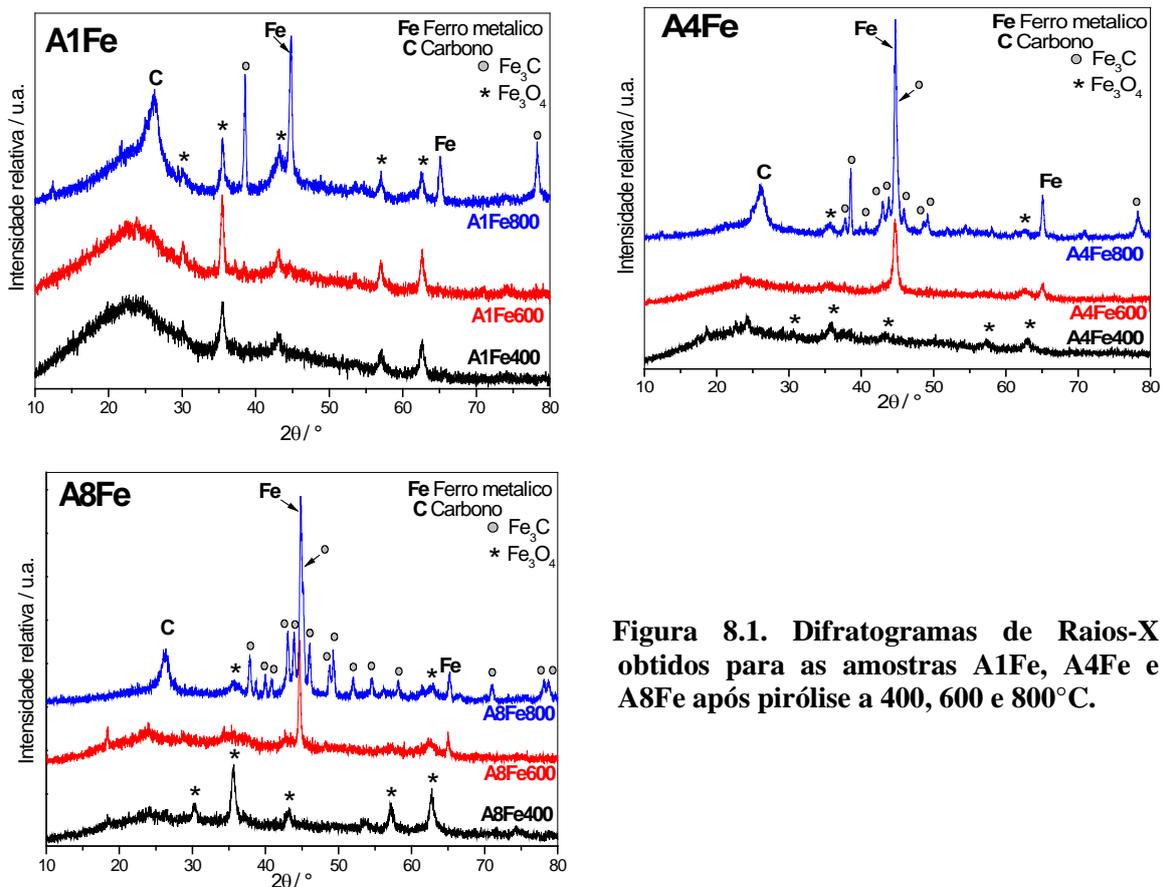
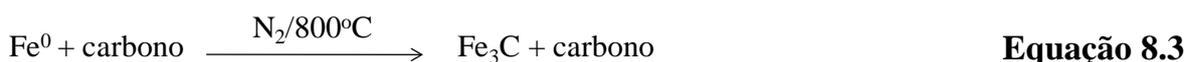
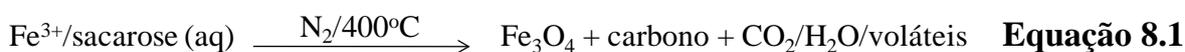


Figura 8.1. Difratogramas de Raios-X obtidos para as amostras A1Fe, A4Fe e A8Fe após pirólise a 400, 600 e 800°C.

A **Figura 8.1** mostra que as amostras com diferentes teores de ferro quando aquecidas a 400°C passam a apresentar essencialmente a fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , PDF 1-1111), além de carbono (PDF 26-1077). Quando as amostras são tratadas em temperaturas mais elevadas, 600 e 800°C, é possível observar a presença de novas fases como ferro metálico (PDF 1-1267) e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (PDF 23-1113). Nota-se também que a 800°C o sinal de carbono torna-se mais definido, o que sugere que o aumento da temperatura favorece a formação de carbono mais bem grafitizado.

As diferentes fases identificadas podem ser formadas segundo as seguintes equações:



### 8.1.2. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer para os materiais após a pirólise são apresentados na **Figura 8.2**. Os parâmetros hiperfinos obtidos para as diferentes fases identificadas encontram-se na **Tabela 8A**, Anexo 1.

Os espectros Mössbauer e os parâmetros hiperfinos obtidos para os materiais mostram, no geral, que as amostras submetidas à temperatura de 400°C apresentam sítios tetraédricos e octaédricos da fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), além de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  dispersos. Nas amostras tratadas a partir de 600°C observa-se a presença de ferro metálico (Fe), com áreas relativas que variam de 16 a 43 %. As amostras aquecidas a 800°C apresentam maiores áreas relativas de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , independente do teor de ferro da amostra (A1Fe800: 20 %; A4Fe800: 43 %; A8Fe800: 58 % de  $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

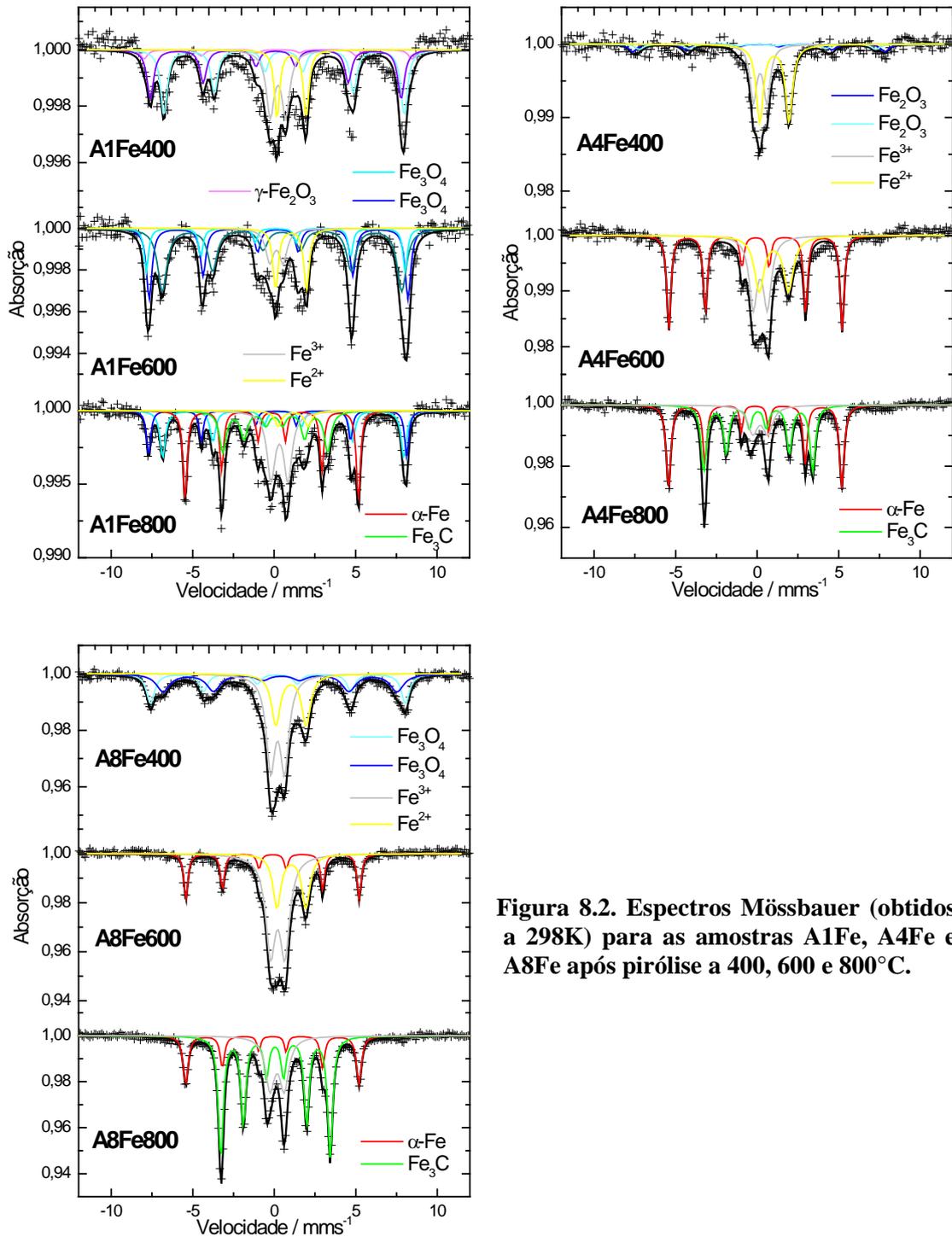


Figura 8.2. Espectros Mössbauer (obtidos a 298K) para as amostras A1Fe, A4Fe e A8Fe após pirólise a 400, 600 e 800°C.

A Figura 8.3 mostra os teores das fases de ferro obtidos por espectroscopia Mössbauer para as amostras A4Fe após pirólise a 400, 600 e 800°C. Observa-se que a reação a 400°C leva à formação da fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que em temperaturas maiores é convertida em  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ . As fases dispersas  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  representam 33 e 48 %, respectivamente, do teor das fases

de ferro à 400°C e sofrem uma diminuição à 600 e 800°C, chegando nesta última temperatura a 16 % de Fe<sup>3+</sup> e a inexistência de Fe<sup>2+</sup>. No entanto, a fase Fe<sup>0</sup> surge à 600°C, contribuindo com 43 % do teor das fases de ferro e, à 800°C, ocorre também a formação da fase Fe<sub>3</sub>C a partir da reação do ferro metálico previamente formado com os depósitos de carbono produzidos.

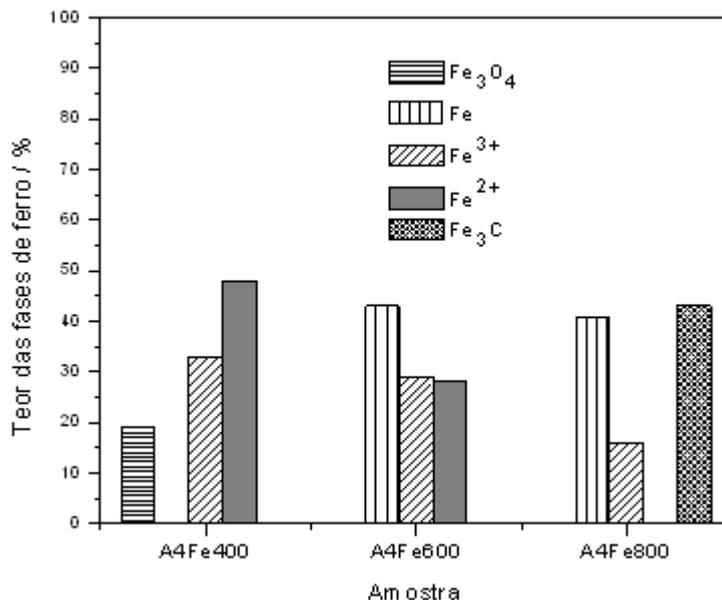


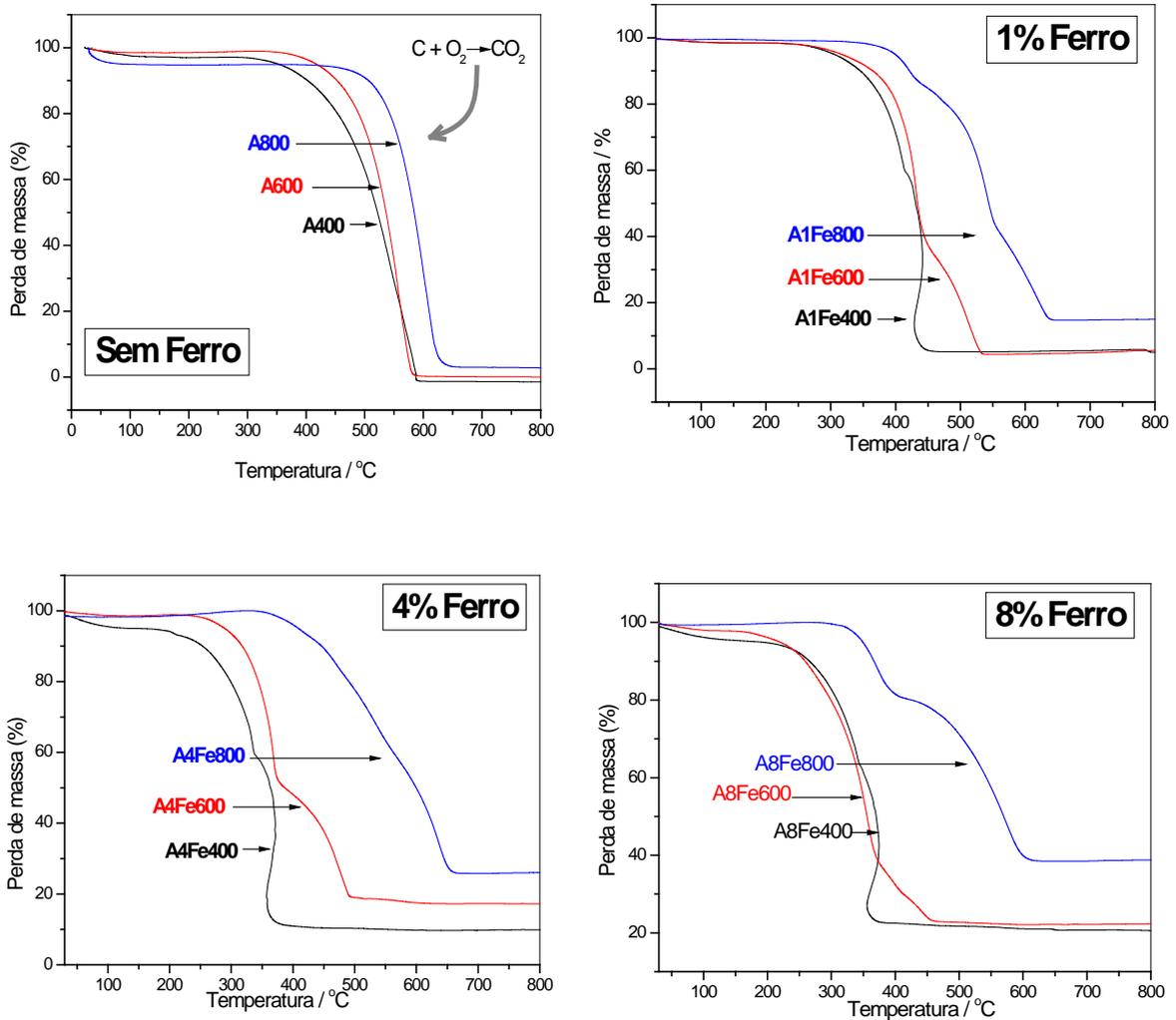
Figura 8.3. Teores das fases de ferro para as amostras A4Fe após pirólise a 400, 600 e 800°C.

### 8.1.3. Medidas de Magnetização

Foram realizadas medidas de magnetização dos materiais. Os resultados mostram que os maiores valores de magnetização foram encontrados para as amostras com teores de ferro iguais a 4 e 8 % submetidas a 800°C (14 e 22 J T<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>, respectivamente). Conforme mostrado por resultados Mössbauer, estas foram as amostras que apresentaram maiores teores das fases Fe<sub>3</sub>C e ferro metálico. Outros valores encontrados foram iguais a respectivamente 0,9; 1,7; 2,3 J T<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>, para a amostra A1Fe400, 600 e 800, valores de 0,7; 7, 14 J T<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>, para a amostra A4Fe400, 600 e 800 e 7, 6, 22 J T<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>, para a amostra A8Fe400, 600 e 800.

### 8.1.4. Análise Térmica

As curvas TG obtidas para os materiais após a pirólise, incluindo os materiais sintetizados na ausência do sal de ferro, são mostradas na **Figura 8.4**.

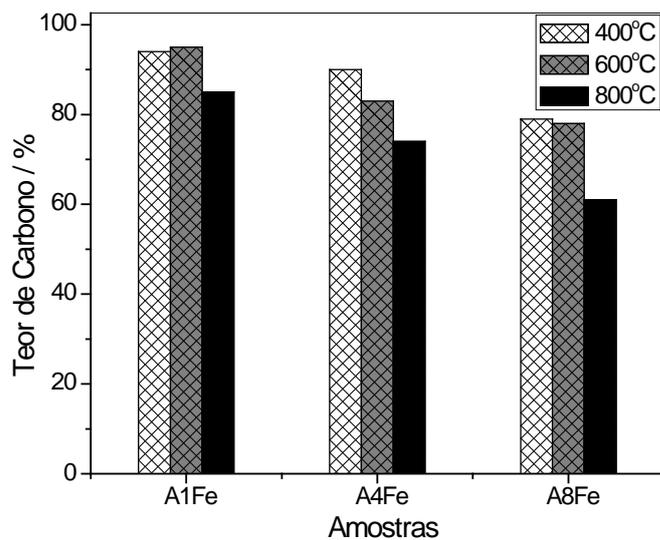


**Figura 8.4.** Curvas TG (em ar) obtidas para as amostras após pirólise a 400, 600 e 800°C sem a presença de ferro (A) e com 1% (A1Fe), 4% (A4Fe) e 8% (A8Fe) de ferro.

As curvas TG apresentadas na **Figura 8.4** mostram que todas as amostras apresentam perdas de massa relacionadas com a oxidação do carbono formado. Dados de DTA mostraram que estas perdas de massa são exotérmicas, independente da quantidade de ferro presente na amostra. Para as amostras que não contém o sal de ferro, perdas de massa em uma única etapa são observadas em temperaturas acima de 350°C. No entanto, quando ferro está presente na composição, outras etapas de perdas de massa aparecem e ocorrem em

temperaturas mais baixas à medida que o teor de ferro aumenta nos materiais. O aumento do número de etapas da perda de massa sugere que formas de carbono mais facilmente oxidáveis (mais amorfo) passam a ser formadas com o aumento do teor de ferro nas amostras. Nos materiais tratados em temperaturas mais elevadas (A800, A1Fe800, A4Fe800 e A8Fe800) observa-se que as perdas de massa também ocorrem em temperaturas mais altas quando comparados aos materiais tratados, por exemplo, a 400°C, o que pode estar relacionado com formas de carbono mais organizadas, como o carbono grafite.

O teor de carbono presente nos materiais foi determinado a partir das perdas de massa observadas. Quanto menor o teor de ferro da amostra maior a proporção de carbono formado. Observa-se também que quanto maior a temperatura da pirólise, menor a quantidade de carbono produzido.



Para o material A1Fe foram encontrados valores de carbono entre 85 e 95 % para as diferentes condições de temperatura estudadas, enquanto que para os materiais A4Fe e A8Fe os valores do teor de carbono ficaram entre 74-90 e 61-79 %, respectivamente. A **Figura 8.5** resume os valores de teor de carbono encontrados.

**Figura 8.5.** Teores de carbono estimados por termogravimetria para as amostras A1Fe, A4Fe e A8Fe tratados nas temperaturas de 400, 600 e 800°C.

### 8.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas das amostras. A **Figura 8.6** mostra que a pirólise da sacarose a 800°C contendo os diferentes teores de ferro leva a formação de partículas a base de ferro distribuídas numa matriz de carbono. Pode ser observado nas imagens à

direita, obtidas por retroespalhamento, a presença de pontos mais claros referentes às partículas de ferro com dimensões menores que 100 nm para as amostras A8Fe800 e A4Fe800 e algumas partículas chegando a 500 nm para a amostra A1Fe800.

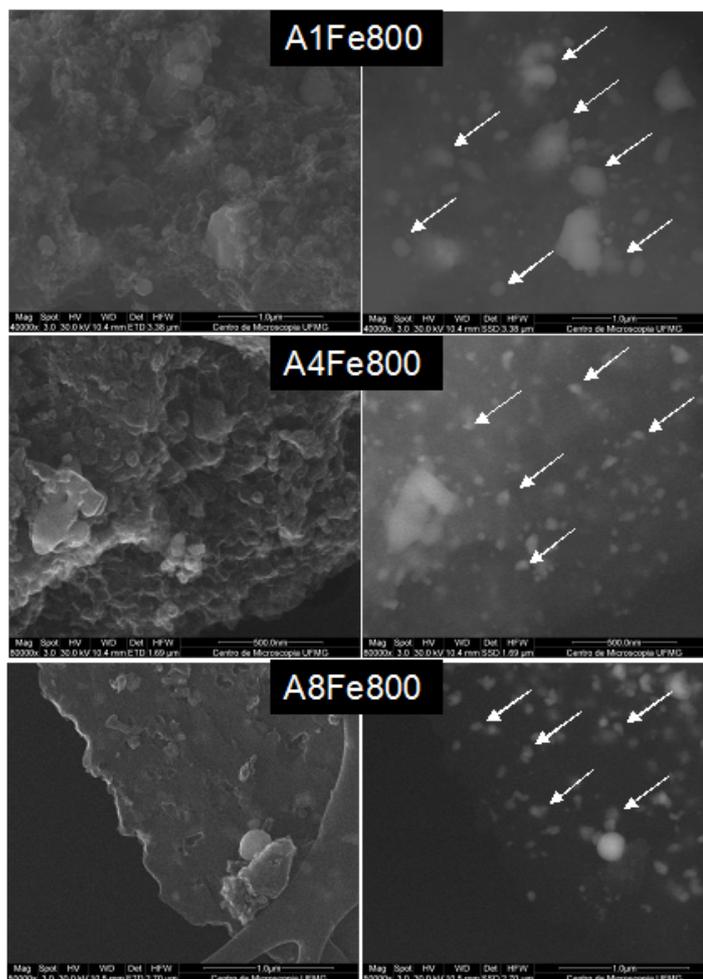
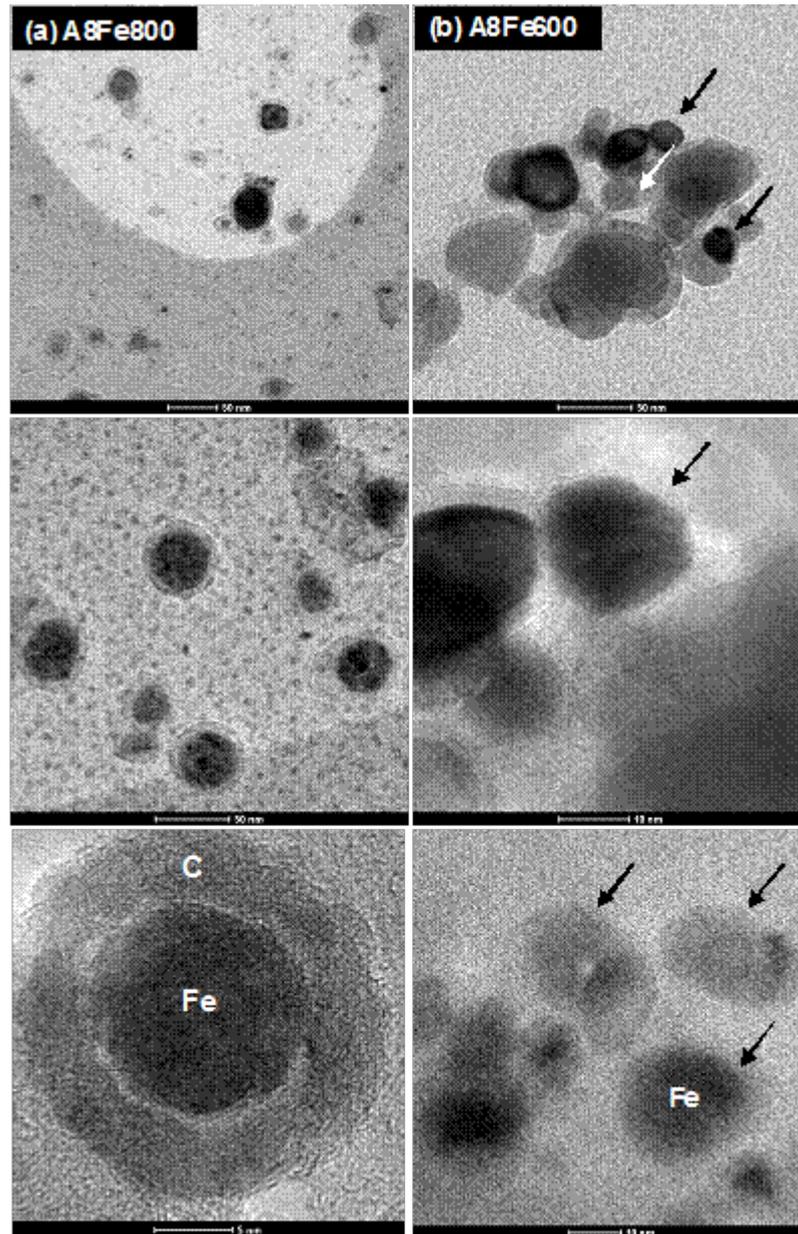


Figura 8.6. Imagens obtidas por MEV com detector de SE (imagens à esquerda) e BSE (imagens à direita, elétrons retroespalhados) para as amostras A1Fe, A4Fe e A8Fe após pirólise a 800°C.

### 8.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Alguns dos materiais preparados foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens obtidas (**Figura 8.7**) mostram que enquanto a amostra A8Fe800 apresenta nanopartículas de dimensões menores que 50 nm, formadas por Fe<sup>0</sup> encapsuladas por carbono, na amostra A8Fe600 são observadas nanopartículas de Fe<sup>0</sup> descobertos ou parcialmente recobertos por carbono.

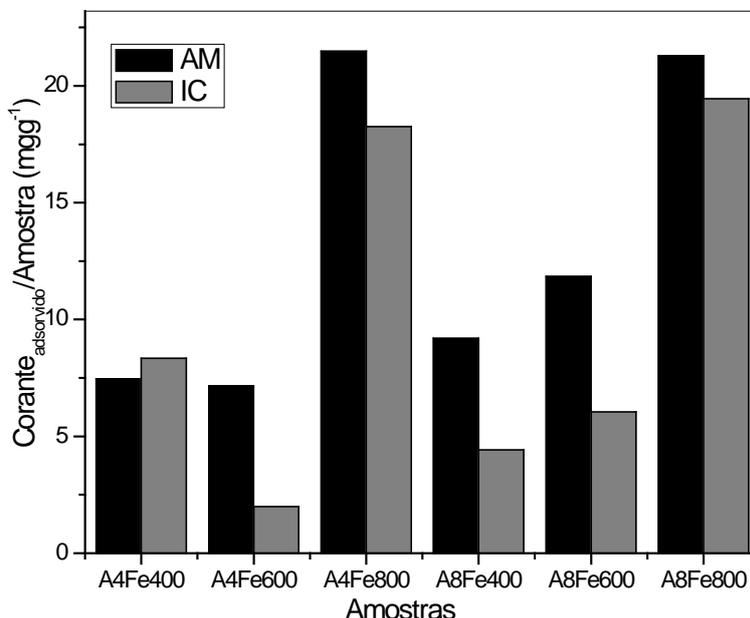


**Figura 8.7.** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos materiais A8Fe600 e A8Fe800.

Esses resultados sugerem que o tratamento térmico a temperaturas mais elevadas proporciona a formação de um carbono mais ordenado (grafite) na superfície das nanopartículas magnéticas, permitindo o isolamento dessas partículas.

## 8.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES

Os materiais A4Fe e A8Fe foram testados como adsorventes em soluções de azul de metileno e índigo carmim (**Figura 8.8**).

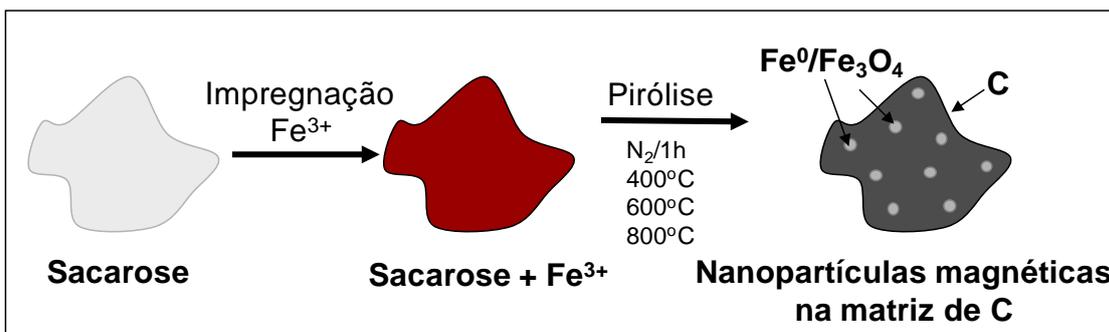


**Figura 8.8.** Adsorção de azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) para as amostras A4Fe e A8Fe após pirólise a 400, 600 e 800°C.

A **Figura 8.8** mostra que os diferentes materiais preparados com 4 e 8 % de ferro adsorvem tanto o corante azul de metileno (AM) como o índigo carmim (IC). Resultados da adsorção de AM e IC usando materiais preparados na ausência de ferro (não apresentados) mostraram valores abaixo de 2 mg de corante por g de amostra, o que indica que a presença dos diferentes teores de ferro influencia na adsorção. Nota-se que a capacidade de adsorção dos materiais tende a aumentar com a elevação da temperatura da pirólise. Sugere-se que a adsorção ocorra devido à atração entre o carbono produzido nas diferentes amostras e a cadeia apolar presente nos corantes estudados. A adsorção atinge valores iguais a 21,5 mg g<sup>-1</sup> para o azul de metileno e 19,5 mg g<sup>-1</sup> para o índigo carmim.

### 8.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo foram preparadas nanopartículas magnéticas dispersas em uma matriz de carbono a partir de um processo combinado de dispersão controlada de  $\text{Fe}^{3+}$  em sacarose, redução e decomposição térmica.



**Figura 8.9.** Produção de nanopartículas magnéticas na matriz de carbono a partir da pirólise da sacarose.

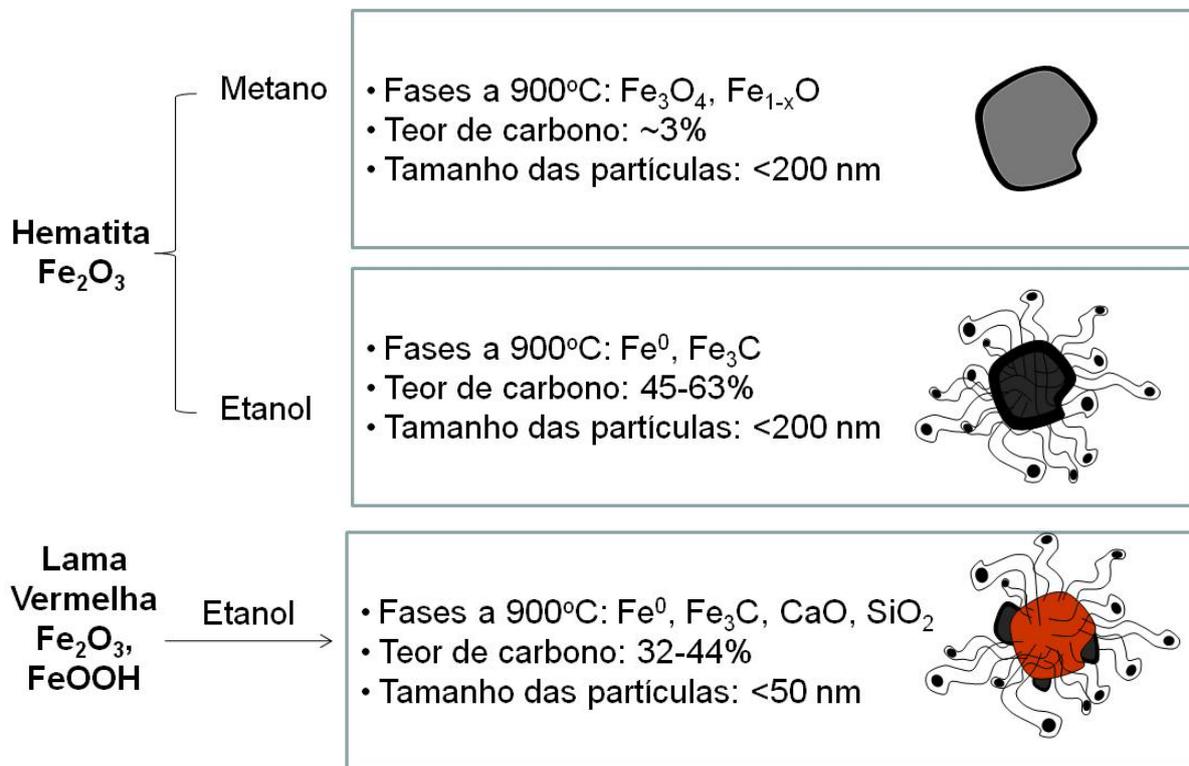
Os resultados mostraram que o tratamento a 400°C produz essencialmente a fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), enquanto que temperaturas mais elevadas (600 e 800°C) levam à formação predominante das fases ferro metálico e carbeto de ferro ( $\text{Fe}^0$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ , respectivamente). Por análise termogravimétrica foi possível determinar teores de carbono entre 85 e 95 % (amostras 1 % Fe), entre 74 e 90 % (amostras 4 % Fe) e entre 61 e 79 % (amostras 8 % Fe) nas diferentes temperaturas de pirólise estudadas. Estes materiais foram testados como adsorventes magnéticos de corantes e apresentaram resultados promissores. A adsorção de moléculas orgânicas atingiu valores iguais a 21,5  $\text{mg g}^{-1}$  para o corante azul de metileno e 19,5  $\text{mg g}^{-1}$  para o corante índigo carmim.

# Capítulo 9

## *Conclusões*

## 9. CONCLUSÕES GERAIS E PRÓXIMAS ETAPAS

Neste trabalho de doutorado foram preparados por um processo simples e de baixo custo (processo CVD) compósitos nanoestruturados magnéticos a base de ferro recobertos por carbono, na forma de camada e/ou filamentos e nanotubos de carbono. Como fontes de carbono foram testados inicialmente metano ( $\text{CH}_4$ ) e etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) em reações com hematita sintética ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Melhores resultados foram obtidos com o etanol, que proporciona melhor recobrimento e maiores quantidades de depósitos de carbono na forma de filamentos. O etanol foi então testado em reações com outros precursores de fases magnéticas como o rejeito industrial lama vermelha, as ferritas de Co, Cu e Ni e o óxido misto suportado  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ . Além desses materiais foi também produzida uma matriz de carbono contendo nanopartículas magnéticas a partir da pirólise da sacarose contendo sal de ferro disperso. Os resultados obtidos para os diferentes materiais estudados estão sintetizados no esquema a seguir, que relaciona as principais fases formadas na ReTP a  $900^\circ\text{C}$ , o teor aproximado de carbono produzido e o tamanho médio das partículas magnéticas formadas no processo.



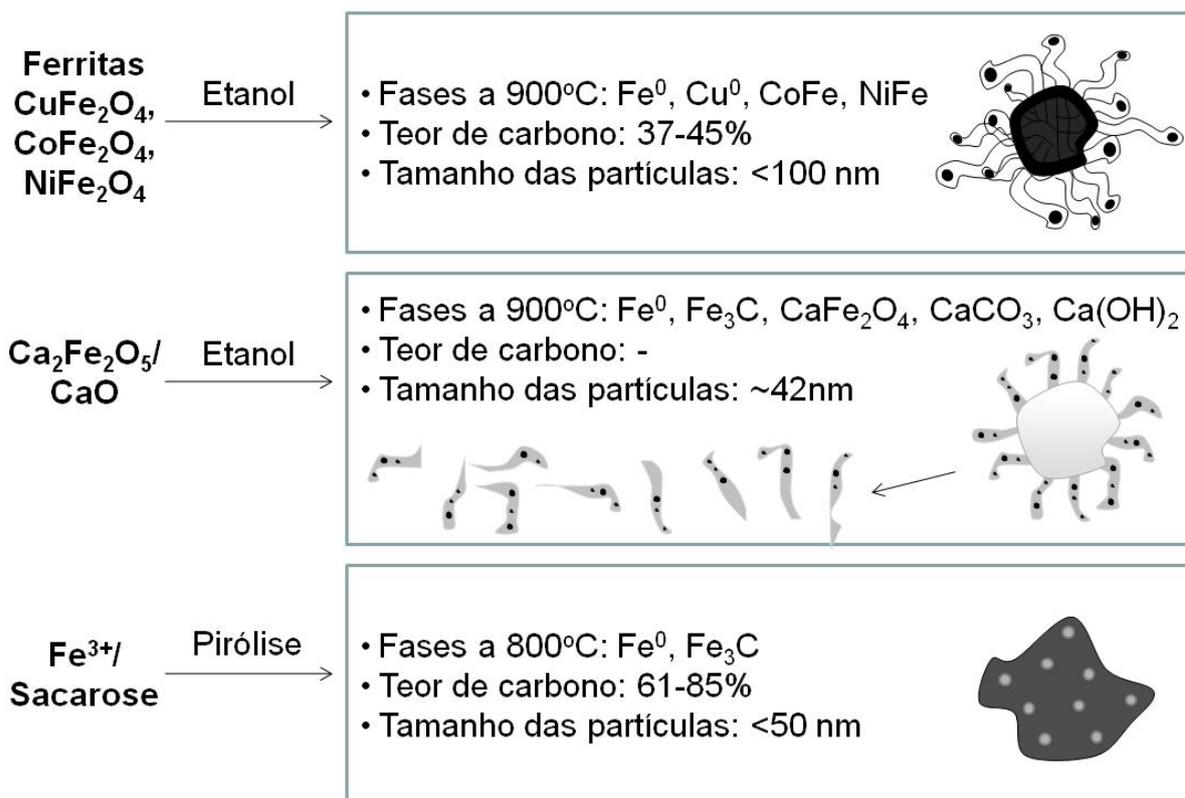


Figura 9.1. Síntese das principais informações obtidas para os diferentes materiais produzidos neste trabalho: fases formadas a 900°C, teor aproximado de carbono depositado e tamanho aproximado de partícula encontrado em parte do material analisado.

Os materiais preparados foram aplicados em testes de adsorção de clorobenzeno e dos corantes azul de metileno e índigo carmim. Foram encontrados valores de adsorção de clorobenzeno entre 6-15  $\text{mgg}^{-1}$  (reação da hematita com metano), adsorção de azul de metileno entre 55-97  $\text{mgg}^{-1}$  (lama vermelha com etanol), 6,5-16  $\text{mgg}^{-1}$  (ferritas com etanol), 5-33  $\text{mgg}^{-1}$  ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  com etanol) e entre 7,5-22  $\text{mgg}^{-1}$  (pirólise da sacarose). Na adsorção de índigo carmim observaram-se valores entre 7-77  $\text{mgg}^{-1}$  (lama vermelha com etanol), 29-63  $\text{mgg}^{-1}$  (ferritas com etanol) e entre 2-19  $\text{mgg}^{-1}$  (pirólise da sacarose). Alguns dos materiais foram também testados como suporte de catalisador Pd em reações de hidrogenação. No estudo da hidrogenodescloração observou-se a conversão de aproximadamente 60 % de clorobenzeno em benzeno (23  $\text{mmol}_{\text{CIB}}/\text{mmol}_{\text{Pd}}$ ) em três testes consecutivos dos materiais produzidos a partir da reação da hematita com metano e cerca de 50 % (18  $\text{mmol}_{\text{CIB}}/\text{mmol}_{\text{Pd}}$ ) de conversão de clorobenzeno em benzeno com a utilização dos materiais produzidos na reação da hematita

com etanol. Na reação de hidrogenação do composto 1,5-COD (1,5-ciclooctadieno) observou-se praticamente 100 % de conversão ( $500 \text{ mmol}_{1,5\text{-COD}}/\text{mmol}_{\text{Pd}}$ ) em subprodutos de hidrogenação (com elevada seletividade pelo subproduto COE - cicloocteno) com a utilização dos materiais produzidos a partir da reação da hematita e da lama vermelha com etanol, sendo este último material reutilizado em cinco testes seguidos.

Próximas etapas:

- ✓ Continuação dos testes dos materiais como suporte de catalisadores de metais nobres, e.g. Pd, Pt e Rh, e seu uso em reações de química fina, e.g. hidrogenações seletivas – detalhamento dos resultados obtidos na catálise;
- ✓ Testes dos materiais produzidos na remoção de diferentes contaminantes orgânicos em água;
- ✓ Otimização das condições reacionais para favorecer o total recobrimento das partículas por carbono e a produção de quantidades maiores de material;
- ✓ Continuação dos estudos da ativação de carbono dos materiais com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  para aumentar a área superficial;
- ✓ Caracterizações que ainda faltam dos materiais por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- ✓ Estudo de outras fontes de carbono, como o tolueno;
- ✓ Estudo das propriedades magnéticas dos materiais.

# Capítulo 10

*Referências*

## 10. REFERÊNCIAS

1. Duran, N.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C., Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. *Artliber Editora* **2006**.
2. Sosnovik, D. E.; Nahrendorf, M.; Weissleder, R., Magnetic nanoparticles for MR imaging: agents, techniques and cardiovascular applications. *Basic Research in Cardiology* **2008**, 103, (2), 122-130.
3. Thorek, D. L. J.; Chen, A.; Czupryna, J.; Tsourkas, A., Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging. *Annals of Biomedical Engineering* **2006**, 34, (1), 23-38.
4. Ma, Z. Y.; Liu, H. Z., Synthesis and surface modification of magnetic particles for application in biotechnology and biomedicine. *China Particuology* **2007**, 5, (1-2), 1-10.
5. Gupta, A. K.; Naregalkar, R. R.; Vaidya, V. D.; Gupta, M., Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications. *Nanomedicine* **2007**, 2, (1), 23-39.
6. Osaka, T.; Matsunaga, T.; Nakanishi, T.; Arakaki, A.; Niwa, D.; Iida, H., Synthesis of magnetic nanoparticles and their application to bioassays. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 384, (3), 593-600.
7. Keng, P. Y.; Shim, I.; Korth, B. D.; Douglas, J. F.; Pyun, J., Synthesis and self-assembly of polymer-coated ferromagnetic nanoparticles. *Acs Nano* **2007**, 1, (4), 279-292.
8. Duguet, E.; Vasseur, S.; Mornet, S.; Devoisselle, J. M., Magnetic nanoparticles and their applications in medicine. *Nanomedicine* **2006**, 1, (2), 157-168.
9. Xu, C. J.; Sun, S. H., Monodisperse magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Polymer International* **2007**, 56, (7), 821-826.
10. Vekas, L.; Bica, D.; Avdeev, M. V., Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications. *China Particuology* **2007**, 5, (1-2), 43-49.
11. Liu, Y. L.; Jia, L.; Xing, D., Recent advances in the preparation of magnetic microspheres and its application in bio-separation and concentration fields. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2007**, 35, (8), 1225-1232.
12. Zhao, Z. L.; Bian, Z. Y.; Chen, L. X.; He, X. W.; Wang, Y. F., Synthesis and surface-modifications of iron oxide magnetic nanoparticles and applications on separation and analysis. *Progress in Chemistry* **2006**, 18, (10), 1288-1297.
13. Ito, A.; Shinkai, M.; Honda, H.; Kobayashi, T., Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2005**, 100, (1), 1-11.
14. Liu, W.; Zhong, W.; Du, Y. W., Magnetic nanoparticles with core/shell structures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, 8, (6), 2781-2792.
15. Li, L.; Fan, M. H.; Brown, R. C.; Van Leeuwen, J. H.; Wang, J. J.; Wang, W. H.; Song, Y. H.; Zhang, P. Y., Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2006**, 36, (5), 405-431.
16. Ngomsik, A. F.; Bee, A.; Draye, M.; Cote, G.; Cabuil, V., Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8, (6-7), 963-970.
17. Huber, D. L., Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small* **2005**, 1, (5), 482-501.
18. Zhang, X. F.; Dong, X. L.; Huang, H.; Lv, B.; Lei, J. P.; Ma, S.; Liu, W.; Zhang, Z. D., Synthesis, structure and magnetic properties of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-coated Fe nanocapsules. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2007**, 143, (1-3), 76-80.
19. Fernandez-Pacheco, R.; Arruebo, M.; Marquina, C.; Ibarra, R.; Arbiol, J.; Santamaria, J., Highly magnetic silica-coated iron nanoparticles prepared by the arc-discharge method. *Nanotechnology* **2006**, 17, (5), 1188-1192.
20. Shi, G. M.; Zhang, Z. D.; Yang, H. C., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite-coated polyhedral Fe nanoparticles prepared by arc discharge. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 384, (1-2), 296-299.
21. Qiu, J. S.; Li, Y. F.; Wang, Y. P.; An, Y. L.; Zhao, Z. B.; Zhou, Y.; Li, W., Preparation of carbon-coated magnetic iron nanoparticles from composite rods made from coal and iron powders. *Fuel Processing Technology* **2004**, 86, (3), 267-274.
22. Ling, J.; Liu, Y.; Hao, G. M.; Zhang, X. G., Preparation of carbon-coated Co and Ni nanocrystallites by a modified AC arc discharge method. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2003**, 100, (2), 186-190.
23. Geng, D. Y.; Zhang, Z. D.; Zhang, W. S.; Si, P. Z.; Zhao, X. G.; Liu, W.; Hu, K. Y.; Jin, Z. X.; Song, X. P., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated alpha-Fe solid solution nanocapsules prepared by arc discharge. *Scripta Materialia* **2003**, 48, (5), 593-598.
24. Chen, C. P.; Chang, T. H.; Wang, T. F., Synthesis of magnetic nano-composite particles. *Ceramics International* **2002**, 28, (8), 925-930.
25. Zhang, Z. D.; Zheng, J. G.; Skorvanek, I.; Wen, G. H.; Kovac, J.; Wang, F. W.; Yu, J. L.; Li, Z. J.; Dong, X. L.; Jin, S. R.; Liu, W.; Zhang, X. X., Shell/core structure and magnetic properties of carbon-coated Fe-Co(C) nanocapsules. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2001**, 13, (9), 1921-1929.
26. Rechenberg, H. R.; Coaquira, J. A. H.; Marquina, C.; Garcia-Landa, B.; Ibarra, M. R.; Benito, A. M.; Maser, W.; Munoz, E.; Martinez, M. T., Mossbauer and magnetic characterisation of carbon-coated small iron particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, 226, 1930-1932.
27. Sun, X. C.; Gutierrez, A.; Yacaman, M. J.; Dong, X. L.; Jin, S., Investigations on magnetic properties and structure for carbon encapsulated nanoparticles of Fe, Co, Ni. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2000**, 286, (1), 157-160.

28. Zhang, H., The Mossbauer spectra of graphite-encapsulated iron and iron compound nanocrystals prepared in carbon arc method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1999**, 60, (11), 1845-1847.
29. Dong, X. L.; Zhang, Z. D.; Jin, S. R.; Kim, B. K., Carbon-coated Fe-Co(C) nanocapsules prepared by arc discharge in methane. *Journal of Applied Physics* **1999**, 86, (12), 6701-6706.
30. Jiao, J.; Seraphin, S.; Wang, X. K.; Withers, J. C., Preparation and properties of ferromagnetic carbon-coated Fe, Co, and Ni nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **1996**, 80, (1), 103-108.
31. Enz, T.; Winterer, M.; Stahl, B.; Bhattacharya, S.; Mieke, G.; Foster, K.; Fasel, C.; Hahn, H., Structure and magnetic properties of iron nanoparticles stabilized in carbon. *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, (4).
32. Wang, Z. H.; Zhang, Z. D.; Choi, C. J.; Kim, B. K., Structure and magnetic properties of Fe(C) and Co(C) nanocapsules prepared by chemical vapor condensation. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 361, (1-2), 289-293.
33. Cao, H. M.; Huang, G. J.; Xuan, S. F.; Wu, Q. F.; Gu, F.; Li, C. Z., Synthesis and characterization of carbon-coated iron core/shell nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 448, (1-2), 272-276.
34. Wei, D. C.; Liu, Y. Q.; Cao, L. C.; Fu, L.; Li, X. L.; Wang, Y.; Yu, G., A magnetism-assisted chemical vapor deposition method to produce branched or iron-encapsulated carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (23), 7364-7368.
35. Singjai, P.; Wongwigkarn, K.; Laosiritaworn, Y.; Yimhirun, R.; Maensiri, S., Carbon encapsulated nickel nanoparticles synthesized by a modified alcohol catalytic chemical vapor deposition method. *Current Applied Physics* **2007**, 7, (6), 662-666.
36. Qiu, J. S.; Li, Q. X.; Wang, Z. Y.; Sun, Y. F.; Zhang, H. Z., CVD synthesis of coal-gas-derived carbon nanotubes and nanocapsules containing magnetic iron carbide and oxide. *Carbon* **2006**, 44, (12), 2565-2568.
37. Paraskevas, L.; Caps, V.; Tsang, S. C., Syntheses of carbon encapsulated magnetic FeNi nanoparticle via decompositions of methane and benzene. *Carbon* **2006**, 44, (4), 820-823.
38. Pol, S. V.; Pol, V. G.; Gedanken, A., Synthesis of ferromagnetic core-shell nanofibers. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (45), 16781-16786.
39. Panchakarla, L. S.; Govindaraj, A., Carbon nanostructures and graphite-coated metal nanostructures obtained by pyrolysis of ruthenocene and ruthenocene-ferrocene mixtures. *Bulletin of Materials Science* **2007**, 30, (1), 23-29.
40. Morozan, A.; Figiel, H.; Zukrowski, J.; Japa, E.; Tokarz, W.; Dumitru, A.; Stamatina, L., Structure and magnetic properties of nanoparticles trapped in a carbon matrix along with the catalytic growth of carbon nanotubes. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2007**, 27, (5-8), 1167-1170.
41. Bystrzejewski, M.; Huczko, A.; Lange, H.; Cudzilo, S.; Kicinski, W., Combustion synthesis route to carbon-encapsulated iron nanoparticles. *Diamond and Related Materials* **2007**, 16, (2), 225-228.
42. Qiu, J. S.; Sun, Y. F.; Zhou, Y.; Sun, T. J.; Li, Q. X., Preparation and magnetic properties of carbon encapsulated iron nanocapsules from starch. *New Carbon Materials* **2006**, 21, (3), 202-205.
43. Yu, F.; Wang, J. N.; Sheng, Z. M.; Su, L. F., Synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by spray pyrolysis of iron carbonyl and ethanol. *Carbon* **2005**, 43, (14), 3018-3021.
44. Sajitha, E. P.; Prasad, V.; Subramanyam, S. V.; Eto, S.; Takai, K.; Enoki, T., Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon. *Carbon* **2004**, 42, (14), 2815-2820.
45. Liu, S. W.; Tang, X. H.; Mastai, Y.; Felner, I.; Gedanken, A., Preparation and characterization of iron-encapsulating carbon nanotubes and nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10, (11), 2502-2506.
46. Murata, K.; Ushijima, H.; Uchida, K., Simple preparation of carbon-coated iron particles having high iron content. *Sekiyu Gakkaishi-Journal of the Japan Petroleum Institute* **1998**, 41, (2), 168-172.
47. Jeyadevan, B.; Suzuki, Y.; Tohji, K.; Matsuoka, I., Encapsulation of nano particles by surfactant reduction. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **1996**, 217, 54-57.
48. Wu, W. Z.; Zhu, Z. P.; Liu, Z. Y.; Xie, Y. I.; Zhang, J.; Hu, T. D., Preparation of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method. *Carbon* **2003**, 41, (2), 317-321.
49. Song, H. H.; Chen, X. H., Large-scale synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles by co-carbonization of durenene with ferrocene. *Chemical Physics Letters* **2003**, 374, (3-4), 400-404.
50. Szczytko, J.; Osewski, P.; Bystrzejewski, M.; Borysiuk, J.; Grabias, A.; Hucko, A.; Lange, H.; Majhofer, A.; Twardowski, A., Carbon-encapsulated magnetic nanoparticles based on Fe, Mn, and Cr for spintronics applications. *Acta Physica Polonica A* **2007**, 112, (2), 305-310.
51. Sergiienko, R.; Shibata, E.; Akase, Z.; Suwa, H.; Nakamura, T.; Shindo, D., Carbon encapsulated iron carbide nanoparticles synthesized in ethanol by an electric plasma discharge in an ultrasonic cavitation field. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, 98, (1), 34-38.
52. Shen, B.; Li, Y.; Wang, Z. F.; He, N. Y., Catalytic activity of palladium supported on magnetic nanoparticles for Heck reaction. *Chinese Journal of Catalysis* **2007**, 28, (6), 509-513.
53. Wang, Z. F.; Mao, P. F.; He, N. Y., Synthesis and characteristics of carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by a hydrothermal reaction. *Carbon* **2006**, 44, (15), 3277-3284.
54. Veintemillas-Verdaguer, S.; Leconte, Y.; Costo, R.; Bomati-Miguel, O.; Bouchet-Fabre, B.; Morales, M. P.; Bonville, P.; Perez-Rial, S.; Rodriguez, I.; Herlin-Boime, N., Continuous production of inorganic magnetic nanocomposites for biomedical applications by laser pyrolysis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2007**, 311, (1), 120-124.

55. Herlin-Boime, N.; Mayne-L'Hermite, M.; Reynaud, C., Advances in the laser pyrolysis synthesis of nanoparticles. *Annales De Chimie-Science Des Materiaux* **2006**, 31, (3), 295-315.
56. Huang, J. J.; Pen, H.; Xu, Z. S.; Yi, C. F., Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/poly(styrene-co-acrylamide) composite nanoparticles prepared by microwave-assisted emulsion polymerization. *Reactive & Functional Polymers* **2008**, 68, (1), 332-339.
57. Jacinto, M. J.; Kiyohara, P. K.; Masunaga, S. H.; Jardim, R. F.; Rossi, L. M., Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. *Applied Catalysis a-General* **2008**, 338, (1-2), 52-57.
58. Fan, N.; Ma, X. C.; Ju, Z. C.; Li, J., Formation, characterization and magnetic properties of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles. *Materials Research Bulletin* **2008**, 43, (6), 1549-1554.
59. Cheng, J. P.; Zhang, X. B.; Yi, G. F.; Ye, Y.; Xia, M. S., Preparation and magnetic properties of iron oxide and carbide nanoparticles in carbon nanotube matrix. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 455, (1-2), 5-9.
60. Ramanujan, R. V.; Purushotham, S.; Chia, M. H., Processing and characterization of activated carbon coated magnetic particles for biomedical applications. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2007**, 27, (4), 659-664.
61. Tokoro, H.; Fujii, S.; Oku, T., Iron nanoparticles coated with graphite nanolayers and carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials* **2004**, 13, (4-8), 1270-1273.
62. Teunissen, W.; de Groot, F. M. F.; Geus, J.; Stephan, O.; Tence, M.; Colliex, C., The structure of carbon encapsulated NiFe nanoparticles. *Journal of Catalysis* **2001**, 204, (1), 169-174.
63. Masuda, M.; Maeda, K.; Kobayashi, T.; Shiomu, S.; Fujiwara, Y.; Saito, Y., Synthesis, crystal structure and magnetic properties of iron particles encaged in carbon nanocapsules. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **2000**, 39, (7B), L733-L734.
64. Saito, Y.; Ma, J.; Nakashima, J.; Masuda, M., Synthesis, crystal structures and magnetic properties of Co particles encapsulated in carbon nanocapsules. *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* **1997**, 40, (1-4), 170-172.
65. Zhao, X. L.; Shi, Y. L.; Wang, T.; Cai, Y. Q.; Jiang, G. B., Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1188, (2), 140-147.
66. Lee, J.; Lee, Y.; Youn, J. K.; Bin Na, H.; Yu, T.; Kim, H.; Lee, S. M.; Koo, Y. M.; Kwak, J. H.; Park, H. G.; Chang, H. N.; Hwang, M.; Park, J. G.; Kim, J.; Hyeon, T., Simple synthesis of functionalized superparamagnetic magnetite/silica core/shell nanoparticles and their application as magnetically separable high-performance biocatalysts. *Small* **2008**, 4, (1), 143-152.
67. Gill, C. S.; Price, B. A.; Jones, C. W., Sulfonic acid-functionalized silica-coated magnetic nanoparticle catalysts. *Journal of Catalysis* **2007**, 251, (1), 145-152.
68. Tang, N. J.; Chen, W.; Zhong, W.; Jiang, H. Y.; Huang, S. L.; Du, Y. W., Highly stable carbon-coated Fe/SiO<sub>2</sub> composites: Synthesis, structure and magnetic properties. *Carbon* **2006**, 44, (3), 423-427.
69. Park, K.; Liang, G.; Ji, X. J.; Luo, Z. P.; Li, C.; Croft, M. C.; Markert, J. T., Structural and magnetic properties of gold and silica doubly coated gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (50), 18512-18519.
70. Konyushenko, E. N.; Kazantseva, N. E.; Stejskal, J.; Trchova, M.; Kovarova, J.; Sapurina, I.; Tomishko, M. M.; Demicheva, O. V.; Prokes, J., Ferromagnetic behaviour of polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes containing nickel nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2008**, 320, (3-4), 231-240.
71. Ho, K. M.; Li, P., Design and synthesis of novel magnetic core-shell polymeric particles. *Langmuir* **2008**, 24, (5), 1801-1807.
72. Gyergyek, S.; Huskic, M.; Makovec, D.; Drogenik, M., Superparamagnetic nanocomposites of iron oxide in a polymethyl methacrylate matrix synthesized by in situ polymerization. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 317, (1-3), 49-55.
73. Yoo, M. K.; Kim, I. Y.; Kim, E. M.; Jeong, H. J.; Lee, C. M.; Jeong, Y. Y.; Akaike, T.; Cho, C. S., Superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with galactose-carrying polymer for hepatocyte targeting. *Journal of Biomedicine and Biotechnology* **2007**.
74. Shtykova, E. V.; Huang, X. L.; Remmes, N.; Baxter, D.; Stein, B.; Dragnea, B.; Svergun, D. I.; Bronstein, L. M., Structure and properties of iron oxide nanoparticles encapsulated by phospholipids with poly(ethylene glycol) tails. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (49), 18078-18086.
75. Hong, M. K.; Park, B. J.; Choi, H. J., Preparation and physical characterization of polyacrylamide coated magnetite particles. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **2007**, 204, (12), 4182-4185.
76. Wei, X. W.; Zhu, G. X.; Xia, C. J.; Ye, Y., A solution phase fabrication of magnetic nanoparticles encapsulated in carbon. *Nanotechnology* **2006**, 17, (17), 4307-4311.
77. Tokoro, H.; Fujii, S.; Muto, S.; Nasu, S., Fe-Co and Fe-Ni magnetic fine particles encapsulated by graphite carbon. *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, (8).
78. Sun, X. C., Microstructure and magnetic properties of carbon-coated nanoparticles. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2003**, 24, (3-4), 557-567.
79. Kuramochi, H.; Akinaga, H.; Semba, Y.; Kijima, N.; Uzumaki, T.; Yasutake, M.; Tanaka, A.; Yokoyama, H., CoFe-Coated carbon nanotube probes for magnetic force microscope. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2005**, 44, (4A), 2077-2080.
80. Nishijo, J.; Okabe, C.; Oishi, O.; Nishi, N., Synthesis, structures and magnetic properties of carbon-encapsulated nanoparticles via thermal decomposition of metal acetylides. *Carbon* **2006**, 44, (14), 2943-2949.

81. Antony, J.; Qiang, Y.; Baer, D. R.; Wang, C. M., Synthesis and characterization of stable iron-iron oxide core-shell nanoclusters for environmental applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, 6, (2), 568-572.
82. Vatasescu-Balcan, R. A.; Predoi, D.; Ungureanu, F.; Costache, M., Study of iron oxide nanoparticles coated with dextrin obtained by coprecipitation. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2008**, 10, (3), 693-696.
83. Somaskandan, K.; Veres, T.; Niewczas, M.; Simard, B., Surface protected and modified iron based core-shell nanoparticles for biological applications. *New Journal of Chemistry* **2008**, 32, (2), 201-209.
84. Donadel, K.; Felisberto, M. D. V.; Favere, V. T.; Rigoni, M.; Batistela, N. J.; Laranjeira, M. C. M., Synthesis and characterization of the iron oxide magnetic particles coated with chitosan biopolymer. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2008**, 28, (4), 509-514.
85. Boguslavsky, Y.; Margel, S., Synthesis and characterization of poly (divinylbenzene)-coated magnetic iron oxide nanoparticles as precursor for the formation of air-stable carbon-coated iron crystalline nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 317, (1), 101-114.
86. Du, L.; Chen, J. Z.; Qi, Y. T.; Li, D.; Yuan, C. G.; Lin, M. C.; Yew, D. T.; Kung, H. F.; Yu, J. C.; Lai, L. H., Preparation and biomedical application of a non-polymer coated superparamagnetic nanoparticle. *International Journal of Nanomedicine* **2007**, 2, (4), 805-812.
87. Bystrzejewski, M.; Cudzilo, S.; Huczko, A.; Lange, H.; Soucy, G.; Cota-Sanchez, G.; Kaszuwara, W., Carbon encapsulated magnetic nanoparticles for biomedical applications: Thermal stability studies. *Biomolecular Engineering* **2007**, 24, (5), 555-558.
88. Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Garg, V.; Sapag, K.; Lago, R. M., Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon* **2002**, 40, (12), 2177-2183.
89. Gonçalves, M.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C., Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: Effect of temperature and pH. *Quimica Nova* **2008**, 31, (3), 518-522.
90. da Conceicao, L.; Pergher, S. B. C.; Moro, C. C.; Oliveira, L. C. A., Magnetic composites based on hydrotalcites for removal of anionic contaminants from water. *Quimica Nova* **2007**, 30, (5), 1077-1081.
91. Wu, Z.; Wu, J.; Xiang, H.; Chun, M.-S.; Lee, K., Organosilane-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite particles as effective magnetic assisted adsorbents. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, 279, (1-3), 167-174.
92. Zhang, G.; Qu, J.; Liu, H.; Cooper, A. T.; Wu, R., CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of Acid Orange II and catalytic regeneration. *Chemosphere* **2007**, 68, (6), 1058-1066.
93. Rocher, V.; Siaugue, J.-M.; Cabuil, V.; Bee, A., Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research* **2008**, 42, (4-5), 1290-1298.
94. Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Sapag, K.; Garg, V. K.; Lago, R. M., Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science* **2003**, 22, (4), 169-177.
95. Zhou, L.; Wang, Y.; Liu, Z.; Huang, Q., Adsorption properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/poly(acrylate-methyl-ester) magnetic microspheres for metal ions. *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi* **2007**, 23, (1), 92-96.
96. Ritter, J. A.; Ebner, A. D.; Shen, J., Development of a novel magnetite-silica gel composite adsorbent for metal ion adsorption. *Book of Abstracts, 214th ACS National Meeting, Las Vegas, NV, September 7-11 1997*, I&EC-093.
97. Oliveira, L. C. A.; Petkowicz, D. I.; Smaniotto, A.; Pergher, S. B. C., Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research* **2004**, 38, (17), 3699-3704.
98. Pergher, S. B. C.; Oliveira, L. C. A.; Smaniotto, A.; Petkowicz, D. I., Magnetic zeolites for removal of metals in water. *Quimica Nova* **2005**, 28, (5), 751-755.
99. Chen, R., Effect of magnetic field on adsorbing zinc (II) and mercury (II) on magnetic adsorbent (ferroferric oxide). *Shuichuli Jishu* **1999**, 25, (1), 42-44.
100. Zhou, L.-m.; Liu, Z.-r.; Huang, Q.-w., Adsorption of Al<sup>3+</sup> by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/poly(methacrylate hydroxyethyl ester) magnetic microparticles. *Xiandai Huagong* **2006**, 26, (Suppl.), 147-149,151.
101. Wu, R.; Qu, J.; Wu, C., Arsenic adsorption by magnetic adsorbent CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Huanjing Kexue* **2003**, 24, (5), 60-64.
102. Sun, D.; Zhao, B.; Cheng, X., Study on adsorption of phosphate by magnetic hydrotalcite-like compounds in aqueous solution. *Abstracts of Papers, 234th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 19-23, 2007* **2007**, GEOC-074.
103. Hwang, K. Y.; Nah, I. W. Zeolite bonded magnetic adsorbent comprising a zeolite bonded with a magnetic substance for removal of ammonium ions from water and preparation method thereof. 2005-60094 2007005993, 20050705., 2007.
104. Machado, L. C. R.; Lima, F. W. J.; Paniago, R.; Ardisson, J. D.; Sapag, K.; Lago, R. M., Polymer coated vermiculite-iron composites: novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants. *Applied Clay Science* **2006**, 31, (3-4), 207-215.
105. Towler, P. H.; Smith, J. D.; Dixon, D. R., Magnetic recovery of radium, lead and polonium from sea-water samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite. *Analytica Chimica Acta* **1996**, 328, (1), 53-59.
106. Yamashita, H.; Fujita, K.; Nakajima, F.; Ozawa, Y.; Murata, T., Extraction of uranium from seawater using magnetic adsorbents. *Separation Science and Technology* **1981**, 16, (9), 987-98.

107. Wang, X.; Li, B.; Wang, G.; Liang, K., Removal of basic nitrogen compounds from diesel fuel by intensifying molecular magnetism separation. *Shiyou Lianzhi Yu Huagong* **2007**, 38, (11), 1-5.
108. Gu, T.; Du, B.; Mu, X., Study on preparation of magnetic Cu (I)-Y zeolite and its desulfurization performance in magnetically stabilized bed. *Shiyou Lianzhi Yu Huagong* **2006**, 37, (10), 9-13.
109. Peng, X.; Luan, Z.; Zhang, H., Montmorillonite-Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration. *Chemosphere* **2006**, 63, (2), 300-306.
110. Mitchell, B. S., An Introduction to Material Engineering and Science. Ed. John Wiley & Sons **2004**.
111. Smallman, R. E.; Bishop, R. J., Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. 6ª Edição, Ed. Butterworth-Heinemann **1999**.
112. Cahn, R. W.; Haasen, P., Physical Metallurgy. 4ª Edição, Ed. North-Holland **1996**.
113. CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U., The Iron Oxides. Ed. VCH **1996**.
114. Chien, C. L., Magnetism and Giant Magneto-Transport Properties in Granular Solids. *Annual Review of Materials Science* **1995**, 25, 129-160.
115. OLIVEIRA, L. C. A., Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Magnetitas Dopadas com Manganês ou Magnésio. *Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte* **2000**.
116. HACKER, V., A novel process for stationary hydrogen production: the reformer sponge iron cycle (RESC). *Journal of Power Sources* **2003**, 118, 311-314.
117. MOURA, F. C. C., Preparação e Caracterização de Catalisadores Baseados em Compósitos Ferro Metálico-Óxidos para Aplicações Ambientais e Tecnológicas. *Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte* **2006**.
118. Zenger, M., New developments in the field of soft magnetic ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1992**, 112, (1-3), 372-376.
119. Turnock, A. C.; Eugster, H. P., Fe-Al Oxides: Phase Relationships below 1,000°C. *Journal of Petrology* **1962**, 3, (3), 533-565.
120. Sushil, S.; Batra, V. S., Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. *Applied Catalysis B-Environmental* **2008**, 81, (1-2), 64-77.
121. Agrawal, A.; Sahu, K. K.; Pandey, B. D., Solid waste management in non-ferrous industries in India. *Resources Conservation and Recycling* **2004**, 42, (2), 99-120.
122. Kumar, S.; Kumar, R.; Bandopadhyay, A., Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. *Resources Conservation and Recycling* **2006**, 48, (4), 301-314.
123. Albuquerque, A. S.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Lopez, J. L.; Paniago, R.; Persiano, A. I. C., Structure and magnetic properties of nanostructured Ni-ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, 226, 1379-1381.
124. MAGALHÃES, F., Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento de Efluentes Aquosos. *Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte* **2008**.
125. TRISTÃO, J. C., Síntese, Caracterização e Aplicação de Perovskitas a base de Ferro e Molibdênio para a Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD. *Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte* **2007**.
126. Pyrz, W. D.; Buttrey, D. J., Particle Size Determination Using TEM: A Discussion of Image Acquisition and Analysis for the Novice Microscopist. *Langmuir* **2008**, 24, (20), 11350-11360.
127. Han, P.; Goodman, D. W., Controlling the size and distribution of Pd-Au nanoparticles on TiO<sub>2</sub>(110). *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (16), 6390-6397.
128. Ganesan, K.; Epple, M., Calcium phosphate nanoparticles as nuclei for the preparation of colloidal calcium phytate *New Journal of Chemistry* **2008**, 32, (8), 1326-1330.
129. Cervellino, A.; Giannini, C.; Guagliardi, A.; Ladisa, M., Nanoparticle size distribution estimation by a full-pattern powder diffraction analysis. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2005**, 72, (3), 035412/1-035412/9.
130. Minati, L.; Speranza, G.; Calliari, L.; Micheli, V.; Baranov, A.; Fanchenko, S., The Influence of Metal Nanoparticle Size Distribution in Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, (34), 7856-7861.
131. Shimada, T.; Sugai, T.; Fantini, C.; Souza, M.; Cancado, L. G.; Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Salto, R.; Gruneis, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Ohno, Y.; Mizutani, T.; Shinohara, H., Origin of the 2450 cm<sup>-1</sup> Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes. *Carbon* **2005**, 43, (5), 1049-1054.
132. Shen, K.; Curran, S.; Xu, H. F.; Rogelj, S.; Jiang, Y. B.; Dewald, J.; Pietrass, T., Single-walled carbon nanotube purification, pelletization, and surfactant-assisted dispersion: A combined TEM and resonant micro-Raman spectroscopy study. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (10), 4455-4463.
133. Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Souza, A. G.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics* **2003**, 5, -.
134. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **2005**, 409, (2), 47-99.
135. Jorio, A.; Saito, R.; Hafner, J. H.; Lieber, C. M.; Hunter, M.; McClure, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. *Physical Review Letters* **2001**, 86, (6), 1118-1121.
136. Araujo, P. T.; Maciel, I. O.; Pesce, P. B. C.; Pimenta, M. A.; Doorn, S. K.; Qian, H.; Hartschuh, A.; Steiner, M.; Grigorian, L.; Hata, K.; Jorio, A., Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B* **2008**, 77, (24), -.
137. Khan, A.; Chen, P.; Boolchand, P.; Smirniotis, P. G., Modified nano-crystalline ferrites for high-temperature WGS membrane reactor applications. *Journal of Catalysis* **2008**, 253, (1), 91-104.

**Anexo 1:**

**Material Suplementar**

## ANEXO 1: MATERIAL SUPLEMENTAR

## MATERIAL SUPLEMENTAR – CAPÍTULO 4

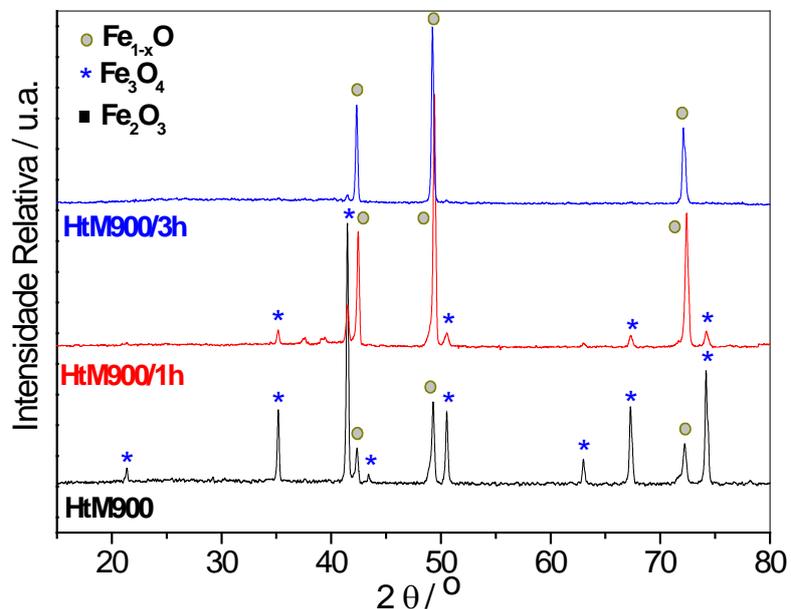


Figura 4A. Difratogramas de Raios-X obtidos após ReTP com metano (HtM) para hematita tratada a 900°C a 0, 1 e 3h.

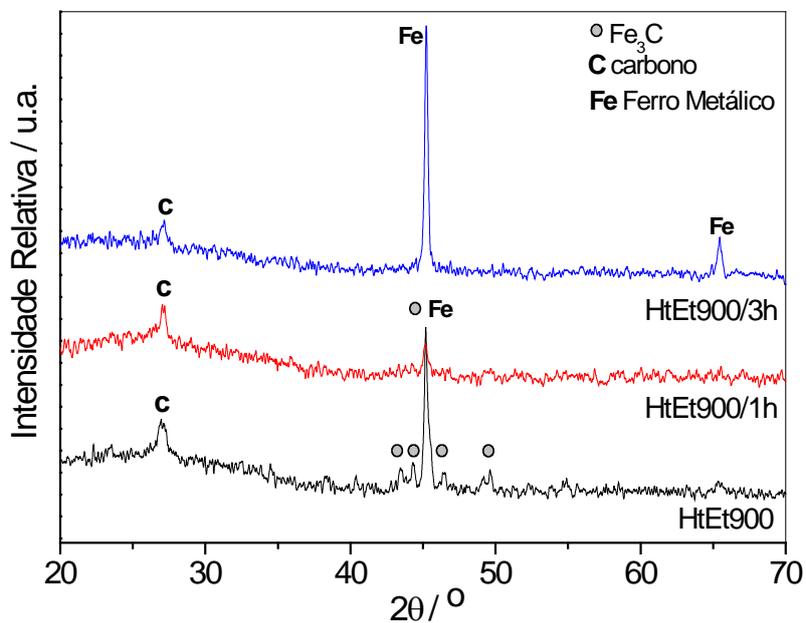


Figura 4B. Difratogramas de Raios-X obtidos após ReTP com etanol (HtEt) para hematita tratada a 900°C a 0, 1 e 3h.

Tabela 4A. Parâmetros hiperfinos determinados para a hematita antes (Ht) e após ReTP com metano (HtM).

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$B_{hf} / \text{T}$ (0,05)	AR / % (1)
<b>Ht</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	- 0,20	51,3	100
<b>HtM600</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	- 0,20	51,3	27
	{ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ }	0,66	- 0,01	46,1	47
	[ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	0,27	- 0,01	49,1	26
<b>HtM700</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	- 0,20	51,3	7
	{ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ }	0,66	- 0,01	46,1	60
	[ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	0,27	- 0,01	49,1	33
<b>HtM800</b>	{ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ }	0,66	- 0,01	46,1	58
	[ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	0,27	- 0,01	49,1	33
	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	0,87	0,65	-	9
<b>HtM900</b>	{ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ }	0,66	- 0,01	46,1	43
	[ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	0,27	- 0,01	49,1	23
	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	0,87	0,65	-	34
<b>HtM950</b>	{ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ }	0,66	- 0,01	46,1	15
	[ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	0,27	- 0,01	49,1	8
	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	0,87	0,65	-	46
	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	1,04	0,60	-	31
<b>HtM900/1h</b>	{ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ }	0,64	- 0,01	45,9	7
	[ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	0,25	- 0,05	49,1	7
	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	0,87	0,65	-	52
	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	1,04	0,60	-	34
<b>HtM900/3h</b>	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	0,87	0,65	-	70
	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	1,04	0,60	-	30

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

Tabela 4B. Parâmetros hiperfinos determinados para a hematita antes (Ht) e após ReTP com etanol (HtEt).

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$B_{hf} / \text{T}$ (0,05)	AR / % (1)
<b>Ht</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	- 0,21	51,4	100
<b>HtEt350</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	- 0,21	51,4	60
	{ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ }	0,63	0,02	45,92	24
	[ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	0,29	- 0,05	49,05	16
<b>HtEt600</b>	{ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ }	0,63	0,01	45,78	43
	[ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	0,27	- 0,06	49,09	16
	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	0,97	0,54	-	34
	Fe	0,00	0,00	33,00	7
<b>HtEt700</b>	Fe	0,00	0,00	33,00	35
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,17	0,03	20,60	65
<b>HtEt800</b>	Fe	0,00	0,00	33,00	56
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,18	0,03	20,63	44
<b>HtEt900</b>	Fe	0,00	0,00	33,00	46
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,17	0,03	20,60	54
<b>HtEt950</b>	Fe	0,00	0,00	33,00	57
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,17	0,03	20,60	43
<b>HtEt900/1h</b>	Fe	0,00	0,00	33,00	42
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,17	0,03	20,40	53
	$\gamma\text{-Fe(C)}$ solução sólida	0,06	0,67	-	5
<b>HtEt900/3h</b>	Fe	0,00	0,00	33,00	81
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,17	0,03	20,60	17
	$\gamma\text{-Fe(C)}$ solução sólida	0,06	0,67	-	2

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

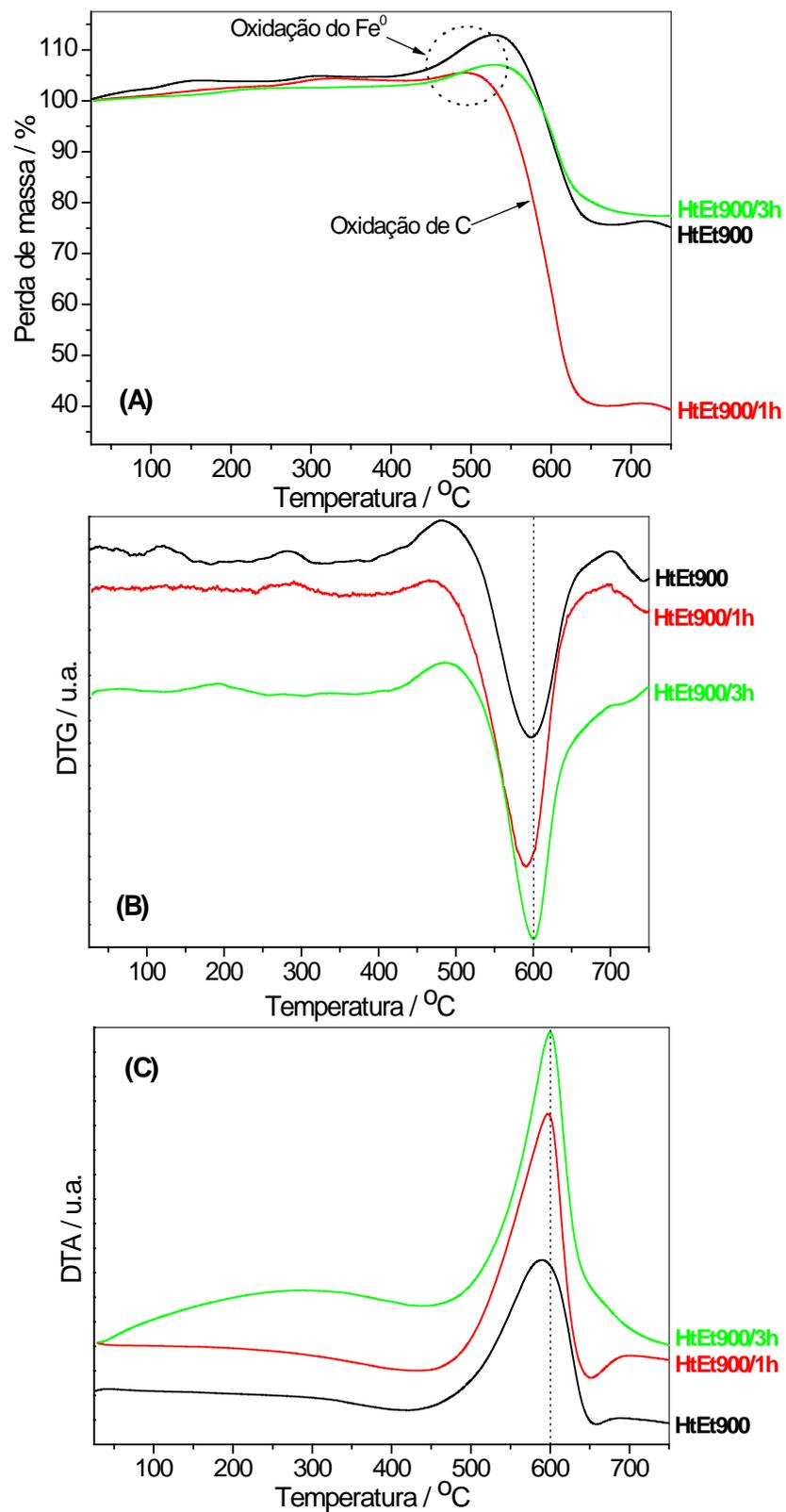


Figura 4C. Curvas TG (A), DTG (B) e DTA (C) em ar obtidas após ReTP com etanol (HtEt) para hematita tratada a 900°C, 900°C 1h e 3h.

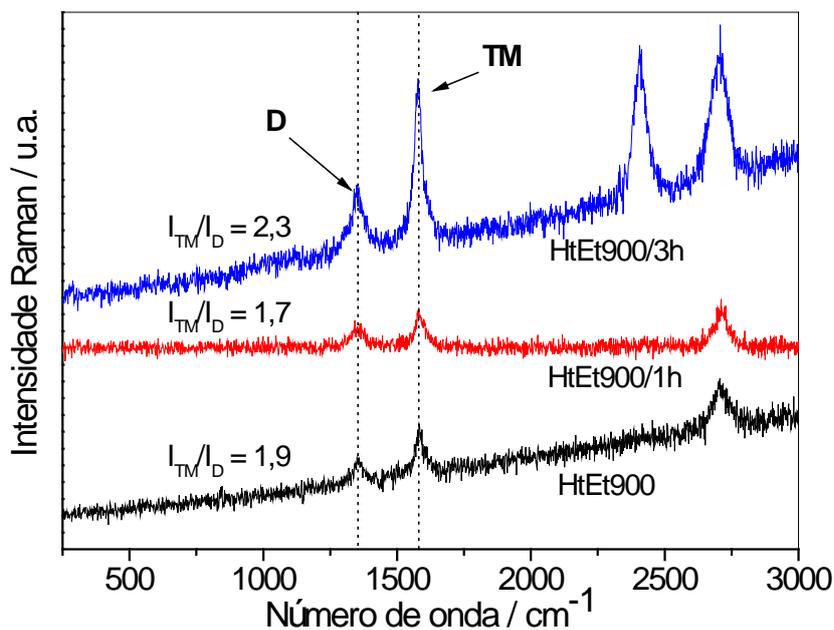


Figura 4D. Espectros Raman (514,5 nm) obtidos para hematita após ReTP com etanol (HtEt) a 900°C, 900/1h e 900/3h.

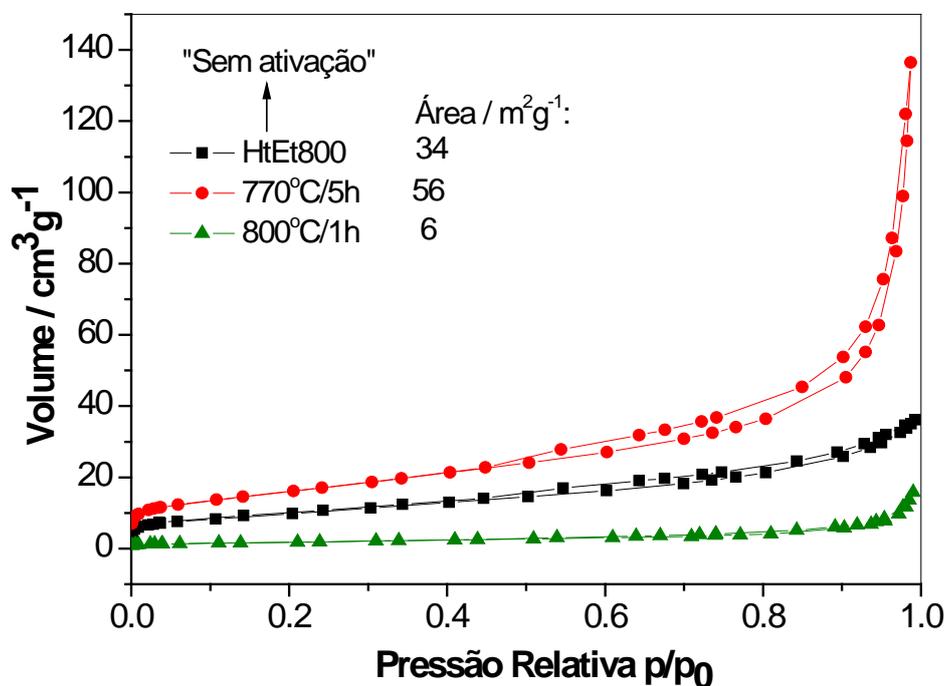


Figura 4E. Isotermas de adsorção da amostra após ReTP com etanol (HtEt800) antes e após ativação do carbono com CO<sub>2</sub> a 770°C/5h e 800°C/1h.

## MATERIAL SUPLEMENTAR – CAPÍTULO 5

Tabela 5A. Parâmetros hiperfinos determinados para LV e produtos da reação da LV com etanol.

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$B_{hf} / \text{T}$ (0,05)	AR / % (1)
LV	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	- 0,21	51,4	52
	$\text{Fe}^{3+}$	0,36	0,58	-	48
LvEt500	$\text{Fe}^0$	0	0	33	9
	$\{\text{Fe}_3\text{O}_4\}$	0,33	0,02	48,5	27
	$[\text{Fe}_3\text{O}_4]$	0,56	0,01	44,8	34
	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	1,1	0,62	-	8
	$\text{Fe}^{3+}$	0,27	0,77	-	22
LvEt600	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,33	0,02	48,5	24
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,18	0,03	20,6	35
	$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	1,10	0,62	-	7
	$\text{Fe}^0$	0,00	0,00	33,00	14
	$\text{Fe}^{3+}$	0,25	0,80	-	20
LvEt700	$\text{Fe}^0$	0,00	0,00	33,00	22
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,17	0,03	20,60	48
	$\text{Fe}^{3+}$	0,40	0,80	-	30
LvEt800	$\text{Fe}^0$	0,00	0,00	33,00	25
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,18	0,01	20,6	59
	$\text{Fe}^{3+}$	0,25	0,8	-	16
LvEt900	$\text{Fe}^0$	0,00	0,00	33,00	18
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,18	0,03	20,8	65
	$\text{Fe}^{3+}$	0,18	0,70	-	17
LvEt950	$\text{Fe}^0$	0,00	0,00	33,00	23
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,19	0,03	20,60	60
	$\text{Fe}^{3+}$	0,15	0,84	-	17
LvEt700/1h	$\text{Fe}^0$	0,00	0,00	33,00	30
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,18	0,03	20,40	56
	$\text{Fe}^{3+}$	0,30	0,89	-	14
LvEt700/3h	$\text{Fe}^0$	0,00	0,00	33,00	12
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,17	0,03	20,60	74
	$\text{Fe}^{3+}$	0,30	0,91	-	14

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

## MATERIAL SUPLEMENTAR – CAPÍTULO 6

Tabela 6A. Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes Mössbauer (25 K) para as ferritas  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Amostra	Sítio	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$B_{hf} / \text{T}$ (0,05)	AR/ % (1)
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	A	0,41	-0,04	48,8	50
	B	0,45	0,01	51,6	50
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	A	0,39	-0,02	49,3	50
	B	0,45	0,03	52,3	50
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	A	0,37	0,09	50,9	50
	B	0,47	0,01	54,2	50

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

Tabela 6B. Parâmetros hiperfinos usados nos ajustes Mössbauer para as ferritas de Co, Cu e Ni após ReTP com etanol.

Amostra	Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$B_{hf} / \text{T}$ (0,05)	AR/ % (1)
CuFe-Et	$\alpha$ -Fe	0,00	0,00	33	42
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0,18	0,05	20,4	28
	$\gamma$ -Fe(C)	-0,06	0,2	-	30
NiFe-Et	$\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$	-0,17	0,30	29	37
	$\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$	-0,07	0,01	25,5	17
	$\text{Fe}_5\text{C}_3/\text{Fe}_7\text{C}_3$	0,15	0,25	17,5	23
	$\gamma$ -Fe(C)	-0,07	0,4	-	10
	$\text{Fe}^{3+}$	0,01	1,38	-	13
CoFe-Et	$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$	-0,07	0,00	36,7	100

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

## MATERIAL SUPLEMENTAR – CAPÍTULO 7

Tabela 7A. Parâmetros hiperfinos da análise Mössbauer das amostras Fe05, Fe10 e Fe20.

Amostra	Sítio	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$B_{hf} / \text{T}$ (0,05)	AR/ % (1)
Fe05	A	0,33	-0,53	50,8	34
	B	0,16	0,69	42,5	33
	A1	0,33	-0,52	46,6	12
	B1	0,14	0,74	39,5	19
	Fe <sup>3+</sup>	0,28	0,88	-	2
Fe10	A	0,33	-0,52	51,2	36
	B	0,16	0,7	43,6	35
	A1	0,36	-0,52	47,8	10
	B1	0,14	0,74	40,0	17
	Fe <sup>3+</sup>	0,28	0,88	-	2
Fe20	A	0,34	-0,54	52,0	42
	B	0,17	0,7	44,3	39
	A1	0,39	-0,52	48,3	6
	B1	0,14	0,74	41,6	11
	Fe <sup>3+</sup>	0,28	0,80	-	2

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

Tabela 7B. Parâmetros hiperfinos da análise Mössbauer para os materiais obtidos após ReTP do  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{CaO}$  com etanol: Fe02C, Fe05C, Fe10C e Fe20C.

Amostra	Sítio	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$B_{hf} / \text{T}$ (0,05)	AR/ % (1)
Fe02C	$\alpha$ -Fe	0	0	33,0	26
	Fe <sub>3</sub> C	0,18	-0,03	21,0	14
	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,27	0,70	-	50
	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	0,01	49	10
Fe05C	$\alpha$ -Fe	0	0	33,0	42
	Fe <sub>3</sub> C	0,18	-0,02	20,8	36
	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,28	0,75	-	18
	$\gamma$ -Fe(C)	-0,10	-	-	4
Fe10C	$\alpha$ -Fe	0	0	33,0	60
	Fe <sub>3</sub> C	0,16	-0,01	20,9	25
	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,26	0,75	-	11
	$\gamma$ -Fe(C)	-0,10	-	-	4
Fe20C	$\alpha$ -Fe	0	0	33,0	36
	Fe <sub>3</sub> C	0,16	-0,01	20,9	46
	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,31	0,69	-	12
	$\gamma$ -Fe(C)	-0,10	-	-	6

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

## MATERIAL SUPLEMENTAR – CAPÍTULO 8

Tabela 8A. Parâmetros hiperfinos determinados para os materiais contendo 1 (A1Fe), 4 (A4Fe) e 8% (A8Fe) de ferro produzidos após pirólise da sacarose a 400, 600 e 800°C.

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ (0,05)	$B_{hf} / \text{T}$ (0,05)	AR / % (1)
A1Fe400	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	-0,04	51,0	4
	[Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ]	0,32	0,04	48,3	18
	{Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	0,56	-0,01	45,8	28
	Fe <sub>3</sub> C	0,14	0,03	20,7	22
	Fe(3+)	0,34	0,95	-	16
	Fe(2+)	1,14	1,78	-	12
A1Fe600	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,04	49,0	22
	[Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ]	0,26	0,04	48,3	11
	{Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	0,56	-0,01	45,8	32
	Fe <sub>3</sub> C	0,14	0,03	20,7	17
	Fe(3+)	0,33	0,83	-	8
	Fe(2+)	1,14	1,82	-	10
A1Fe800	[Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ]	0,30	0,04	48,9	14
	{Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	0,66	-0,01	45,8	20
	Fe	0	0	33	18
	Fe <sub>3</sub> C	0,14	0,03	20,7	22
	Fe(3+)	0,43	0,99	-	21
	Fe(2+)	1,15	1,82	-	5
A4Fe400	[Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ]	0,28	0,04	48,90	11
	{Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	0,50	-0,01	45,0	8
	Fe(3+)	0,27	0,52	-	33
	Fe(2+)	1,15	1,77	-	48
A4Fe600	Fe	0,00	0,00	33,0	43
	Fe(3+)	0,29	0,87	-	29
	Fe(2+)	1,12	1,80	-	28
A4Fe800	Fe	0,00	0,00	33,0	41
	Fe <sub>3</sub> C	0,16	0,03	20,7	43
	Fe(3+)	0,29	0,90	-	16
A8Fe400	[Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ]	0,30	0,04	48,50	22
	{Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	0,50	-0,01	44,5	24
	Fe(3+)	0,30	0,80	-	35
	Fe(2+)	1,15	1,77	-	19
A8Fe600	Fe	0,00	0,00	33,0	22
	Fe(3+)	0,30	0,60	-	53
	Fe(2+)	1,15	1,77	-	25
A8Fe800	Fe	0,00	0,00	33,0	25
	Fe <sub>3</sub> C	0,16	0,03	20,8	54
	Fe(3+)	0,27	0,88	-	21

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

[ ] – sítio tetraédrico; { } – sítio octaédrico.

## **Anexo 2: Produções**

✓ *Artigos e Patentes*

✓ *Trabalhos em Congressos*

---

## ANEXO 2: PRODUÇÕES

### ARTIGOS E PATENTES

#### ✓ *Artigos Publicados*

Tristão, J.C.; Silva, A.A.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Magnetic nanoparticles based on iron coated carbon produced from the reaction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with CH<sub>4</sub>: a Mössbauer Study*. *Hyperfine Interactions*, v. 195, p. 21-25, 2010.

Tristão, J.C.; Ardisson, J.D.; Sansiviero, M.T.C.; Lago, R.M. *Reduction of hematite with ethanol to produce magnetic nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or Fe<sup>0</sup> coated with carbon*. *Hyperfine Interactions*, v. 195, p. 15-19, 2010.

Tristão, J. C., Moura, F. C. C., Sapag, K., Lago, R. M. *Sistema RTP: Uma Técnica Poderosa para o Monitoramento da Formação de Nanotubos de Carbono durante o Processo CVD*. *Química Nova*, v. 33, p. 1379-1383, 2010.

#### ✓ *Artigos Aceitos e Submetidos para Publicação*

Tristão, J.C.; Oliveira, A.A.S.; Ardisson J.D.; Dias, A.; Lago, R.M. *Facile preparation of carbon coated magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles by a combined reduction/CVD process*. *Materials Research Bulletin*, (submitted) 2010.

Mendonça, F.G.; Tristão, J.C.; Rosmaninho, M.G.; Ardisson J.D.; Lago, R.M. *Mössbauer study of carbon coated iron magnetic nanoparticles produced by simultaneous reduction/pyrolysis*. *Hyperfine Interactions*, (submitted) 2010.

Ribeiro, L.; Tristão, J.C.; Rosmaninho, M.G.; Ardisson J.D.; Lago, R.M. *Amphiphilic magnetic composites based on Fe-carbon nanofibers studied by Mössbauer spectroscopy*. *Hyperfine Interactions*, (submitted) 2010.

Oliveira, A.A.S.; Tristão, J.C.; Barcelos F.B.; Ardisson, J.D.; Dias, A.; Lago, R.M. *Production of Nanostructured Magnetic Composites Based on Fe<sup>0</sup> Nuclei Coated with Carbon Nanofibers from Red Mud Waste and Ethanol*, *Applied Catalysis B*, (submitted) 2010.

Oliveira, A.A.S.; Teixeira, I.F.; Ribeiro, L.P.; Tristão J.C.; Dias, A.; Lago, R.M. *Magnetic Amphiphilic Composites Based on Carbon Nanotubes and Nanofibers Grown on an Inorganic Matrix: Effect on the Water-Oil Interfaces*. *Journal of the Braz. Chem. Society*, (in press) 2010.

**✓ Patentes Depositadas**

Tristão, J.C.; Oliveira, A.A.S.; Rosmaninho, M.G.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Processo de obtenção de partículas magnéticas recobertas por carbono*. 2009. 02/10/2009, N° do pedido do depósito 0000220904067740.

Oliveira, A.A.S.; Teixeira, I.F.; Ribeiro, L.P.; Tristão, J.C.; Lago, R.M. *Processo de Conversão do Rejeito Lama Vermelha em Materiais Anfífilicos e suas Aplicações na Formação e Quebra de Emulsões*. 18/10/2010, N° do pedido do depósito 0000221007138828.

**TRABALHOS EM CONGRESSOS****✓ Trabalhos Completos**

Tristão, J.C.; Mendonça, F.G.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Compósitos à Base de Nanopartículas de Ferro/Carbono Obtidos por Processo Combinado de Dispersão Controlada de  $Fe^{3+}$  em Sacarose, Redução e Decomposição Térmica*. XXII Congresso Iberoamericano de Catálise, 2010, Con-con, Chile, 5 a 10 de setembro de 2010.

Tristão, J.C.; Ribeiro, L.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Compósitos Anfífilicos Magnéticos à Base de Nanofibras de Carbono Suportadas em CaO*. XXII Congresso Iberoamericano de Catálise, 2010, Con-con, Chile, 5 a 10 de setembro de 2010.

Oliveira, A.A.S.; Teixeira, I.F.; Ribeiro, L.P.; Tristão, J.C.; Lago, R.M. *Nanocompósitos Magnéticos Anfífilicos Obtidos a Partir do Crescimento de Nanofibras de Carbono em Lama Vermelha*. XXII Congresso Iberoamericano de Catálise, 2010, Con-con, Chile, 5 a 10 de setembro de 2010.

Nassor, E.C.O.; Tristão, J.C.; Oliveira, K.C.B.; Lago, R.M.; Santos, E.N.dos; Araújo, M.H. *Pd/C recoberto com líquido iônico: influência na seletividade para a hidrogenação do trans-cinamaldeído a hidrocinaldeído*. XXII Congresso Iberoamericano de Catálise, 2010, Con-con, Chile, 5 a 10 de setembro de 2010.

Tristão, J.C.; Silva, A.A.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Preparação de nanopartículas magnéticas recobertas por carbono ( $C@Fe_3O_4$ ) a partir da reação de  $Fe_2O_3$  e  $CH_4$* . 15° Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat 2009), 5° Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios, Rio de Janeiro, 13 a 17 de setembro de 2009.

Tristão, J.C.; Tolentino, M.V.C.; Mendonça, R.; Albuquerque, A.S.; Ardisson, J.D.; Macedo, W.A.A.; Lago, R.M. *Reação de ferritas nanoestruturadas  $CoFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$  e  $NiFe_2O_4$  com etanol para a produção de suportes magnéticos à base de núcleos metálicos recobertos por carbono*. 15º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat 2009), 5º Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios, Rio de Janeiro, 13 a 17 de setembro de 2009.

Tristão, J.C.; Silva, A.A.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Produção de partículas magnéticas à base de  $Fe^0$  recoberto por carbono pelo processo CVD com etanol e Lama Vermelha*. 15º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat 2009), 5º Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios, Rio de Janeiro, 13 a 17 de setembro de 2009.

Nassor, E.C.O.; Tristão, J.C.; Silva, J.A.D.; Ardisson, J.D.; Sansiviero, M.T.C.; Santos, E.N.; Araújo, M.H.; Lago, R.M. *Catalisadores Baseados em Pd Disperso em Líquido Iônico Suportado em Partículas Magnéticas*. 15º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat 2009), 5º Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios, Rio de Janeiro, 13 a 17 de setembro de 2009.

Tristão, J.C.; Moura, F.C.C.; Sapag, K.; Lago, R.M. *Uso de um Sistema RTP para o Monitoramento da Formação de Nanotubos de Carbono através do Processo CVD/ $CH_4$  com Precursores de Catalisadores do tipo Perovskitas*. XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis (SICAT 2008), Benalmádena-Costa, Málaga, Espanha, 22 a 27 de junho de 2008.

### ✓ **Resumos**

Tristão, J.C.; Mendonça, F.G.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Mössbauer study of carbon coated iron magnetic nanoparticles produced by simultaneous reduction/pyrolysis*. XII Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2010), Lima, Peru, 7 a 12 de novembro de 2010.

Tristão, J.C.; Ribeiro, L.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Amphiphilic magnetic composites based on carbon nanofibers studied by Mössbauer spectroscopy*. XII Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2010), Lima, Peru, 7 a 12 de novembro de 2010.

Oliveira, A.A.S.; Teixeira, I.F.; Ribeiro, L.P.; Tristão, J.C.; Dias, A.; Lago, R.M. *Effect on the Water-Oil Interfaces of Magnetic Amphiphilic Composites Based on Carbon Nanotubes and Nanofibers Grown on Red Mud*. IX Brazilian MRS Meeting (SBPMat 2010), Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil, 24 a 28 de Outubro de 2010 (apresentação oral).

Nassor, E.C.O.; Tristão, J.C.; Oliveira, H.S.; Lago, R.M.; Dos Santos, E.N.; Araújo, M.H. *Pd Catalysts In Ionic Liquid Phases Supported On Magnetic Particles*. IX Brazilian MRS Meeting (SBPMat 2010), Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil, 24 a 28 de Outubro de 2010.

Tristão, J.C.; Mendonça, F.G.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Uso de nanomateriais magnéticos a base de ferro obtidos a partir da decomposição da sacarose em reações do tipo Fenton*. XXIV Encontro Regional SBQ/MG, Viçosa, Minas Gerais, 30 de outubro a 1 de novembro de 2010 (apresentação oral).

Tristão, J.C.; Mendonça, F.G.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Preparação e Caracterização de Nanomateriais Magnéticos a base de Ferro Recoberto por Carbono a partir da Pirólise da Sacarose*. 33ª Reunião Anual da SBQ, Águas de Lindóia, São Paulo, 28 a 31 de maio de 2010.

Tristão, J.C.; Ribeiro, L.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Preparação e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas a base de Ferro Recobertas com Carbono Dispersas no Suporte CaO*. 33ª Reunião Anual da SBQ, Águas de Lindóia, São Paulo, 28 a 31 de maio de 2010.

Oliveira, A.A.S.; Teixeira, I.F.; Ribeiro, L.P.; Tristão, J.C.; Lago, R.M. *Nanocompósitos Magnéticos Anfífilicos Obtidos a Partir do Crescimento de Nanofibras de Carbono em Lama Vermelha*. 33ª Reunião Anual da SBQ, Águas de Lindóia, São Paulo, 28 a 31 de maio de 2010 (apresentação oral).

Nassor, E. C. O. ; Tristão, J. C. ; Moura, F. C. C. ; Lago, R. M. ; Santos, E. N. dos ; Araújo, M. H. *Pd catalysts in ionic liquid phases supported on magnetic particles*. XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry II Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis, RJ.

Tristão, J.C.; Silva, A.A.; Lago, R.M. *Carbon Coated Nanometric Magnetic Particles: Application as Adsorbent and Catalyst Support*. XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC 2008) and I Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry (I LABIC), Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 31 de agosto a 4 de setembro de 2008.

Tristão, J.C.; Moura, F.C.C.; Rosmaninho, M.G.; Sapag, K.; Lago, R.M. *Monitoramento da Formação de Nanotubos de Carbono através de um Sistema RTP*. XXII Encontro Regional SBQ/MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, 6 a 9 de novembro de 2008.

Tristão, J.C.; Silva, A.A.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Propriedades Adsorventes de Nanopartículas Magnéticas formadas pela Reação de Hematita e Metano*. XXII Encontro Regional SBQ/MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, 6 a 9 de novembro de 2008.

Tristão, J.C.; Silva, A.A.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Reação a Temperatura Programada (ReTP) da Lama Vermelha com Etanol*. XXII Encontro Regional SBQ/MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, 6 a 9 de novembro de 2008.

Tristão, J.C.; Silva, A.A.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Magnetic nanoparticles based on iron coated carbon produced from the reaction of  $Fe_2O_3$  with  $CH_4$ : a Mössbauer Study*. XI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2008), La Plata, Argentina, 9 a 14 de novembro de 2008.

Tristão, J.C.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M. *Reduction of hematite with ethanol to produce magnetic nanoparticles of  $Fe_3O_4$  or  $Fe^0$  coated with carbon*. XI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2008), La Plata, Argentina, 9 a 14 de novembro de 2008.