

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Demétrio Abreu Sena Costa

**Nanopartículas de cobalto e monolitos cerâmicos recobertos
com carbono utilizados para remediação ambiental**

Belo Horizonte

Julho de 2013

UFMG/ICEx/DQ 970^a

D 532^a

Demétrio Abreu Sena Costa

**Nanopartículas de cobalto e monolitos cerâmicos recobertos
com carbono utilizados para remediação ambiental**

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

Belo Horizonte

Julho de 2013

C837n Costa, Demétrio Abreu Sena
2013 Nanopartículas de cobalto e monolitos cerâmicos
D recobertos com carbono utilizados para remediação
ambiental [manuscrito] / Demétrio Abreu Sena Costa.
2013.

91 f. : il.

Orientadora: Flávia Cristina Camilo Moura.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Nanopartículas -
Teses 3. Cobalto - Teses 4. Química ambiental - Teses
5. Nanotubos de carbono - Teses I. Moura, Flávia
Cristina Camilo, Orientadora II. Título.

CDU 043



**"Nanopartículas de Cobalto e Monolitos Cerâmicos Recobertos com Carbono
Utilizados para Remediação Ambiental"**

Demétrio Abreu Sena Costa

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Flávia Cristina Camilo Moura - Orientadora
UFMG

Prof. Geraldo Magela de Lima
UFMG

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG

Belo Horizonte, 17 de julho de 2013.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é, primeiramente, fruto do esforço e inspiração de inúmeras pessoas das quais tive o imenso prazer, satisfação e orgulho de ter convivido desde minha infância até os dias nos quais me encontro finalizando a redação desse trabalho. Por isso, gostaria de transparecer neste momento meus mais simbólicos e verdadeiros agradecimentos a todas essas pessoas, meus entes queridos, familiares ou não, que colaboraram de alguma forma para que esse momento se tornasse possível.

À minha mãe por minha vida e por toda a luta e esforço na minha criação.

Em memória ao meu pai e ao meu avô Fiuta pelo exemplo incontestável a ser seguido.

À minha irmã Pollyanna pela companhia fraterna durante a infância e pelos meus três sobrinhos (Thadeu, Lívia e Laura) por toda a alegria.

Às minhas avós e minha Tia Maria por toda a proteção.

Ao Soneca pela certeza de ter um amigo nos momentos de luta e dificuldades, e também alegrias, claro.

Gostaria de realizar um agradecimento especial à minha amiga, companheira e esposa Aline. Muito obrigado por você ter entrado em minha vida. Esse trabalho é dedicado especialmente a você.

Agradeço muito aos inúmeros colegas e parceiros por toda a instrução, apoio, auxílio na parte técnica e análises realizadas que contribuíram e possibilitaram o desenvolvimento e construção dessa dissertação, sem as quais talvez não teria sido possível a realização da mesma, dentre elas destaco Marcelo Rosmaninho, Paula, Renata, Alice, Patrícia, minha amiga Aline,

Jamerson, Fernandinha, Ivo, Igor, Leandro, Izadora, Kim, Camila, Angélica, Taís, Thaís, Otávio, Thânia, Ana Paula, Eudes, Evelisy, Luciana Parrera, Fabrício, Jerfim, Angel, aos colegas da Argentina, Rochel, Luís, Mary, a todos os colegas do Grupo de Tecnologia Ambiental. Enfim, são muitas pessoas, e não necessariamente apenas as que foram lembradas.

Ao José Domingos pelas análises de DRX.

Ao Luís pelas análises e medidas de magnetização.

Ao Prof. Karim por ter me recebido em seu grupo em San Luis e feito tantos assados tan ricos.

Agradecimento especial também à minha Orientadora, a Prof^a. Dra. Flávia Moura pela oportunidade, empenho, paciência e por ter aberto as portas para esse período de grande aprendizado que foi o mestrado.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de microscopias obtidas.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Departamento de Química da UFMG pela infraestrutura e pelo curso de mestrado ofertado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema do sistema CCVD para a geração de carbono.

Figura 1.2. Possíveis mecanismos de crescimento dos CNT's.

Figura 1.3. Nanotubos de carbono de parede simples (A) e paredes múltiplas (B).

Figura 1.4. Estrutura da molécula do Azul de Metileno, $C_{16}H_{18}ClN_3S$.

Figura 1.5. Estrutura da molécula quinolina, C_9H_7N .

Figura 3.1. Padrões de difração de raios-X para o Co_3O_4 e os materiais Co/C obtidos em diferentes temperaturas.

Figura 3.2. Curvas TG, (a), e DTA, (b), obtidas para o Co_3O_4 e os materiais Co/C's obtidos em diferentes temperaturas, em ar.

Figura 3.3. Perfil de TPR obtidas para o Co_3O_4 e para os materiais Co/C obtidos em diferentes temperaturas.

Figura 3.4. Imagens obtidas por MEV do Co_3O_4 e os materiais Co/C.

Figura 3.5. Espectro de EDS para o Co_3O_4 e Co/C.

Figura 3.6. Imagens obtidas por MET do Co_3O_4 e os materiais Co/C.

Figura 3.7. Espectros Raman obtidos para o Co_3O_4 e os materiais Co/C obtidos em diferentes temperaturas.

Figura 3.8. Medidas de magnetização para os Co/C's e Co_3O_4 , em detalhe.

Figura 3.9. (a) Curvas de adsorção do AM para os materiais Co/C, e (b) Isoterma de adsorção para o Co/C700.

Figura 3.10. Separação das nanopartículas magnéticas Co/C pela ação de um ímã.

Figura 4.1. Padrões de difração de raios-X para o Co/C e toda a série de Co/C impregnada com diferentes metais Co, Fe, Pd.

Figura 4.2. Curvas TG obtidas para o Co/C e toda a série Co/C-Co,Fe,Pd, em ar.

Figura 4.3. Espectros Raman para o Co/C e toda a série Co,Fe,Pd(Co/C).

Figura 4.4. Curvas de TPR obtidas para o Co/C, Co/C-Co e Co/C-Fe.

Figura 4.5. Imagens e espectro EDS obtidos por MET para Co/C.

Figura 4.6. Imagens e espectro EDS obtidos por MET para Co/C-Pd.

Figura 4.7. Imagens e espectro EDS obtidos por MET para Co/C-Co.

Figura 4.8. Imagens e espectro EDS obtidos por MET para Co/C-Fe.

Figura 4.9. Rota para hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno, COD.

Figura 4.10. Hidrogenação de 1,5-COD em metanol, a 80°C, catalisada por Co/C-Pd.

Figura 4.11. Hidrogenação de 1,5-COD em tolueno, a 80°C, catalisada por Co/C-Pd.

Figura 4.12. Remoção da quinolina por Co/C-Co e Co/C-Fe.

Figura 4.13. Remoção de AM por Co/C-Co e Co/C-Fe após 24 h de adsorção e 1 h de oxidação.

Figura 4.14. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo positivo para monitoramento das reações de oxidação do AM com emprego do catalisador Co/C-Co pelo processo Fenton.

Figura 4.15. Esquema de fragmentação do AM com formação de possíveis intermediários através das reações de oxidação com o emprego do Co/C-Co.

Figura 5.1. Imagens dos monolitos: (A) monolito virgem; (B) monolito após impregnação de Co, sem calcinação; (C) monolito impregnado com Co após calcinação a 650°C, MonoCo; (D) monólito com Co após processo CCVD com etanol, MonoCoC.

Figura 5.2. Monolitos de cordierita: (A) Monolito virgem; (B) Monolito com ferro após calcinação, MonoFe; e (C) monolito com ferro após calcinação e submetido ao processo CCVD de etanol, MonoFeC.

Figura 5.3. Padrões de difração de raios X para MonoCo e MonoFe.

Figura 5.4. Curvas TG obtidas para MonoCoC e MonoFeC, em ar.

Figura 5.5. Espectro Raman obtidos para o MonoCoC e o MonoFeC.

Figura 5.6. Imagens obtidas por MEV para o monolito puro e MonoCoC e MonoFeC.

Figura 5.7. Imagens obtidas por MET para MonoCoC.

Figura 5.8. Imagens obtidas por MET e espectros EDS para o MonoFeC.

Figura 5.9. Remoção da quinolina por MonoCo e MonoFe.

Figura 5.10. Remoção de azul de metileno (50 ppm) por MonoCo e MonoFe.

Figura 5.11. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo positivo para monitoramento das reação de oxidação do AM com emprego do catalisador MonoCo pelo processo Fenton.

Figura 5.12. Esquema de fragmentação do AM com formação de possíveis intermediários através das reações de oxidação com o emprego do MonoCo e MonoFe.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Área específica BET e percentual de carbono, determinado por TG, em massa para o Co_3O_4 e os Co/C's.

Tabela 1.2. Magnetização de saturação, magnetização remanescente, quadratura, susceptibilidade diferencial e coercividade para Co_3O_4 e os materiais Co/C's obtidos em diferentes temperaturas.

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

CCVD – Processo catalítico de deposição química de vapor de carbono

CNT – Nanotubos de carbono

AM – Azul de metileno

Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente

HDT – Processo de hidrotreatamento

HDS – Hidrodesulfurização

HDN – Hidrodenitrogenação

ODN – Desnitrogenação oxidativa

DRX – Difração de raios-X

TPR – Redução a temperatura programada

MEV – Microscopia eletrônica de transmissão

MET – Microscopia eletrônica de varredura

BET - Brunauer-Emmett-Teller

TG – Análise termogravimétrica

DTA- Análise térmica diferencial

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

ppm – parte por milhão (mg L^{-1})

SUMÁRIO

Resumo	14
Abstract.....	15
Capítulo I - Introdução	16
1.1.Materiais recobertos por carbono	16
1.2.Materiais Carbonáceos	17
1.3.Nanopartículas Magnéticas.....	21
1.4.Remediação ambiental.....	21
1.5.Reação Fenton.....	24
1.6.Referências bibliográficas.....	25
Capítulo II - Objetivos.....	28
Capítulo III – Nanopartículas magnéticas de cobalto recobertas com carbono.....	29
3.1. Resumo.....	29
3.2.Parte experimental.....	29
3.2.1.Preparação das amostras.....	29
3.2.2.Caracterização dos materiais.....	30
3.2.3.Estudos de adsorção.....	31
3.3.Resultados e discussão.....	32
3.3.1.Caracterização dos materiais.....	32

3.3.2. Estudos de adsorção.....	43
3.4. Conclusão.....	46
3.5. Referências bibliográficas.....	48
Capítulo IV – Nanopartículas magnéticas de cobalto recobertas com carbono impregnadas com metais.	49
4.1. Resumo.....	49
4.2. Parte experimental.....	49
4.2.1. Preparação e caracterização dos materiais.....	47
4.2.2. Reações de hidrogenação do 1,5-Ciclooctadieno (COD).....	51
4.2.3. Reações tipo Fenton.....	52
4.3. Resultados e discussão.....	53
4.3.1. Caracterização dos materiais.....	53
4.3.2. Testes catalíticos.....	64
4.3.2.1. Hidrogenação do 1,5-COD.....	64
4.3.2.2. Oxidação Quinolina.....	66
4.4. Conclusão.....	70
4.5. Referências bibliográficas.....	71
Capítulo V – Monolitos cerâmicos recobertos com carbono	72
5.1. Resumo.....	72

5.2.Experimental.....	73
5.2.1.Preparação e caracterização dos materiais.....	71
5.2.2.Reações tipo Fenton.....	74
5.3.Resultados e discussão.....	75
5.3.1.Preparação e caracterização dos materiais.....	75
5.3.2.Catálise em sistema heterogêneo.....	85
5.4.Conclusão.....	89
5.5.Referências bibliográficas.....	90
Capítulo VI – Conclusão geral	89

RESUMO

Nanopartículas de cobalto e monolitos cerâmicos de cordierita foram recobertos com carbono através do processo catalítico de deposição química de vapor de carbono (CCVD) e utilizados para remoção de contaminantes através do processo de adsorção/oxidação. As nanopartículas de cobalto ao serem submetidas à CCVD adquirem comportamento magnético e filamentos de carbono, como nanotubos. Essas novas características as permite atuar tanto como potenciais adsorventes como suportes magnéticos para impregnação de metais em sua superfície, possibilitando a realização de reações de catálise em meio heterogêneo em processos de hidrogenação, pela impregnação de paládio, e oxidação, através da impregnação de cobalto e ferro. O comportamento magnético, bem como o teor e qualidade de carbono, além da área específica das nanopartículas recobertas produzidas em três temperaturas diferentes, e.g. 700, 800 e 900 °C, foram investigados,. Os monolitos cerâmicos foram impregnados com sais de cobalto e ferro, tratados termicamente, e submetidos à CCVD, sendo recobertos parcialmente por carbono como os filamentos. O percentual e qualidade do carbono gerado também foram investigados. Os monolitos cerâmicos recobertos por carbono e também aqueles com apenas os metais impregnados em sua superfície foram testados como catalisadores para reações de oxidação de contaminantes.

ABSTRACT

Nanoparticles of cobalt and ceramic monoliths were recovered by carbon through the catalytic carbon chemical vapor deposition (CCVD), and they were utilized for the removal of organic contaminants by adsorption/oxidation process. The cobalt nanoparticles get a magnetic behavior when submitted to a CCVD process, and they produce carbon filaments like nanotubes as carbon products. Those new characteristics allow them to work both as potential adsorbents and magnetic supports for metal impregnation on its surface. It makes them useful for heterogeneous catalysis in hydrogenation reactions, by the palladium impregnation, and in oxidation reactions, by the impregnation of cobalt or iron. The magnetic properties, the specific area besides the quality and the amount of obtained carbon produced under three different temperatures, e.g. 700, 800 and 900 °C, were investigated. The ceramic monoliths were impregnated with salts of cobalt and iron, further they were thermally treated for finally be submitted to a CCVD process, what partially covered them with carbon by the production of filaments. The quality and the amount of carbon obtained were studied. The ceramic monoliths recovered by carbon and the ceramic monolith just impregnated with metals were both tested as catalysts in oxidation reactions.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1. Materiais Recobertos por Carbono

Nas últimas duas décadas o desenvolvimento de nanoestruturas de carbono com diferentes morfologias como tubos, filamentos e esferas tem sido vastamente estudado. Esse interesse é explicado principalmente pelo potencial de aplicação desses materiais em diferentes ramos como a biomedicina, construção de polímeros, catálise, eletrônica, remediação ambiental, entre outras [1-7]. A rota sintética empregada para a produção dessas formas de carbono frequentemente envolve o uso de metais ou semimetais que atuam como indutores para a precipitação e construção dessas estruturas carbonáceas. As propriedades físico-químicas do catalisador como sua natureza química, tamanho de partículas, interações com o metal ou suporte têm forte influência na estrutura e na morfologia do tipo de carbono formado. Por exemplo, ferritas de cobalto, CoFe_2O_4 , suportadas em alumina geram nanotubos de carbono de paredes múltiplas como produto principal, enquanto em estado mássico mássico e em experimentos a baixas temperaturas produzem exclusivamente grafite [8].

Na literatura encontram-se descritos vários tipos de materiais empregados como catalisadores, suportados ou não, no recobrimento por carbono. Há desde materiais a base de ferro e ou cobalto, que são os mais comumente encontrados [9-10], monolitos cerâmicos [11], peroviskitas ($\text{LaFe}_x\text{Mo}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$) [12], a nanopartículas de níquel e carbeto de molibdênio [13]. Recentemente, materiais de origem natural como crisotila e vermiculita [14-16] foram recobertas com carbono e empregadas como suporte magnético para impregnação de catalisadores, e aplicados também como adsorventes de contaminantes emergentes e na remediação ambiental proveniente de derramamento de óleos e diesel em leitos aquíferos, inclusive em sistemas anfifílicos, rejeitos da mineração, por exemplo a Lama Vermelha, composta principalmente por

ferro também foi recoberta por carbono e utilizada como suporte magnético de catalisadores e como adsorvente de corantes orgânicos [4]. Esses materiais recobertos costumam possuir propriedades magnéticas que o tornam interessantes adsorvente e suportes para impregnação de catalisadores, devido à facilidade de remoção e realocação dentro do sistema reacional.

É comum ocorrer a formação de mais de um tipo material carbonáceo ao realizar o recobrimento por carbono. Podendo ser formados estruturas de carbono amorfo, na qual os átomos de carbono encontram-se totalmente desorganizados, grafite que é carbono estruturado em planos de grafeno que é composto por anéis aromáticos, nanofibras que seria o empacotamento desses planos de grafeno em forma cilíndrica, além dos nanotubos carbono organizados em forma de tubos ocos com paredes de grafeno.

1.2. Materiais Carbonáceos

As diferentes estruturas de carbono como os nanotubos, nanoesferas, carbono amorfo, grafite, nanocebolos “*onion-like*”, dentre outras, têm recebido muita atenção desde sua descoberta pela comunidade científica [17].

Desde sua descoberta em 1991 por Iijima [18], nanotubos de carbono (CNT's) têm sido foco de inúmeros estudos devido às suas propriedades singulares, como: grande potencial eletrônico, químico, físico e mecânico, justificando o grande interesse recebido [19-23]. Foram desenvolvidas muitas técnicas para a produção dos CNT's no intuito de se alcançar um método barato e de fácil produção capaz de produzir CNT's com boa qualidade.

Como exemplos dessas técnicas, podem ser citadas as seguintes: deposição química de vapor através de pirólise [13], descarga pulsada de plasma [17], descarga elétrica [24], deposição térmica de vapor químico [25] e o processo catalítico de deposição química de vapor de carbono (CCVD). Estudos recentes mostram que a CCVD está entre os mais promissores métodos de produção de nanofibras e nanotubos de carbono, pois, comparado com os outros métodos, a CCVD consegue ser um método simples, barato e de fácil implantação e manuseio, e além disso produz consideráveis quantidades de CNT's com alta pureza, grandes rendimentos e ordenamento controlado [26-28]. Diferentes fontes de carbono, como CH_4 , C_2H_4 , CO e outras moléculas têm sido investigadas na síntese CCVD [12]. Nesse cenário, o etanol surge como uma alternativa bem atraente para a produção de nanoestruturas de carbono através da CCVD, por ser um reagente de fácil manuseio e operação, proveniente de fonte renovável e de baixo custo, além da alta eficiência para produção de filamentos de carbono [29].

No esquema de síntese CCVD, Figura 1, um fluxo de nitrogênio, $\text{N}_{2(g)}$, é imerso dentro de um recipiente contendo etanol. Esse gás promove o arraste de moléculas de etanol até a entrada do tubo de quartzo, onde se encontra a amostra de catalisador, localizado dentro de um forno.

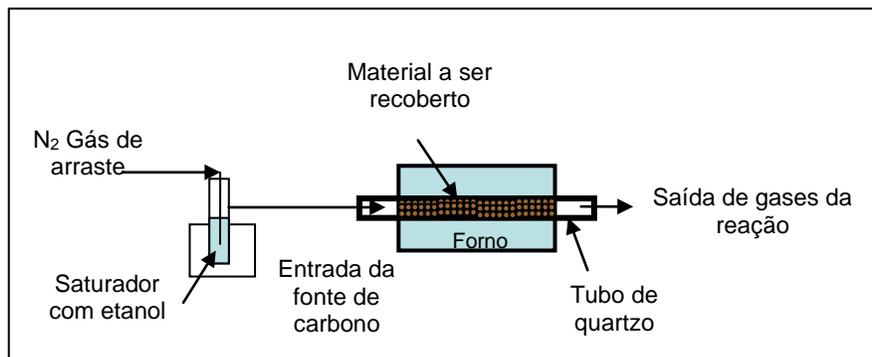


Figura 1. Esquema do sistema CCVD para a geração de carbono.

O mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono ainda permanece como uma questão em aberto [30]. As particularidades de cada mecanismo dependem do método utilizado para o crescimento dos CNT's. O mecanismo geral aceito para o crescimento dos CNT's através do processo CCVD envolve a adsorção e decomposição de vapor de estruturas de hidrocarbonetos na superfície do metal, seguida da dissolução e difusão dos átomos de carbono adsorvidos através do catalisador, finalizando pela formação do arranjo dos planos de grafite [30-31].

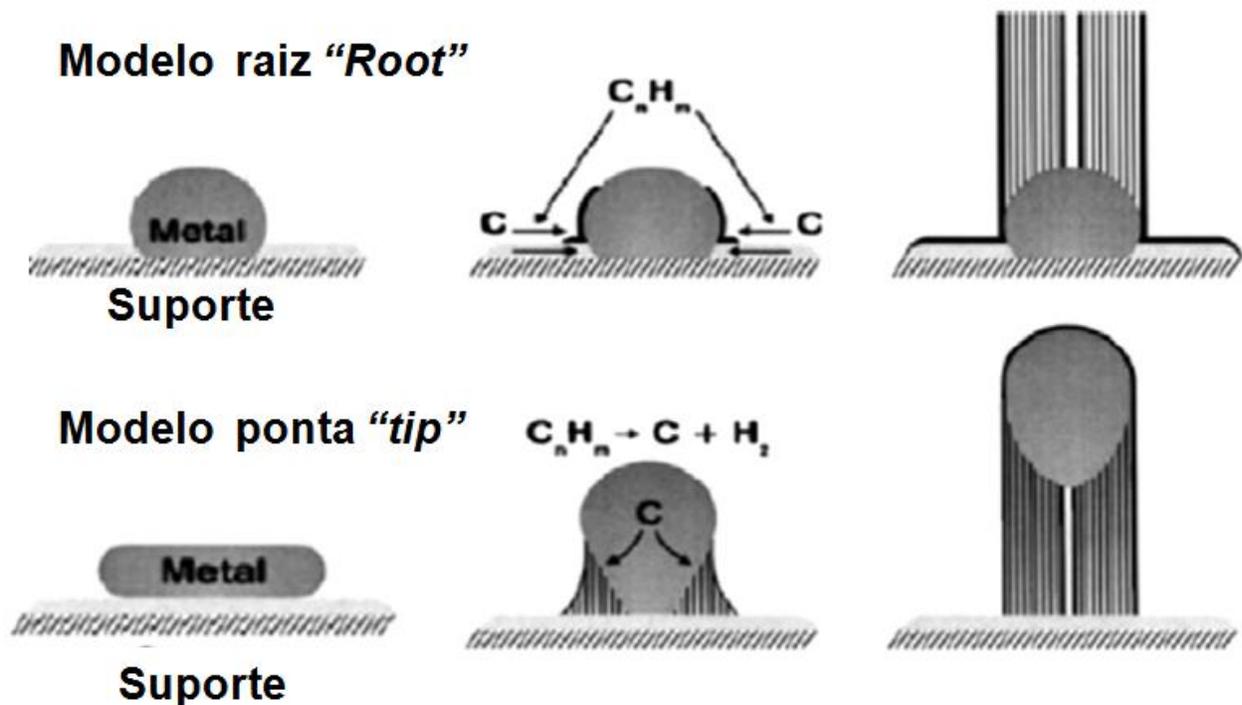


Figura 2. Possíveis mecanismos de crescimento dos CNT's.
 Fonte: [31] Aqel A., 2012, p.1-23.

Quando os catalisadores encontram-se suportados em alguma matriz a geração dos filamentos de carbono pode evoluir sob dois mecanismos diferentes, Figura 2, de acordo com a forma de penetração dos átomos de carbono na superfície do metal. No modelo raiz, também denominado como "root" ou extrusão, os átomos de carbono entram pela lateral do metal e são

projetados para cima, ou seja, para o lado da superfície do metal oposta a do contato com o suporte, sem que o metal se desprenda desse suporte. Já no modelo ponta “*tip*”, os átomos de carbono entram no metal pelo seu topo, saem pelo seu lado inferior, o qual se encontra em contato com o suporte, ocasionando a projeção e elevação na nanopartícula do metal do plano do suporte. Dependendo do tamanho da nanopartícula do metal, esses nanotubos podem ser compostos de parede simples, Figura 3A, ou paredes múltiplas, Figura 3B, [31].

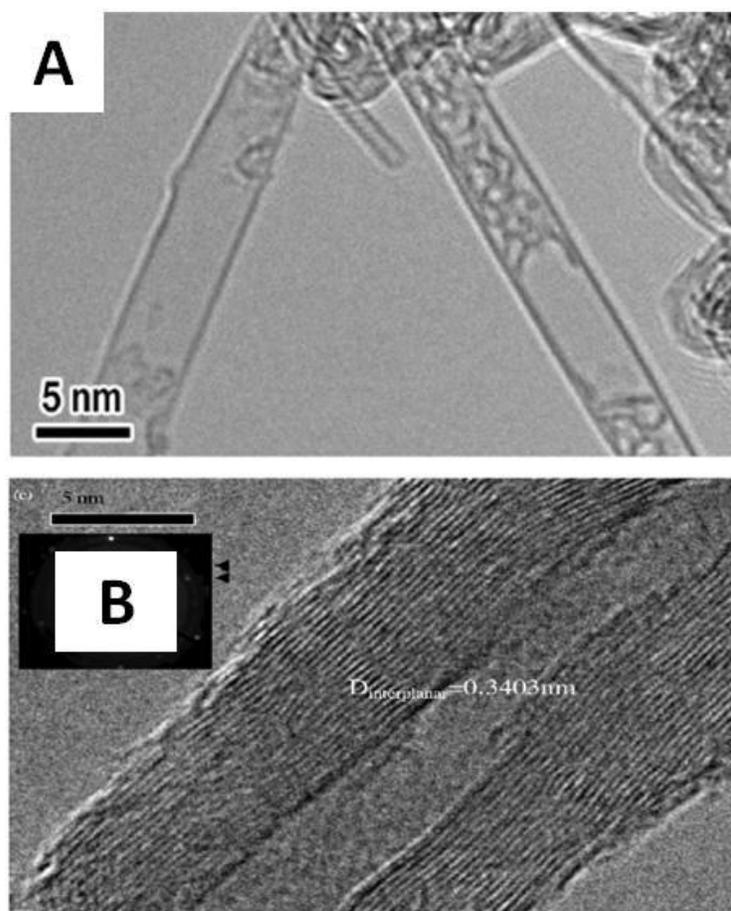


Figura 3. Nanotubos de carbono de parede simples (A) e paredes múltiplas (B).
Fonte: [32] Kobayashi K., 2011, p. 5173-9.; [33] He C., 2006, p. 109-15.

1.3. Nanopartículas Magnéticas

Nanopartículas magnéticas com núcleo metálico e recobertas por carbono têm atraído recentemente muita atenção no campo dos nanomateriais [8, 10, 13, 17, 24-25, 34-36], uma vez que a estrutura de carbono previne a oxidação e aglomeração das nanopartículas, além de promover a estabilização de suas propriedades magnéticas [9]. Além disso, a superfície hidrofóbica de carbono pode ser quimicamente funcionalizada e com isso, novas aplicações se tornam possíveis [37-46]. Algumas das aplicações tecnológicas e ambientais situam-se na área de catálise [4-5], biomedicina [6] e remediação ambiental [7].

O recobrimento de núcleos metálicos por carbono pode formar, dentre outras estruturas, conchas gráficas, nanofibras, nanotubos bem como carbono amorfo [3, 17, 35, 47-48]. Neste trabalho foi utilizado o processo CCVD para produção de nanopartículas magnéticas com núcleo de cobalto recobertas por filamentos de carbono.

1.4. Remediação Ambiental

Problemas ambientais relacionados à poluição do solo, ar e água vêm aumentando significativamente com a industrialização, a falta de tratamento e a destinação inadequada dos diversos resíduos, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos. Muitas vezes o impacto ambiental somente é verificado quando já ocorre prejuízo sobre a saúde da população.

Uma classe preocupante de contaminantes são os corantes. Eles estão presentes nos efluentes aquosos de diversos tipos de indústrias, como têxtil, de cosméticos e tintas. Um dos corantes mais usados em todo o mundo é o azul de metileno (AM), Figura 4, um composto

catiônico de coloração azul. A inalação de AM pode acarretar distúrbios na frequência cardíaca, náuseas e enjôo [49]. Além disso, a contaminação de lagos e rios pelo AM pode comprometer seu equilíbrio biológico e alterar danosamente os ecossistemas vizinhos [50].

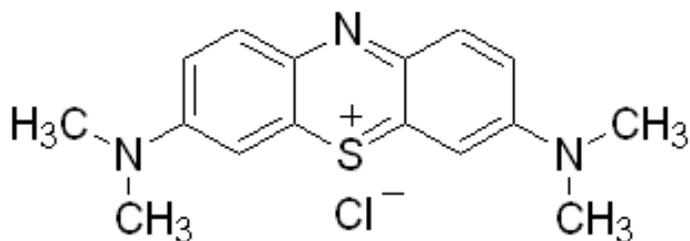


Figura 4. Estrutura da molécula do Azul de Metileno, $C_{16}H_{18}ClN_3S$.

Outra classe de contaminantes de extremo interesse é a das moléculas orgânicas nitrogenadas provenientes de combustíveis a base de petróleo, fonte de energia fundamental na contemporaneidade. Estas moléculas se encontram predominantemente como compostos heterocíclicos aromáticos, na forma neutra como pirróis e na forma básica como piridina e quinolina, Figura 5, [51-52]. Em função da larga utilização da gasolina e do diesel e das restrições dos limites de nitrogênio contidos nesses combustíveis [53] a desnitrogenação tem recebido atenção especial nos últimos anos.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) número 403/2008 estabelece, para veículos que utilizam o diesel, um valor máximo de emissão de compostos NO_x igual a 2,0 g/kWh, o que equivale a 25 ppm de NH_3 . Essa resolução entrou em vigor no ano de 2012, e ao que tudo indica esses valores sofrerão outras reduções futuramente.

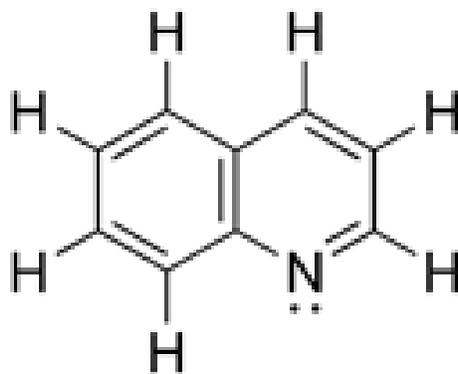


Figura 5. Estrutura da molécula quinolina, C₉H₇N.

Os contaminantes nitrogenados podem provocar a inutilização dos catalisadores do processo de Hidrotratamento (HDT) pelo seu envenenamento, reduzindo, por isso, o rendimento no processo de tratamento do petróleo. O HDT é um processo de hidrogenação catalítica, que agrega valor ao petróleo cru através da retirada de heteroátomos contaminantes e metais, por exemplo, HDS e HDN para retirada de S e N, respectivamente [54].

Além disso, a presença desses compostos é indesejada nos derivados de petróleo por produzirem poluentes ambientais (NO_x) durante a combustão, e ao longo do tempo influenciarem a estabilidade dos combustíveis, sendo ainda poluentes atmosféricos [55], supostos agentes carcinogênicos [56] e precursores da chuva ácida [57].

Como alternativa aos processos de descontaminação por hidrodessnitrogenação do petróleo, vigentes até os anos de 1990, foi proposto o processo de desnitração oxidativa (ODN) [53]. O processo geralmente consiste em duas etapas: a oxidação dos compostos orgânicos, seguida da remoção de produtos oxidados contendo e nitrogênio dos combustíveis tratados.

1.5. Reação Fenton

Uma das formas de se degradar compostos orgânicos considerados contaminantes ambientais é através da reação Fenton, que é um Processo Oxidativo Avançado no qual o peróxido de hidrogênio - H_2O_2 reage com a espécie metálica M^{2+} , produzindo o radical hidroxila, OH^\bullet , espécie extremamente reativa, e o íon M^{3+} , Equação 1. Em seguida, o radical hidroxila reage com o composto orgânico, abstraindo um átomo de hidrogênio, Equação 2, 3 e 4 formando um radical orgânico R^\bullet . Esses radicais orgânicos podem tanto reagir com outro H_2O_2 e formar mais grupos OH^\bullet , dando sequência à etapa de propagação da reação, ou reagir com o íon M^{3+} para formar M^{2+} , regenerando o catalisador, Equação 5 [56]. As equações abaixo exemplificam melhor as etapas do processo Fenton.

- Etapa Inicial:



- Etapas de Propagação da Reação:



- Etapas de Regeneração do Catalisador:



1.6. Referências Bibliográficas

- [1] J.H.J. Scott, A.S. Majetich, *Phys. Rev. B*, 52 (1995) 12564-71.
- [2] P.C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, et. al., *Compos. Part. A-Appl. S.*, 41 (2010) 1345-67.
- [3] I.H. Chen, C.C. Wang, C.Y. Chen, *Carbon*, 48 (2010) 604-611.
- [4] A.A.S. Oliveira, J.C. Tristão, J.D. Ardisson, et. al., *Appl. Catal. B-Environ.*, 105 (2011) 163–170.
- [5] W. Liu, W. Zhong, Y.W. Du, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2008) 2781–2792.
- [6] D.E. Sosnovik, M. Nahrendorf, R. Weissleder, *Basic Res. Cardiol.*, 103 (2008) 122–130.
- [7] M. Gonçalves, L.C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, *Quim. Nova*, 31 (2008) 518–522.
- [8] M. Corrias, Y. Kihn, P. Kalck, et. al., *Carbon*, 43 (2005) 2817-2833.
- [9] E.P. Sajitha, V. Prasad, S.V. Subramanyam, et. al., *Carbon*, 42 (2004) 2815-2820.
- [10] E. Terrado, M. Redrado, E. Munoz, et. al., *Mat. Sci. Eng. C-Bio. S.*, 26 (2006) 1185-1188.
- [11] T. Vergunst, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon*, 40 (2002) 1891-1902.
- [12] F.C.C. Moura, J.C. Tristão, R.M. Lago, et. al., *Catal. Today*, 133 (2008) 846-854.
- [13] R.V. Mambriani, T.L. Fonseca, A. Dias, L.C.A. Oliveira, et. al., *J. Hazard. Mater.*, 241-242 (2012) 73-81.
- [14] A.P. Teixeira, A.D. Purceno, A.S. Barros, et. al., *Catal. Today*, 190 (2012) 133-143.
- [15] A.P. Teixeira, A.D. Purceno, C.C. de Paula, et. al., *J. Hazard. Mater.*, 248-248 (2013) 295-302.
- [16] F.C.C. Moura, R.M. Lago, *Appl. Catal. B-Environ.*, 90, (2009) 436-440.
- [17] S.P. Somani, P.R. Somani, M. Noda, et. al., *Diam. Relat. Mater.*, 17 (2008) 576-580
- [18] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56.
- [19] H.J. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, et. al., *Nature*, 384 (1996) 147.
- [20] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, *Nature*, 393 (1998) 49.
- [21] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 2868.
- [22] P. Chen, X. Wu, J. Lin, et. al., *Science*, (1999) 285.
- [23] Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, et. al., *Nature*, 389 (1997) 554.
- [24] R. Sergiienko, E. Shibata, A. Zentaro, et. al., *Acta. Mater.*, 55 (2007) 3671-3680.
- [25] Y. Huh, J.Y. Lee, J. Cheon, et. al., *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 2297-2300.
- [26] C. Journet, W.K. Master, P. Bernier, et al., *Nature*, 388 (1997) 756-63.

- [27] T.W. Ebbesen, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 951-57.
- [28] S. Iijima, *Mater. Sci. Eng.*, B19 (1993) 172-180.
- [29] M. Wienecke, M.C. Munescu, K. Deistung, et. al., *Carbon*, 44 (2006) 718-723.
- [30] N. Zhao, Z. He, Z. Jiang, et. al., *Mater. Lett.*, 60 (2006) 159-163.
- [31] A. Aquel, K.M.M. Abou El-Nour, R.A.A. Ammar, *Arab. J. Chem.*, 5 (2012) 1-23.
- [32] K. Kobayashi, R. Kitaura, F. Nishimura, et. al., *Carbon*, 49 (2011) 5173-79.
- [33] C. He, N. Zhao, C. Shi, et. al., *Carbon, Mater. Chem. Phys.*, 97 (2006) 109-15.
- [34] L.Y. Piao, Y.D. Li, J.L. Chen, *Catal. Today*, 74 (2002) 145-155.
- [35] C. Yu, J.S. Qiu, *Chem. Eng. Res. Des.*, 86 (2008) 904-908.
- [36] C.C. Lin, F.M. Pan, K.C. Chang, et. al., *Diam. Relat. Mater.*, 18 (2009) 1301-1305.
- [37] L. Li, M.H. Fan, R.C. Brown, et. al., *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 36 (2006) 405-431.
- [38] N. Duran, L.H.C Mattoso, P.C. Morais, *Nanotecnologia – Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*, first ed., Artliber, São Paulo, 2006.
- [39] H.M. Cao, G.J. Huang, S.F. Xuan, et. al., *J. Alloy Compd.*, 448 (2008) 272–276.
- [40] N. Fan, X.C. Ma, Z.C. Ju, et. al., *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 1549–1554.
- [41] J.P. Cheng, X.B. Zhang, G.F. Yi, et. al., *J. Alloy Compd.*, 455 (2008) 5-9.
- [42] V. Rocher, J.M. Siaugue, V. Cabuil, et. al., *Water. Res.*, 42 (2008) 1290–1298.
- [43] I.P. Chang, K.C. Hwang, C.S. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 15476–15481.
- [44] I.K. Herrmann, R.N. Grass, D. Mazunin, et. al., *Chem. Mater.*, 21 (2009) 3275–3281.
- [45] F.M. Koehler, M. Rossier, M. Waelle, et. al., *Chem. Commun.*, 32 (2009) 4862–4864.
- [46] Y.L. Hsin, J.Y. Lai, K.C. Hwang, et. al., *Carbon*, 44 (2006) 3328–3335.
- [47] S. Kamikura, T. Uchida, K. Naka, et. al., *Diam. Relat. Mater.*, 20 (2011) 863-865.
- [48] A. K. Chatterjee, M. Sharon, R. Banerjee, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 3439-3446.
- [49] H. Deng, J. Lu, G. Li, et. al., *Chem, Eng. J.*, 171 (2011) 326-334.
- [50] J. Sheng, Y. Xie, Y. Zhou, *Appl. Clay Sci.*, 46 (2009) 422–424.
- [51] I. Suelves, C.A. Islas, M. Milan, et. al., *Fuel*, 82 (2003) 1-14.
- [52] L.R. Snyder, B.E. Buell, *Anal. Chem.*, 1968, 40, 1295-1302.
- [53] A. Ishihara, D. Wang, F. Dumeignil, et. al., *Appl. Catal. A-Gen.*, 279 (2005) 279-287.
- [54] P. Wiwel, K. Knudsen, P. Zeuthen, et. al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 533-540.

- [55] M.B. Amin, T. Husain, *Atmos. Environ.*, 28 (1994) 2261-2276.
- [56] T. Ching-Yu, *BMC Pub. Health*, 12 (2012) 4-4.
- [57] C. Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 211-263.
- [58] C.L.Yap, S. Gan, H.K. Ng, *Chemosphere*, 83 (2011) 1414-1430.

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo desenvolver materiais recobertos por carbono para aplicações ambientais.

- Objetivos específicos:

- ✓ Produzir nanopartículas magnéticas de cobalto recobertas com carbono para serem utilizadas como adsorventes de contaminantes orgânicos e como suporte de catalisador.
- ✓ Produzir macromateriais recobertos com carbono para remoção de contaminantes orgânicos.

CAPÍTULO III – NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE COBALTO RECOBERTAS COM CARBONO

3.1. Resumo

Nanopartículas magnéticas de cobalto recobertas por carbono foram sintetizadas pelo processo catalítico de deposição química de vapor de carbono (CCVD) utilizando etanol como fonte de carbono. Difração de raios-X (DRX), temperatura programada de redução (TPR) e medidas de magnetização indicam que durante o processo CCVD o óxido de cobalto, Co_3O_4 , reage com o etanol, entre as temperaturas de 700 e 900°C, produzindo a espécie magnética Co^0 recoberto por diferentes tipos de carbono como grafite, nanofibras, nanotubos e carbono amorfo.

As nanopartículas de cobalto recobertas com carbono, Co/C, produzidas foram usadas como adsorventes de compostos orgânicos onde o azul de metileno foi utilizado como molécula modelo.

O comportamento magnético dos materiais pode ser muito útil na separação e recuperação desse adsorvente do sistema, sendo possível sua reutilização após o processo de adsorção.

3.2. Parte Experimental

3.2.1 *Preparação das amostras*

Solventes e reagentes disponíveis comercialmente com alto grau de pureza foram usados assim que recebidos sem nenhum tratamento prévio. Nanopartículas de óxido de cobalto, Co_3O_4 , foram preparadas pelo aquecimento de 2,0 g de nitrato de cobalto hidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(*Synth*) sob atmosfera de ar em uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até alcançar 650°C , permanecendo nessa temperatura por 3 horas. Em seguida, o óxido de cobalto foi submetido ao processo catalítico de deposição química de vapor (CCVD) utilizando-se etanol como fonte de carbono. Nesse momento, o óxido Co_3O_4 (200 mg) foi colocado em um tubo de quartzo de 30 mm de diâmetro e aquecido a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até diferentes temperaturas, e. g. 700 , 800 e 900°C , sob atmosfera de nitrogênio - N_2 , com um fluxo de 100 mL min^{-1} carreando o vapor de etanol (*Synth*) por uma hora e mantendo-se o fluxo durante a etapa de resfriamento do sistema até a temperatura ambiente.

3.2.2 Caracterização dos materiais

O recobrimento de carbono dos materiais foi caracterizado por espectroscopia Raman usando um espectrômetro Senterra. Os dados experimentais foram obtidos com um laser hélio-neônio como fonte de excitação com comprimento de onda de 633 nm, com potência efetiva de 2 mW na superfície da amostra, equipado com detector de CCD. Esse espectrômetro está equipado com um microscópio ótico OLYMPUS BX51 (objetiva 20X) coletor de raio laser retro espalhado com uma resolução de 1 cm^{-1} , para 10 acumulações de 30 segundos cada.

Os difratogramas de raios-X de pó (DRX) foram obtidos com um equipamento Rigaku modelo Geigerfles utilizando-se radiação $\text{Cu K}\alpha$ através da varredura de 2 a 75° em uma razão de $4^{\circ} \text{ min}^{-1}$. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio Quanta 200 FEG fabricado pela FEI e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio Tecnai G2-200 kV SEI.

As áreas específicas foram calculadas utilizando-se o tradicional método BET (Brunauer-Emmett-Teller) com um Quantachrome Autosorb 1 aplicando-se 22 ciclos de adsorção/desorção

de $N_{2(g)}$. Os padrões de redução a temperatura programada (TPR) foram obtidos em um Quantachrome ChemBet-3000 utilizando 10% de H_2 em N_2 , sob uma razão de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$.

Análises termogravimétricas (TG e DTA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTG 60 em atmosfera de ar com fluxo de 50 mL min^{-1} em uma razão de aquecimento igual a $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ até $800^\circ C$.

As medidas de magnetização foram obtidas com um magneto vibratório com ruído inferior a $1,0 \times 10^{-6} \text{ emu}$, em intervalos constantes de 100 ms. A calibração do momento magnético foi realizada antes da programação do conjunto de medidas com reprodutibilidade padrão de $1,0 \times 10^{-3}$. A configuração do campo foi estável por mais de $0,5 \text{ Oe h}^{-1}$. As curvas de histerese foram medidas em temperatura ambiente com flutuações de menos de 1 K. Todas as amostras foram medidas com a mesma razão de varredura, 240 Oe s^{-1} , em tempo médio de 2 segundos.

3.2.3 Estudos de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em um frasco contendo 10 mg de nanopartículas magnéticas Co/C adicionados em 10,00 mL de azul de metileno (AM), com concentração de 10 ppm, por 24 horas. A isoterma de adsorção foi processada com 72 h de adsorção, em concentrações variando de 1 a 1000 ppm de AM. Estes experimentos foram realizados sem ajuste de pH e sem agitação, sendo a remoção do corante monitorada com um espectrômetro UV-Vis Shimadzu UV-2550.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Caracterização dos materiais

A Figura 1 mostra os DRX do óxido de cobalto antes e após ser submetido à CCVD com etanol. O padrão de difração do nitrato de cobalto depois da calcinação a 650°C mostra a formação somente da estrutura do Co_3O_4 . Após CCVD com etanol observa-se o aparecimento de picos de reflexão referente a cobalto metálico – Co^0 em 2Θ igual a 45, 52 e 76°. É possível ainda, observar o surgimento de um pico de reflexão em 26,7° referente a carbono organizado. É possível afirmar que o processo CCVD com etanol reduz o óxido de cobalto produzindo cobalto metálico e carbono elementar. Os materiais após CCVD foram denominados então Co/C.

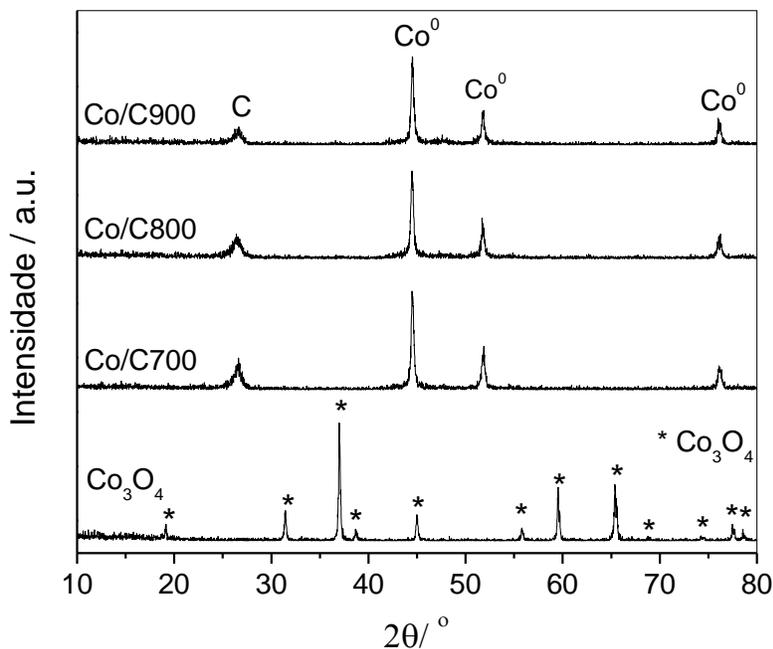


Figura 1. Padrões de difração de raios-X para o Co_3O_4 e os materiais Co/C obtidos em diferentes temperaturas.

O tamanho médio determinado para as nanopartículas de cobalto foi de 100 ± 30 nm, e o diâmetro médio dos nanotubos ficou em cerca 70 nm. Já o tamanho de cristalito, calculado

através da equação de Scherrer [3], indicou uma diminuição no tamanho do cristalito de $38 \pm 0,5$ nm do óxido de cobalto para $27,0 \pm 0,5$ nm para todos os materiais Co/C produzidos após a CCVD. Não sendo encontrada nenhuma diferença expressiva entres os compostos Co/C.

A Figura 2 mostra as curvas obtidas das análises termogravimétricas (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) para os compostos obtidos pela CCVD com etanol em diferentes temperaturas. Pelas curvas TG, Figura 2a, pode ser observado, próximo a 450°C , uma perda de massa devido a oxidação do carbono, fenômeno exotérmico, presente na amostra, como indicado pela curva DTA, Figura 2b. Nota-se também que a elevação da temperatura no processo CCVD induz a um aumento de carbono depositado no material. O ganho de massa relativo à oxidação do cobalto não foi observado, já que este ganho de massa ocorre concomitantemente à perda de massa devido à oxidação do carbono e os eventos se sobrepõem. O percentual de carbono presente em cada amostra foi estimado pelas perdas de massa correspondentes a 46, 49 e 61%, Figura 2a, para os materiais Co/C700, Co/C800 e Co/C900, respectivamente, Tabela 1.

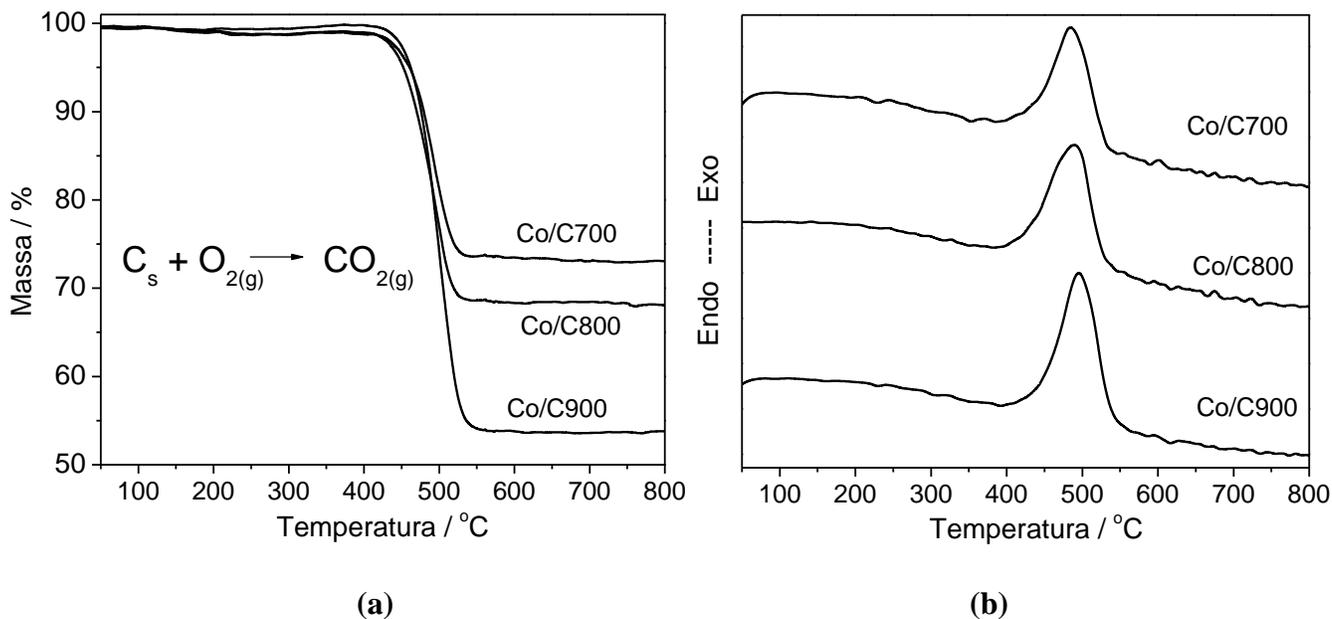


Figura 2. Curvas TG, (a), e DTA, (b), obtidas para o Co_3O_4 e os materiais Co/C's obtidos em diferentes temperaturas, em ar.

A curva de redução a temperatura programada (TPR) para o Co_3O_4 e para a série completa Co/C (700, 800 e 900) podem ser observadas na Figura 3. De acordo com o perfil TPR do Co_3O_4 é possível notar dois eventos de redução: (i) inicialmente, Co_3O_4 começa a reduzir em 350°C de sua forma mais oxidada, Co^{3+} presente no Co_3O_4 para Co^{2+} , provavelmente formando CoO , (Equação 1), (ii) em seguida, aproximadamente em 430°C , um grande sinal de consumo de H_2 indica a redução de Co^{2+} a Co^0 , Equação 2. Essas transformações estão melhores representadas nas seguintes equações [1]:



As linhas de base para o Co/C900 e Co/C800 mostram que não ocorreu consumo de hidrogênio, sugerindo que o cobalto presente nesses compostos foram completamente reduzidos durante o processo CCVD. Todavia, o perfil de TPR para o Co/C700 exibe um sinal com uma intensidade muito pequena o que indica um pequeno consumo de hidrogênio referente à redução de uma quantidade muito pequena de óxido neste material.

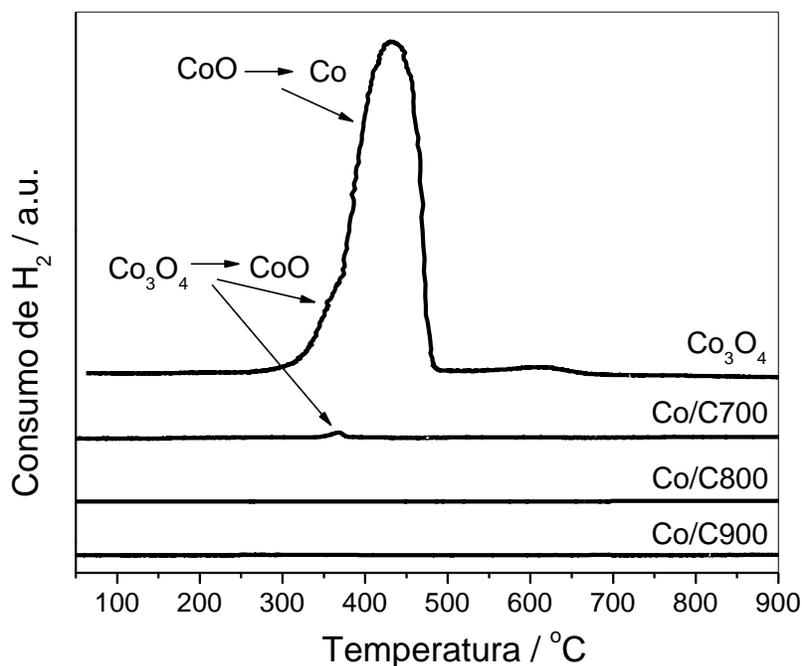


Figura 3. Perfil de TPR obtidas para o Co_3O_4 e para os materiais Co/C obtidos em diferentes temperaturas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o óxido de cobalto Co_3O_4 e materiais Co/C e os espectros de microanálise EDS, podem ser vistos nas Figuras 4 e 5, respectivamente. O Co_3O_4 na Figura 4 aparece como um material homogêneo com partículas regulares características de óxido de cobalto [2]. Após o óxido de cobalto ser submetido ao processo CCVD observa-se a presença de estruturas de carbono, como nanofibras e nanotubos com diâmetros entre 45 e 75 nm, depositadas na superfície dos materiais de cobalto. Ainda, nessas imagens é possível observar núcleos de cobalto completamente recobertos por carbono e ainda alguns filamentos.

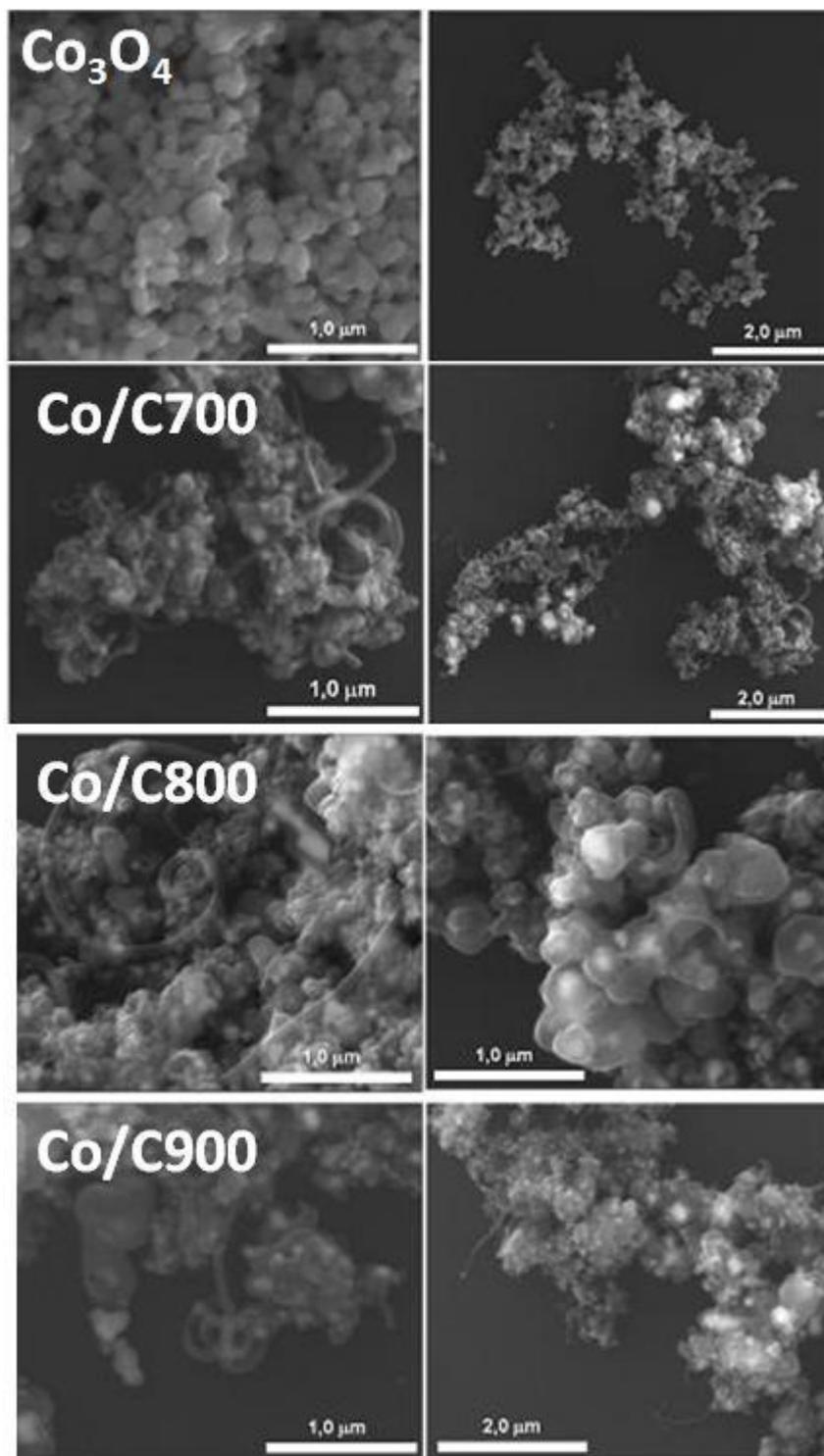


Figura 4. Imagens obtidas por MEV do Co_3O_4 e os materiais Co/C .

Os espectros de EDS foram obtidos das imagens de MEV, Figura 4. O espectro de microanálise EDS para o Co_3O_4 , Figura 5, registra a presença de somente oxigênio e cobalto, em

concordância com o resultado obtido pela difração de raios-X, Figura 1. Em decorrência da CCVD o sinal de oxigênio aparece com baixa intensidade no material Co/C700, o que concorda com a análise dos resultados de TPR, obtida para esse material. Isso sugere que um pequeno percentual de cobalto permaneceu em uma forma oxidada após a reação a 700°C. A CCVD com etanol realizada em temperaturas mais elevadas, 800 e 900°C, reduziu completamente o cobalto presente nesses materiais uma vez que o sinal de oxigênio não foi encontrado nos espectros de EDS dos compostos obtidos nessas temperaturas e nem em suas curvas de TPR.

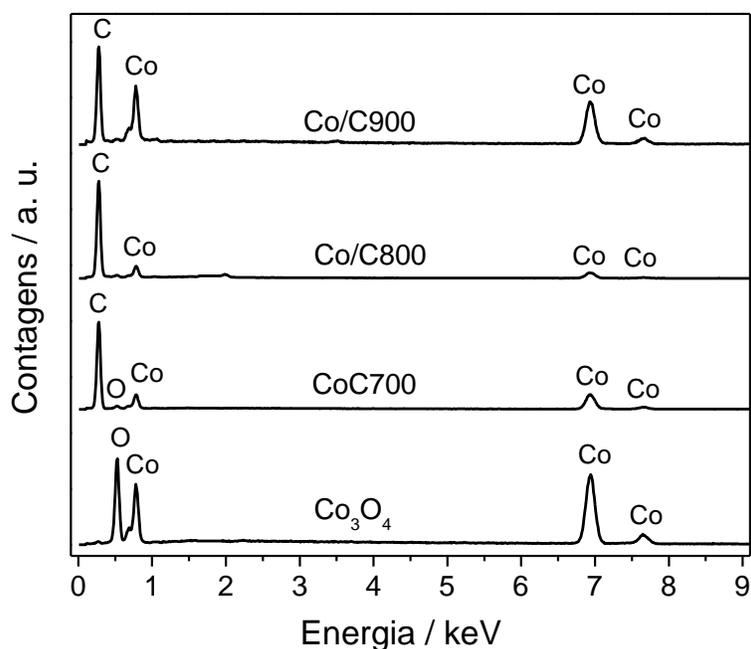


Figura 5. Espectro de EDS para o Co_3O_4 e Co/C.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do óxido de cobalto, Figura 6, também revelam nanopartículas com as bordas bem definidas, em uma faixa de diâmetro de 60 a 140 nm. Por outro lado, as imagens do Co/C700 mostram claramente o encapsulamento do núcleo de cobalto por carbono, demonstrando a eficiência do processo CCVD em recobrir a nanopartícula e gerar carbono.

É possível observar ainda em todos os materiais após CCVD a presença de filamentos de carbono de paredes múltiplas como mostrado no detalhe ampliado da imagem do Co/C800 com espaçamento entre as camadas de grafeno de 3,6 Å, típico de grafite. A presença de filamento é mais pronunciada no material Co/C900.

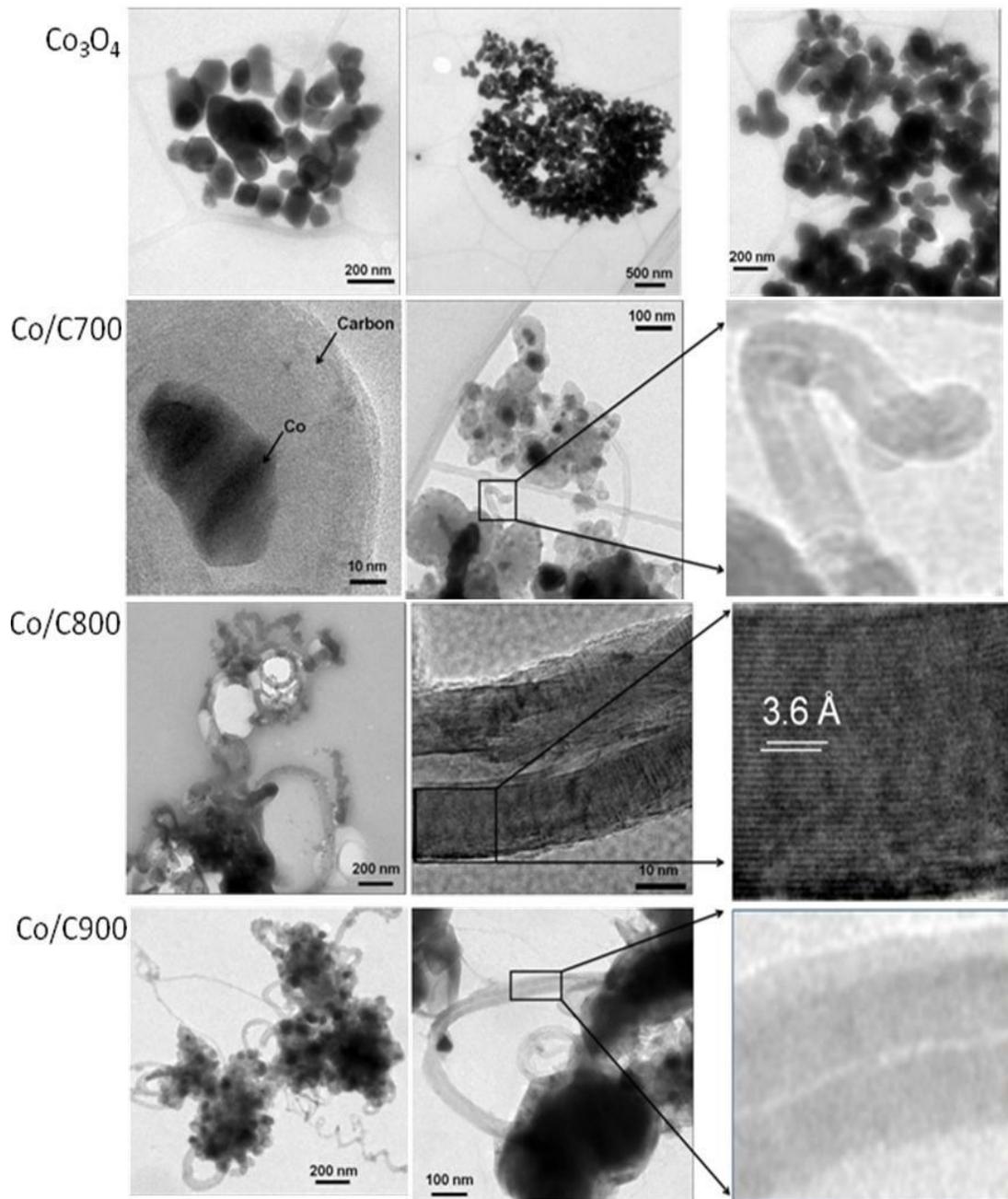


Figura 6. Imagens obtidas por MET do Co_3O_4 e os materiais Co/C, obtidos por CCVD em diferentes temperaturas.

Os materiais foram caracterizados ainda por adsorção/dessorção de nitrogênio. As medidas obtidas a 77 K através do método BET, Tabela 1, mostram um aumento na área específica dos materiais em relação ao óxido de cobalto puro, com a geração de carbono na superfície desse material em decorrência do processo CCVD, de 4 para 21, 15 e 10 m²g⁻¹ para o Co/C700, Co/C800 e Co/C900, respectivamente. Esse aumento se deve provavelmente à área das paredes dos nanotubos e filamentos crescidos na superfície do núcleo de cobalto.

Todavia, na medida em que a temperatura do processo CCVD aumenta, a área específica desses materiais diminui. Provavelmente, esse aumento na temperatura do processo promove uma sinterização das partículas de cobalto, e por consequência, o carbono depositado deve estar mais aglomerado. Claramente observou-se que o aumento na temperatura da CCVD aumenta a porcentagem de carbono presente nos materiais. No entanto, de forma mais aglomerada sob as partículas que sofreram sinterização.

Tabela 1. Área específica BET e percentual de carbono, determinado por TG, em massa para o Co_3O_4 e os Co/C's.

	Co_3O_4	Co/C700	Co/C800	Co/C900
BET $/(m^2/g)$	4	21	15	10
TG $/(%C)$	-	41	44	62

A Figura 7 apresenta os espectros de Raman, obtidos com um laser de comprimento de onda igual a 633 nm, para o Co_3O_4 e os compostos Co/C. Para o Co_3O_4 puro as principais bandas de absorção estão localizadas nas frequências de 185, 480 e 675 cm^{-1} , características de óxido de cobalto. Já os materiais obtidos após CCVD apresentam a banda G, em 1575 cm^{-1} , característica de estruturas de carbono organizadas descritas como a vibração de átomos de carbono hibridizados em sp^2 no plano bidimensional do grafite [4]. Ainda, a banda G' associada também a carbono grafítico é observada em 2650 cm^{-1} . A banda D encontrada em 1331 cm^{-1} é bastante sensível à presença de carbono amorfo ou defeitos na estrutura do material carbonáceo que pode também ser associada aos defeitos nas estruturas dos filamentos de carbono.

A razão entre as intensidades da banda G e D (I_G/I_D) representa, em geral, o grau de cristalinidade da estrutura do carbono [4]. Segundo esses valores é possível inferir que o carbono no material Co/C800 é o mais cristalino e organizado em relação aos outros. Entretanto, todas as razões I_G/I_D estão próximo a 1 o que indica que a carbonização não se deu, em geral, de forma muito organizada. O espectro Raman do Co/C700 apresenta pequenas bandas referentes ao Co_3O_4 . Esse resultado é coerente com os resultados de TPR e microanálise EDS, confirmando a presença de cobalto não reduzido nessa amostra.

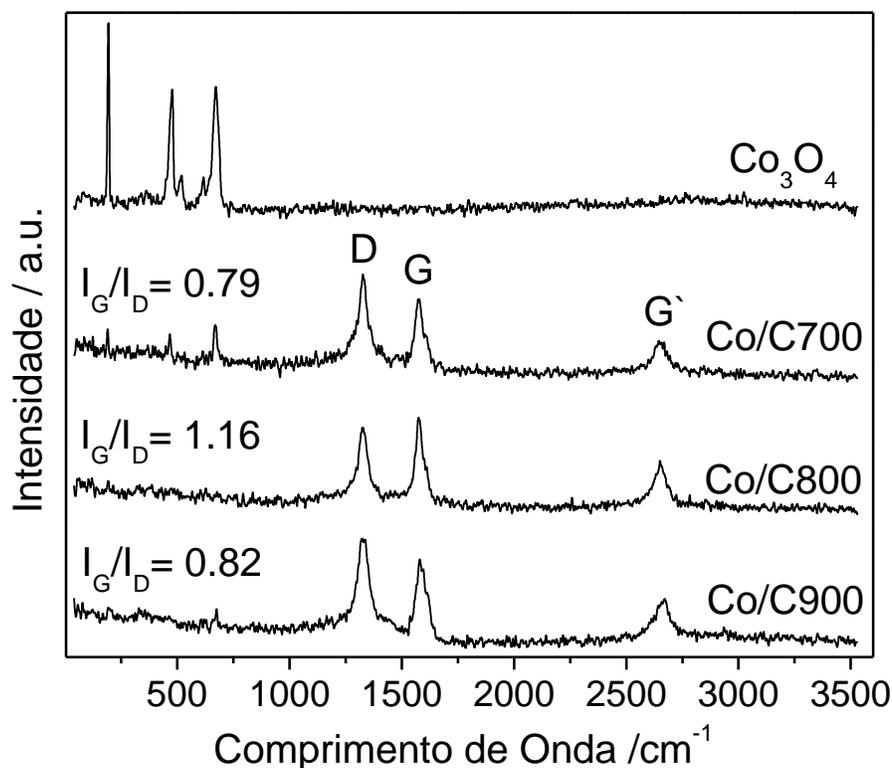


Figura 7. Espectros Raman obtidos para o Co_3O_4 e os materiais Co/C obtidos em diferentes temperaturas.

A Tabela 2 apresenta os dados obtidos, em temperatura ambiente, das medidas de magnetização bem como a curva de histerese magnética, Figura 8, dos materiais produzidos. Foi observado que as propriedades magnéticas dos materiais são alteradas significativamente após o processo CCVD. O Co_3O_4 puro é um material semicondutor paramagnético tipo-p com uma estrutura de spin que o torna antiferromagnético a temperaturas inferiores a 40 K [5,6]. A redução do cobalto devido ao processo de recobrimento com carbono resulta em um aumento na magnetização de saturação (M_S), na magnetização remanescente (M_R), bem como na coercividade (H_C) e susceptibilidade magnética (χ), devido a formação de Co metálico do processo.

Entretanto, foi observado que após o processo CCVD, a quadratura da curva, também denominada como “*squareness*” denotada como $S = M_R / M_S$, permaneceu inalterada a temperaturas até 700°C. Isso indica que a porção de cobalto paramagnético, ou superparamagnético, convertida em ferromagnético permanece a mesma até essa temperatura. Acima de 700°C o parâmetro quadratura é progressivamente reduzido, indicando uma diminuição da natureza ferromagnética do cobalto presente nas nanopartículas. Esse efeito é acompanhado por uma redução na M_R , M_S e na suscetibilidade magnética.

Tabela 2. Magnetização de saturação, magnetização remanescente, quadratura, susceptibilidade diferencial e coercividade para Co_3O_4 e os materiais Co/C's obtidos em diferentes temperaturas.

	$M_S(\text{emu/g})$	$M_R(\text{emu/g})$	$S=M_R/M_S$	$H_C(\text{Oe})$	$\chi(H_C)(10^{-5}\text{emu/g})$
Co_3O_4	0.056	0.005	0.093	103	5
Co/C700	109.468	10.157	0.093	188	5732
Co/C800	100.990	7.732	0.076	158	5070
Co/C900	82.727	5.682	0.069	144	4084

Os valores observados para magnetização de saturação, menores que 161 emu g^{-1} para os materiais recobertos, já eram esperados para as nanopartículas devido as camadas superficiais não magnéticas ao redor do núcleo de cobalto [7-9]. A diminuição no valor de M_S em cada amostra reflete o aumento na porcentagem de carbono presente com o aumento da temperatura de tratamento na CCVD, Tabelas 1 e 2.

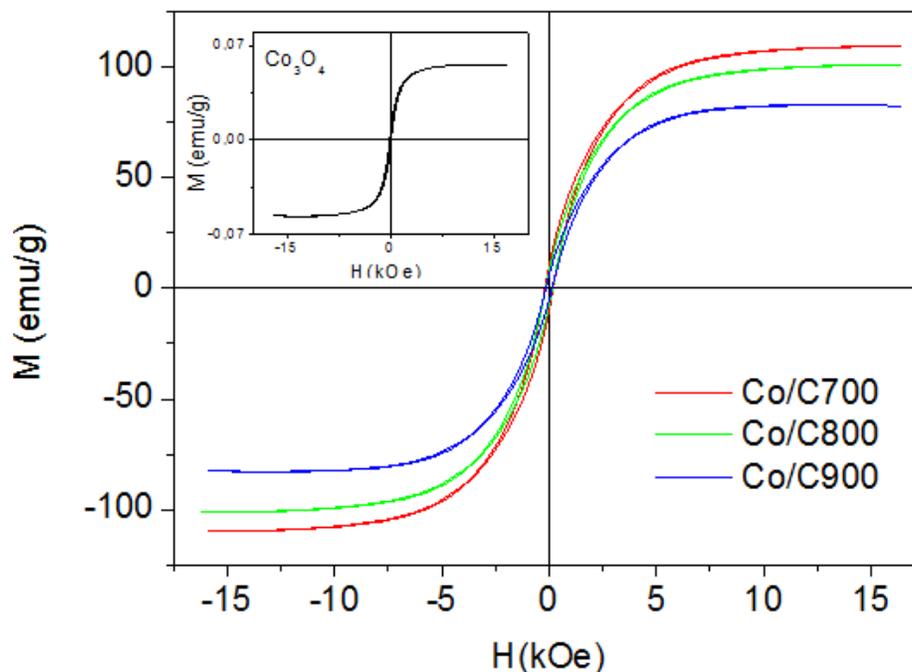


Figura 8. Medidas de magnetização para os Co/C's e Co_3O_4 , em detalhe.

3.3.2 Estudos de Adsorção

Os materiais magnéticos Co/C foram testados como adsorventes do composto catiônico azul de metileno (AM), corante usado como molécula modelo de contaminante orgânico. A adsorção de corantes por nanotubos de carbono [10-13] está largamente descrita na literatura. A cinética de adsorção para a série de materiais obtidos a diferentes temperaturas de CCVD encontra-se na Figura 9a. Nela é possível observar que o óxido de cobalto puro, Co_3O_4 , apresenta um potencial de adsorção de AM muito baixo. Além disso, é notório que a presença de carbono aumenta a capacidade de adsorção de cada material. Devido, provavelmente, às novas propriedades superficiais adquiridas com a inclusão do material carbonáceo, através do aumento da área específica e da nova estrutura eletrônica proveniente das folhas de grafite da parede do nanotubo.

Depois de realizado o recobrimento de carbono através da CCVD com etanol a 700°C, Co/C700, a capacidade de adsorção de AM por esse material aumenta notavelmente, algo como 80%, em três horas de experimento. Essa adsorção está associada à interação de ordem eletrostática entre, provavelmente, os elétrons π da parede de grafeno do carbono e a carga catiônica do AM [12], além de uma interação entre o carbono de natureza hidrofóbica e a parte apolar da molécula.

Entretanto, quando a temperatura do processo CCVD aumenta, de 700 para 800 e finalmente para 900°C, a adsorção de AM diminui. Esse efeito deve estar relacionado com a diminuição da área específica em detrimento ao percentual de carbono presente na amostra.

A isoterma de adsorção do azul de metileno com o material Co/C700 encontra-se na Figura 9b. Essa isoterma indica que a saturação da capacidade de adsorção de AM ocorre em aproximadamente 500 ppm. Nesse ponto a quantidade adsorvida pelo material é de aproximadamente 115 mg de AM por grama de Co/C700. A isoterma de Langmuir é descrita pela literatura como a isoterma que melhor enquadra o sistema de adsorção AM por carbono, especificamente nanotubos de carbono. Da mesma forma, a isoterma descrita nesse trabalho também é melhor parametrizada pela isoterma de Langmuir [13].

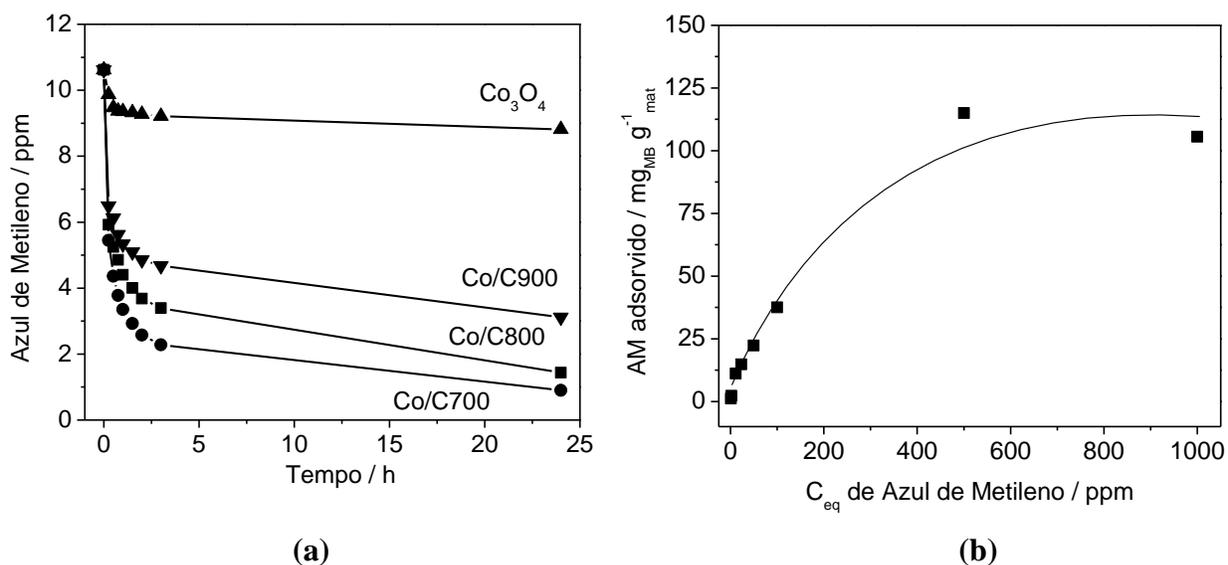


Figura 9. (a) Curvas de adsorção do AM para os materiais Co/C, e (b) Isoterma de adsorção para o Co/C700.

As propriedades magnéticas desses materiais são estratégicas e muito importantes para a aplicação pretendida. Por serem magnéticos, tais materiais podem ser removidos facilmente do sistema reacional após a aplicação de um campo magnético. Essas nanopartículas magnéticas também podem ser direcionadas para uma determinada região de interesse através da aplicação de um campo magnético direcionado. E, em seguida, recuperadas após utilização no processo de adsorção. Uma exemplificação da utilização dessas propriedades magnéticas encontra-se representadas na Figura 10.

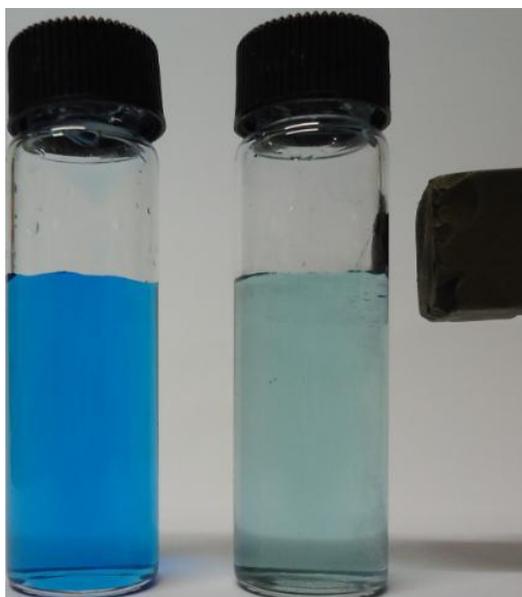


Figura 10. Separação das nanopartículas magnéticas Co/C pela ação de um imã.

3.4. Conclusão

Nanopartículas de cobalto recobertas por diferentes formas de cobalto foram produzidas através da deposição química de vapor utilizando-se etanol. Essas nanopartículas de cobalto mostraram-se altamente capazes de catalisar a produção de carbono em estruturas amorfas e grafíticas como os filamentos. Pela TG e espectroscopia Raman foi observado que o aumento de temperatura no processo CCVD aumenta o percentual de carbono presente na amostra, assim como também aumenta a presença de defeitos e estruturas amorfas. As nanopartículas Co/C produzidas foram utilizadas como adsorventes de AM com capacidade de adsorção aproximada de 115 mg g^{-1} . A propriedade magnética desses materiais lhes concede uma excelente vantagem para que sejam facilmente removidos do sistema depois de serem utilizados no processo de adsorção. Como resultado, esses materiais abrem algumas novas possibilidades para serem

aplicados como suporte magnético para a imobilização/impregnação de espécies ativas a serem usadas em reações de catálise.

3.5. Referências Bibliográficas

- [1] C.W. Tang, C.B. Wang, S.H. Chien, *Thermochim. Acta.*, 473 (2008) 68-73.
- [2] E. Terrado, M. Redrado, E. Munoz, et. al., *Mat. Sci. Eng. C-Bio. S.*, 26 (2006) 1185-1188.
- [3] S.B. Waje, M. Hashim, W.D.W. Yusoff, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 3122-3127.
- [4] S. Kamikura, T. Uchida, K. Naka, et. al., *Diam. Relat. Mater.*, 20 (2011) 863-865.
- [5] W.L. Roth, *J. Phys. Chem. Solids*, 25 (1964) 1-10.
- [6] T. Ambrose, C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, 76 (1996) 1743-1746.
- [7] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. Second ed., John Wiley and Sons Inc, Hoboken, 2009.
- [8] F.E. Luborsky, E.F. Fullam, D.S. Hallgren, *J. Appl. Phys.*, 29 (1958) 989-993.
- [9] M.P. Morales, M. Andres-Verges, S. Veintemillas-Verdaguer, et. al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 203 (1999) 146-148.
- [10] Y. Yan, M. Zhang, K. Gong, et. al., *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3457-3463.
- [11] Y. Yao, B. He, F. Xu, et. al., *Chem. Eng. J.*, 170 (2011) 82-89.
- [12] C. Y. Kuo, C. H. Wu, J. Y. Wu, *J. Colloid Interf. Sci.*, 327 (2008) 308-315.
- [13] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, et. al., *Bioresource Technol.*, 101 (2010) 3040- 3046.

CAPÍTULO IV – NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE COBALTO RECOBERTAS COM CARBONO IMPREGNADAS COM METAIS

4.1. Resumo

As nanopartículas magnéticas de cobalto recobertas por carbono, desenvolvidas no capítulo anterior, foram impregnadas com os seguintes metais: cobalto, ferro ou paládio. As nanopartículas Co/C foram empregadas como um suporte magnético para a impregnação de metais capazes de catalisar reações de hidrogenação, no caso do paládio, além de reações de oxidação, com o cobalto e ferro. Com isso, foram desenvolvidos novos catalisadores a partir dos materiais já desenvolvidos.

As reações de oxidação visam degradar compostos orgânicos poluentes como o corante Azul de Metileno (AM) e o composto nitrogenado quinolina. Os testes de oxidação foram feitos através do processo Fenton, que ocorre na presença do reagente oxidante peróxido de hidrogênio H_2O_2 sendo classificado como um Processo Oxidativo Avançado (POA). Os POA's têm se mostrado uma opção bem eficiente no tratamento e pré-tratamento de compostos poluentes não biodegradáveis em águas e solos contaminados, pois têm como produtos finais da conversão da matéria orgânica o CO_2 e H_2O [1].

4.2. Parte Experimental

4.2.1 Preparação e caracterização dos materiais

As nanopartículas preparadas anteriormente, descritas no Capítulo III, foram utilizadas como suporte para impregnação de paládio, cobalto ou ferro, respectivamente Co/C-Pd, Co/C-Co

e Co/C-Fe, foram sintetizadas durante o intercâmbio sanduíche de mestrado na *Universidad Nacional de San Luis* – Argentina.

No preparo de cada um desses materiais foi utilizado 550 mg do suporte Co/C. O percentual teórico calculado em massa de metal impregnado, por massa de suporte, para o Co/C-Fe e o Co/C-Co foi de 10%, enquanto que para o Co/C-Pd foi de 5%. Para isso, foi utilizado 272 mg do nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth), 399 mg de nitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), e o 58,6 mg do acetato de paládio, $\text{Pd}(\text{Ac})_2$. Resumidamente, a nanopartícula magnética e o sal do metal foram dispersos em 100 mL de água destilada, no caso do Co/C-Co e Co/C-Fe, e 100 mL de acetona, para o Co/C-Pd. Cada sistema foi mantido sob vigorosa agitação e aquecimento a 65°C até a evaporação do solvente. Em seguida cada uma dessas amostras permaneceu em uma estufa, em cerca de 70°C , por 12 horas. O Co/C-Pd passou por uma etapa de ativação através da redução do paládio presente na amostra a Pd^0 . Para isso, esse material foi tratado termicamente com fluxo de $\text{H}_2(10\%)/\text{N}_2$ sob aquecimento de 5°C min^{-1} até 300°C , permanecendo nessa temperatura por uma hora.

Os materiais produzidos foram caracterizados por DRX (equipamento Rigaku modelo Geigerfles utilizando-se radiação $\text{Cu K}\alpha$ através da varredura de 2 a 75° em uma razão de 4°min^{-1}), espectroscopia Raman (espectrômetro Bruker Senterra, laser hélio-neônio no comprimento de onda de 633 nm, com potência efetiva de 2 mW na superfície da amostra, como fonte de excitação equipado com detector de CCD e microscópio ótico OLYMPUS BX51 (objetiva 20X) coletor de raio laser retro espalhado com resolução de 1 cm^{-1} , para 10 acumulações de 30 s cada), análise termogravimétrica - TG (equipamento Shimadzu DTG 60 em atmosfera de ar com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 800°C), microscopia eletrônica de transmissão - MET (microscópio Tecnai G2 200kV – SEI). O teor de metais foi quantificado por

um espectrômetro de absorção atômica Hitachi-Z8200 e o teor de carbono determinado também por análise elementar em um equipamento Perkin-Elmer da infraestrutura do departamento.

A espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS) foi utilizada para identificação dos intermediários formados através da degradação do composto Azul de Metileno. As análises de ESI por infusão direta foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de massas modelo IT-TOF Shimadzu Tóquio-Japão, com dois analisadores em conjunto: ion trap (TI) e tempo-de-vôo (TOF). O espectrômetro de massas operou em alta resolução e a precisão de massas foi otimizado sob as seguintes condições: voltagem ESI a -3,5 kV (modo de íon positivo); nebulizador de gás-N₂ taxa de fluxo a 1,5 L.min⁻¹; curva de desorção de linha (CDL) temperatura de interface a 200°C; pressão de gás de secagem-N₂ a 100 kPa, com tempo de acumulação octaplo-íons de 100 ms. Os espectros de massa foram obtidos no modo de varredura completa dentro da faixa de m/z 100-500.

4.2.2 *Reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno (COD)*

As reações de hidrogenação do COD foram realizadas em uma autoclave (Parr 4843) em 80°C, a pressão de H₂ de 20 bar e sob agitação de 300 rpm. Em cada experimento foi utilizado 0,017 g de catalisador Co/C-Pd, 433 mg do COD em 60 mL de solvente, tolueno ou metanol, obtendo-se uma razão molar COD/Pd igual a 500.

O acompanhamento da cinética da reação de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno, COD, e a identificação dos produtos foi feita por análises de cromatografia a gás, realizadas no cromatógrafo Shimadzu modelo CG-2010 equipado com injetor split/splitless, detector por ionização de chama e coluna capilar apolar RTx® - 5MS (Crossbond – Carbowax – polietileno

glicol) 30 m x 0,25 mm. Os sinais foram integrados automaticamente utilizando-se o programa Workstation Shimadzu Class 101. Como padrão interno utilizou-se o dodecano (Sigma-Aldrich).

4.2.3 Reações tipo Fenton

Os materiais Co/C-Co e Co/C-Fe foram testados como catalisadores em reações do tipo Fenton, sem terem sido reduzidos. Como contaminantes modelos foram utilizados a quinolina (*Sigma Aldrich*), modelo de contaminante nitrogenado presente no petróleo e o azul de metileno - AM (*Sigma Aldrich*), corante catiônico de coloração azul intensa, muito utilizado pela indústria têxtil.

Para a oxidação do AM foram utilizados 30 mg de catalisador, 10 mL de solução de AM 50 ppm, 300 μL de H_2O_2 e 300 μL de ácido fórmico. Já para oxidação da quinolina montou-se um sistema com 10 mg de catalisador, 10 mL de solução de quinolina 30 ppm em massa de nitrogênio, utilizando-se cicloexano como solvente, 100 μL de H_2O_2 e 100 μL de ácido fórmico. Tanto o ferro quanto o cobalto são capazes de catalisar a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes. O ácido fórmico foi utilizado devido à sua conhecida capacidade de aumentar a seletividade em reações de oxidação desse tipo, devido à formação de espécies perácidas ($\bullet\text{OOH}$) [2].

A capacidade de catalisar reações do tipo Fenton foi testada através do processo Fenton heterogêneo, em que a fonte de ferro ou cobalto usado como catalisador não se encontra dispersa na fase do substrato. A cinética de remoção desses contaminantes foi monitorada com um espectrômetro UV-Vis Shimadzu UV-2550.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1 Caracterização dos materiais

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-X para as amostras Co/C, Co/C-Pd, Co/C-Co e Co/C-Fe. A matriz magnética Co/C é composta somente por carbono, sinal em $26,7^\circ$, e cobalto metálico, Co^0 , em 45 , 52 e 76° . A matriz magnética impregnada com cobalto, Co/C-Co, apresenta, além de carbono e Co^0 , óxido de cobalto, Co_3O_4 , proveniente das nanopartículas de cobalto que decoram sua superfície, identificadas pelos sinais em 19 , 32 , 36 , 45 , 56 , 60 , e 65° . Da mesma forma, o ferro presente no Co/C-Fe encontra-se como óxido de ferro, Fe_3O_4 , sinais em 19 , 32 , 36 , 45 , 56 , 60 , e 65° . Para o Co/C-Pd o paládio presente na amostra encontra-se como paládio metálico, Pd^0 , com picos em $40,3$ e $47,4^\circ$ de baixa intensidade devido provavelmente à sua baixa concentração e que deve estar muito disperso sob a superfície da matriz.

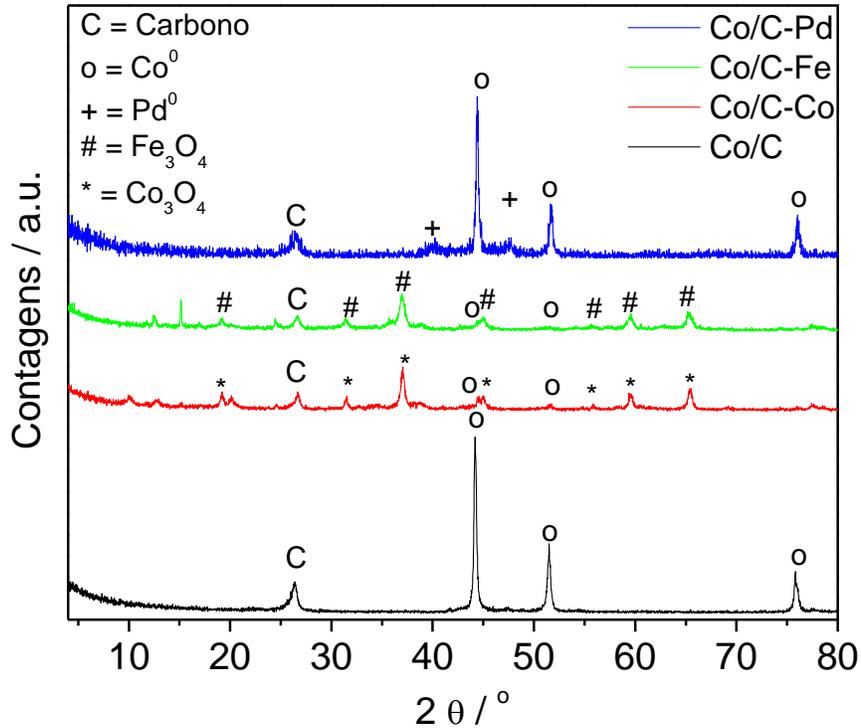


Figura 1. Padrões de difração de raios-X para o Co/C e toda a série de Co/C impregnada com diferentes metais Co, Fe, Pd.

A quantificação dos metais, em porcentagem m/m, por absorção atômica determinou os teores de 6% de ferro no Co/C-Fe e 5% de paládio no Co/C-Pd. Entretanto, para o cobalto presente no Co/C-Co o resultado foi inconclusivo, uma vez que o suporte já contém grandes quantidades de cobalto.

Esses materiais foram sintetizados em outra localidade, e por isso com outros reagentes, principalmente o etanol utilizado. É provável que a qualidade desse etanol possa ter interferido no rendimento da reação em relação a obtenção de estruturas de carbono. Para o Co e Co/C-Fe as perdas de massa em até 200°C são devidas a eliminação dos grupos nitratos em forma de NO_x, evento levemente endotérmico como indica a região em destaque em suas curvas DTA, Figura 2b. O leve ganho de massa da amostra Co/C-Pd de 250 a 400°C está associado à oxidação do Pd⁰ presente na amostra após sua etapa de redução. Após 550°C nota-se um ganho de massa nas amostras Co e Co/C-Fe devido à oxidação do núcleo metálico de cobalto descoberto após a combustão do carbono.

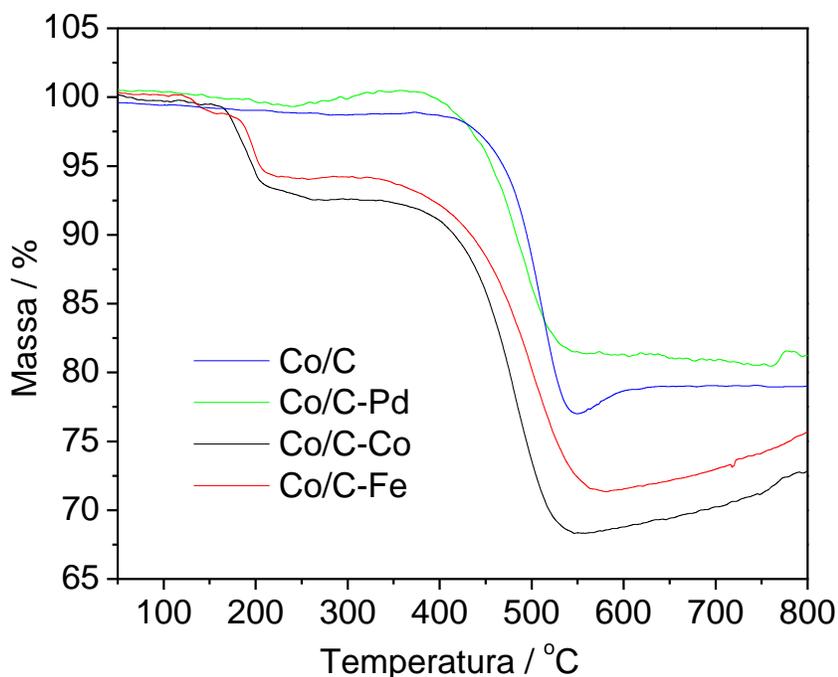


Figura 2. Curvas TG obtidas para o Co/C e toda a série Co/C-Co,Fe,Pd, em ar.

Os espectros Raman para essa série de materiais estão na Figura 3. Em todos os quatro materiais há sinais relativos à presença de Co_3O_4 , em 185, 480 e 675 cm^{-1} . A banda D, sinal de carbono amorfo e defeitos, em torno de 1330 cm^{-1} é observada para todos os materiais bem como as bandas G, associado a estruturas de carbono organizadas, em 1575 cm^{-1} e banda G' em torno de 2650 cm^{-1} . A banda G desses materiais apresenta-se de forma assimétrica, o que indica a presença tanto de nanotubos de carbono com diferentes diâmetros [3].

A grafitação de cada material foi investigada pela razão entre as intensidades das bandas G e D, I_G/I_D , que para o Co/C = 0,67, Co/C-Pd = 0,88, Co/C-Co = 0,82 e Co/C-Fe = 1,57.

Esses valores mostram que há um baixo nível de grafitação do conteúdo de carbono, o que já era esperado. Porém, para o Co/C a grafitação foi inferior a obtida em sínteses anteriores em condições semelhantes. Esses valores também indicam que parte do carbono amorfo pode ter sido removido do material durante o processo de impregnação dos metais em sua superfície.

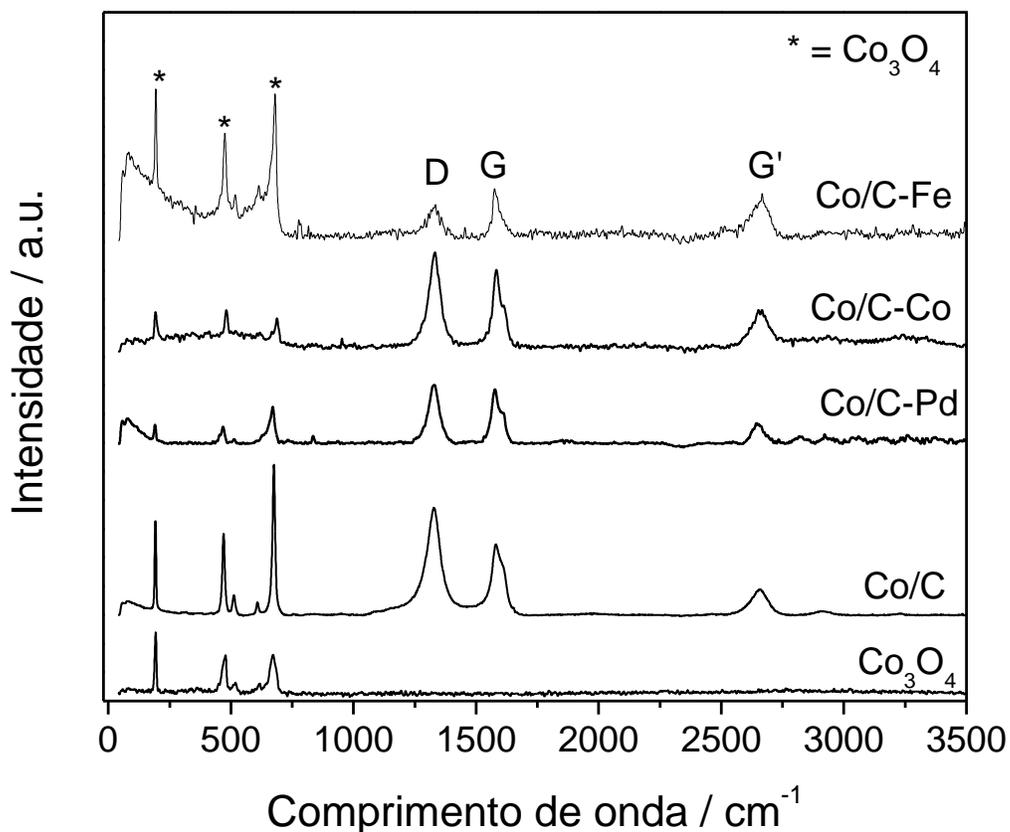


Figura 3. Espectros Raman para o Co/C e toda a série Co,Fe,Pd(Co/C).

Os padrões de redução a temperatura programada - TPR, do Co/C, Co/C-Co e Co/C-Fe são apresentados na Figura 4. A linha pontilhada, em que não ocorre consumo de H₂, é proveniente do Co/C. Assim, percebe-se que o cobalto do núcleo dessas nanopartículas foram

totalmente reduzidos durante a CCVD, fato esperado já que a obtenção dessas nanopartículas se deu em 900°C.

Para o Co/C-Co e Co/C-Fe há dois sinais de consumo de hidrogênio, entre 200 e 300°C, referentes à redução dos nitratos presentes na amostra, proveniente dos sais metálicos usados na impregnação, a amônia. É observado outro evento de redução, após 380°C, para o Co/C-Co. Esse sinal de redução é característico da redução do Co^{III} e Co^{II} para Co^0 , simultaneamente [4].

É interessante observar que a redução das nanopartículas de óxido de cobalto, de Co^{II} a Co^0 , da superfície do Co/C se deu em uma temperatura 50°C inferior à redução do óxido de cobalto puro, Co_3O_4 , (Capítulo II - Figura 3), em 430°C. Isso pode ser explicado por vários fatores: (i) as partículas na superfície estando mais expostas são mais facilmente reduzidas, e (ii) pelo efeito “*spillover*” [5] no qual o suporte onde o metal encontra-se impregnado interfere em seu comportamento químico, influenciando sua temperatura de redução, nesse caso, ocorrendo uma diminuição. O tamanho das nanopartículas também influencia a temperatura de redução do óxido metálico. Nanopartículas de menores dimensões, como é o caso das nanopartículas que foram impregnadas na superfície do Co/C, tendem a reduzir mais facilmente, ou seja, em temperaturas inferiores às do óxido de cobalto mássico, como foi observado.

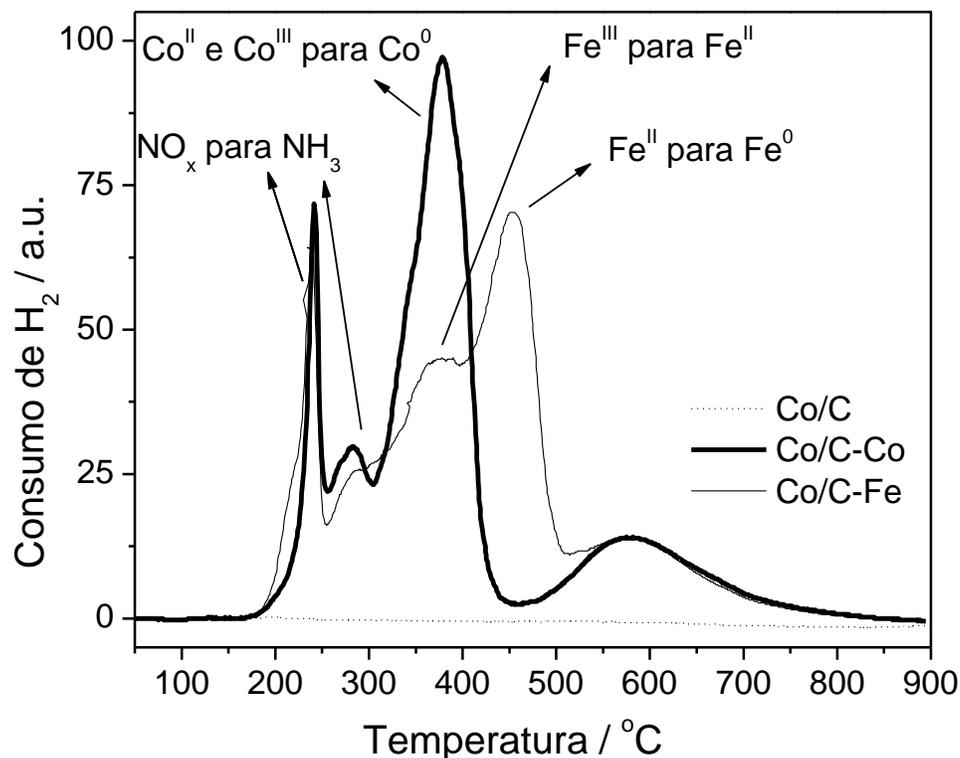


Figura 4. Curvas de TPR obtidas para o Co/C, Co/C-Co e Co/C-Fe.

A redução das fases de ferro, a partir do óxido de ferro Fe_3O_4 , foi observada. Em 375°C ocorre redução do Fe^{III} , presente no Fe_3O_4 , a Fe^{II} , como FeO . Próximo a 455°C esse Fe^{II} passa a Fe^0 . Essas transformações estão melhores representadas nas equações (Equações 6 e 7). Ao investigar a literatura [6] constatou-se que também pode ocorrer o efeito “*spillover*” nos eventos de redução do Fe_3O_4 presente no Co/C-Fe. Dessa forma, a matriz carbonácea do Co/C parece favorecer a ocorrência desse efeito.





Acima de 500°C ocorre um consumo de H₂ tanto para o Co/C-Co quanto para o Co/C-Fe. É provável que ao impregnar esses metais, durante o procedimento de preparo, alguma porção do núcleo metálico tenha sofrido oxidação, que aparece em um evento de redução a alta temperatura por estar protegido.

A Figura 5 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, MET, obtidas para o Co/C. Claramente nota-se que os núcleos metálicos de cobalto, parte interna mais escura, com diâmetro de 50-100 nm, foram totalmente recobertos com carbono, com produção de filamentos de diâmetro inferior em torno de 20 nm. O espectro EDS desse material foi obtido da região ampliada da imagem. Nele há sinais de carbono, cobalto, e um pequeno sinal de oxigênio.

Nesse momento, a hipótese que melhor explica tal sinal de oxigênio, mesmo que muito pequeno, é que alguma pequena fração do núcleo metálico não tenha sido totalmente reduzida durante a CCVD. A presença de oxigênio, como óxido de cobalto, foi detectada também por Raman, Figura 3. A TPR não foi capaz de detectar sinal de material não reduzido já que deve estar em uma concentração muito baixa. O sinal de cobre presente é proveniente da grade de onde a amostra é depositada para análise.

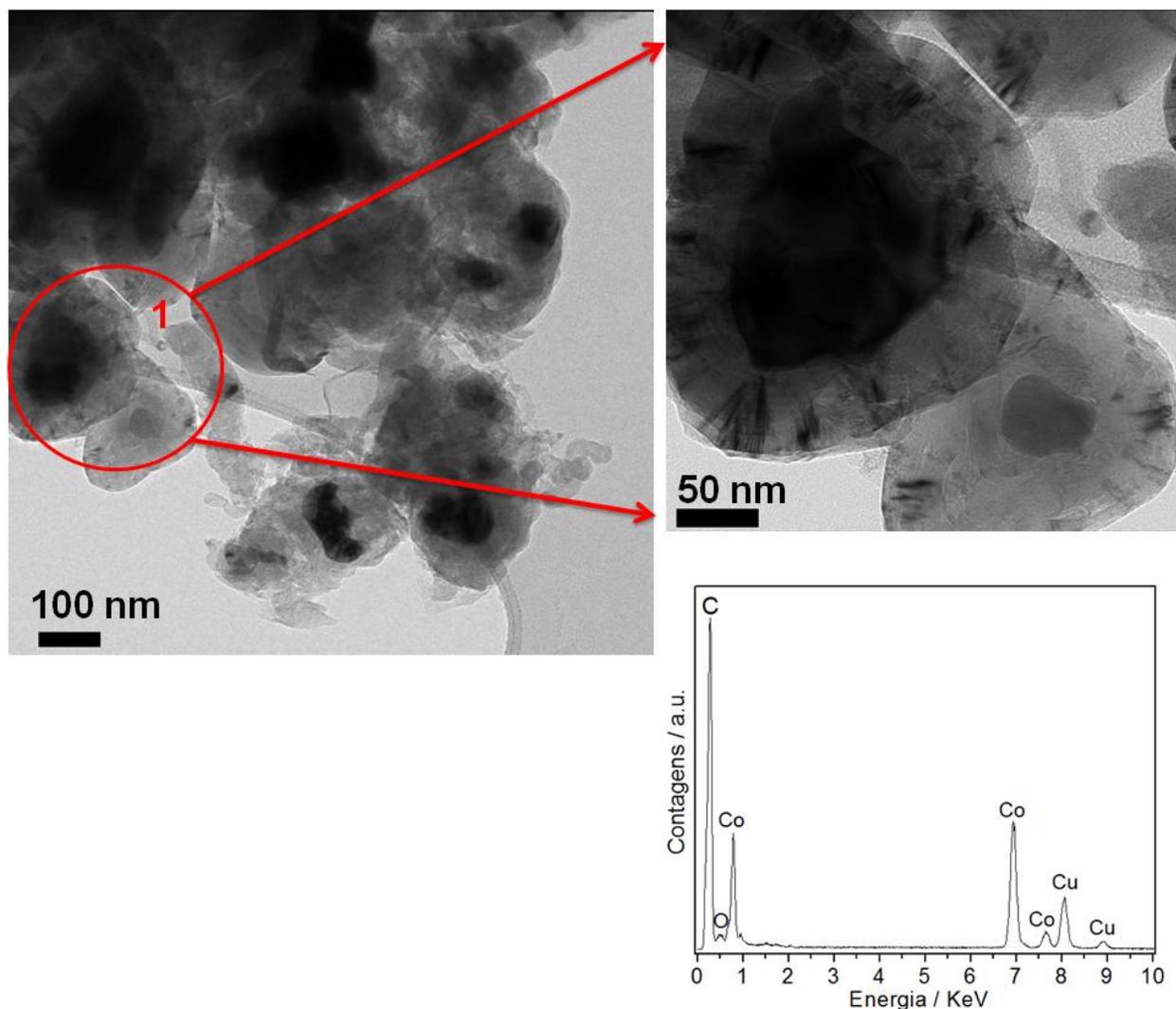


Figura 5. Imagens e espectro EDS obtidos por MET para Co/C.

A Figura 6 mostra as imagens de MET obtidas para o Co/C-Pd. As nanopartículas de paládio presentes possuem diâmetro entre 6-8 nm. É possível distinguir o núcleo metálico de cobalto da matriz Co/C, do recobrimento de carbono e as nanopartículas de paládio impregnadas na matriz. O espectro de EDS obtido dos filamentos de carbono impregnados com as nanopartículas de paládio na imagem 1 dessa figura confirma a presença de paládio. No detalhe, ampliação da imagem de uma nanopartícula de paládio, onde é possível identificar seus planos atômicos com distância aproximada de 2,2 Å [7].

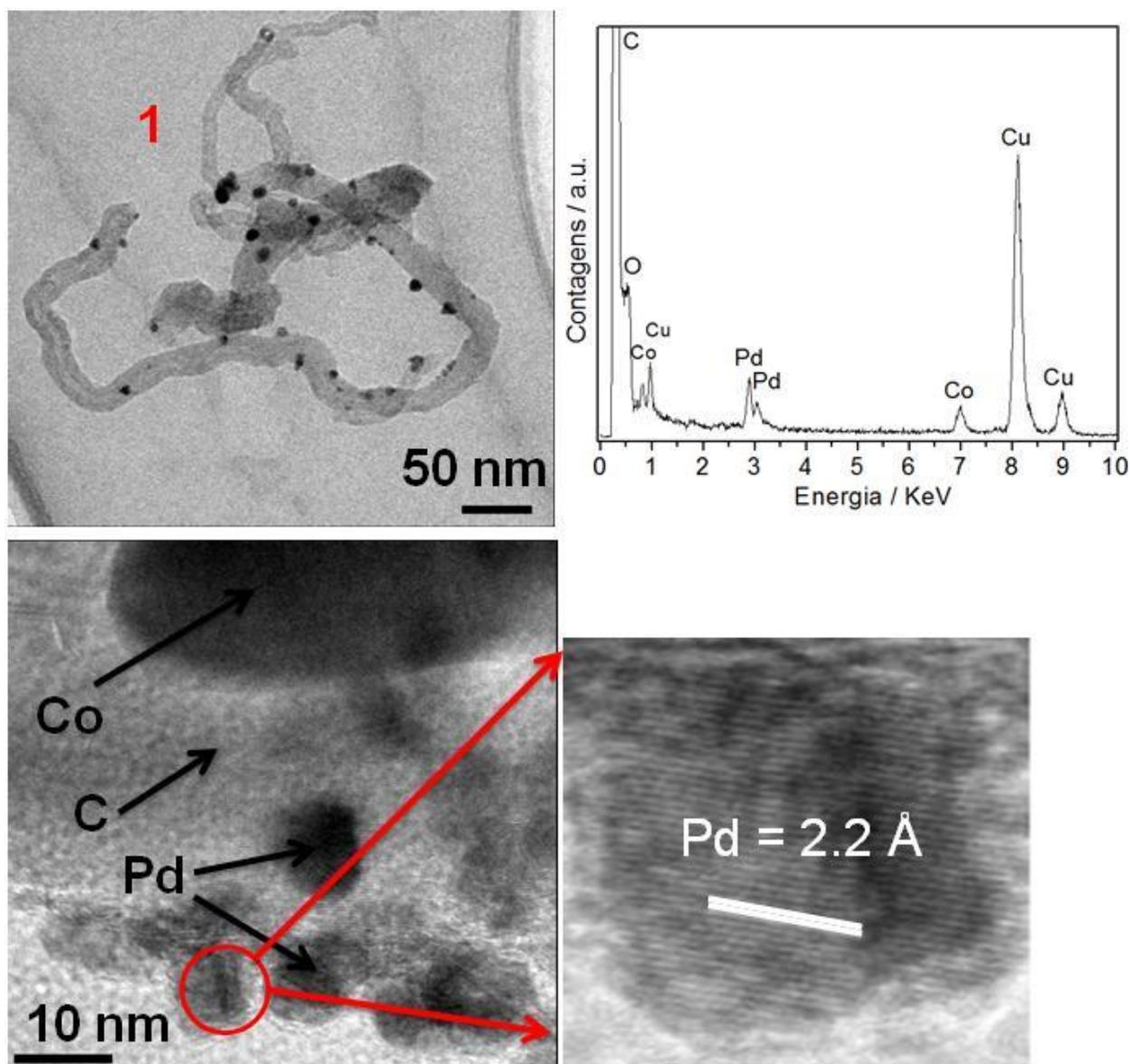


Figura 6. Imagens e espectro EDS obtidos por MET para Co/C-Pd.

Imagens de MET do Co/C-Co estão localizadas na Figura 7. A imagem 1 dessa figura mostra o núcleo metálico, a cobertura de carbono e nanopartículas de cobalto impregnadas na superfície do carbono, indicadas pela seta. O espectro EDS confirma a presença de oxigênio, dessa vez em um sinal de boa intensidade, já que se trata de óxido de cobalto, além de cobalto e carbono. As outras duas imagens mostram estruturas de carbono, provavelmente filamentos,

além de núcleos de cobalto de contraste mais escuro. O preparo da amostra para essa análise de MET pode ter influenciado a qualidade das imagens.

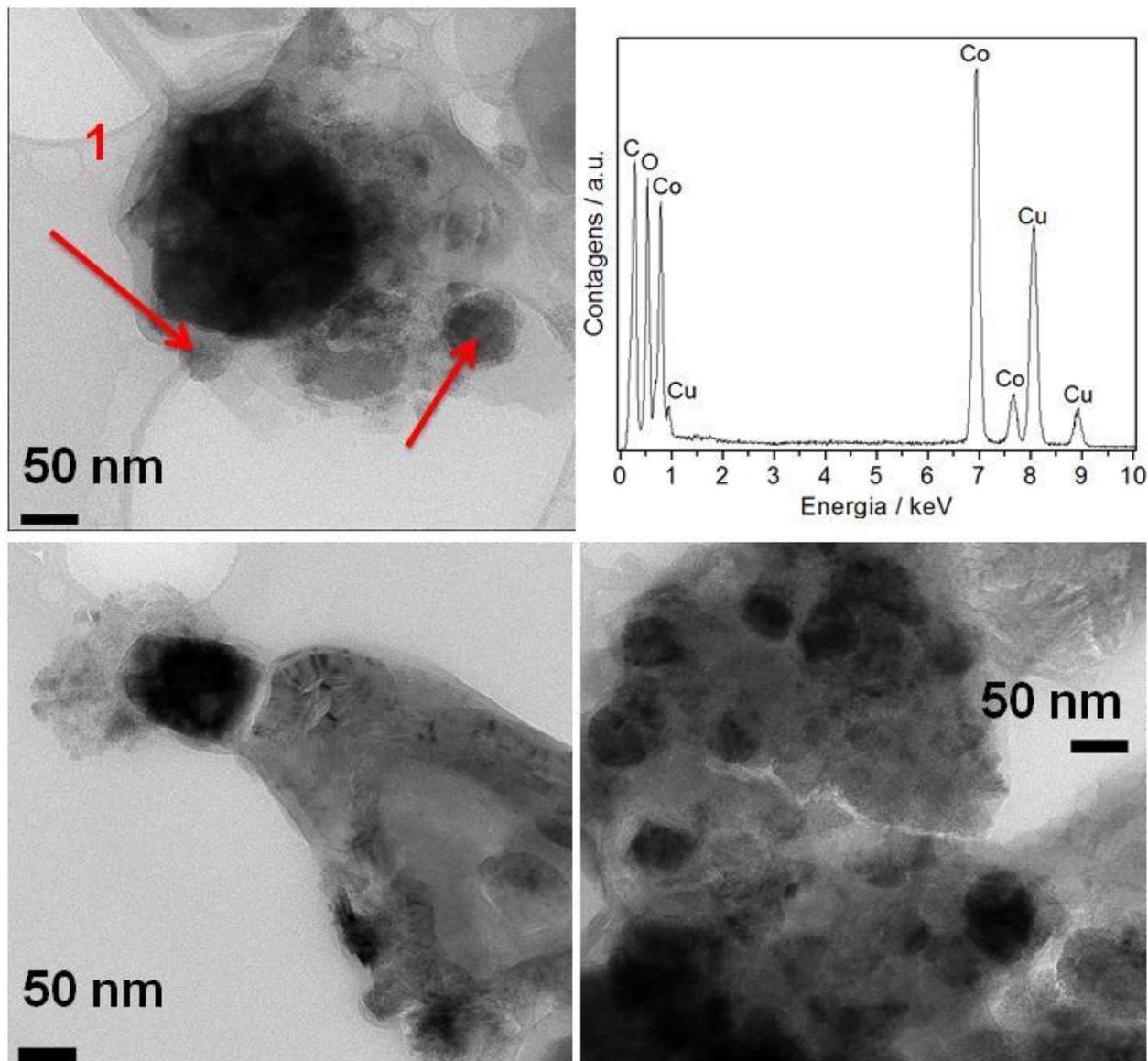


Figura 7. Imagens e espectro EDS obtidos por MET para Co/C-Co.

Na Figura 8 estão as imagens de MET do Co/C-Fe. A imagem em destaque mostra um filamento de carbono com algumas nanopartículas de ferro em sua parede, melhor apresentadas pela ampliação das regiões 1 e 2 dessa imagem. A região de contraste mais escuro é atribuída a essas nanopartículas de ferro, que possuem diâmetro de cerca de 30 nm. O espectro de EDS

desse material foi obtido da imagem ampliada da região 1. Confirmou-se a presença de nanopartículas de ferro. Esse espectro de EDS também indica que esse material é composto por carbono, oxigênio, ferro e cobalto, como esperado.

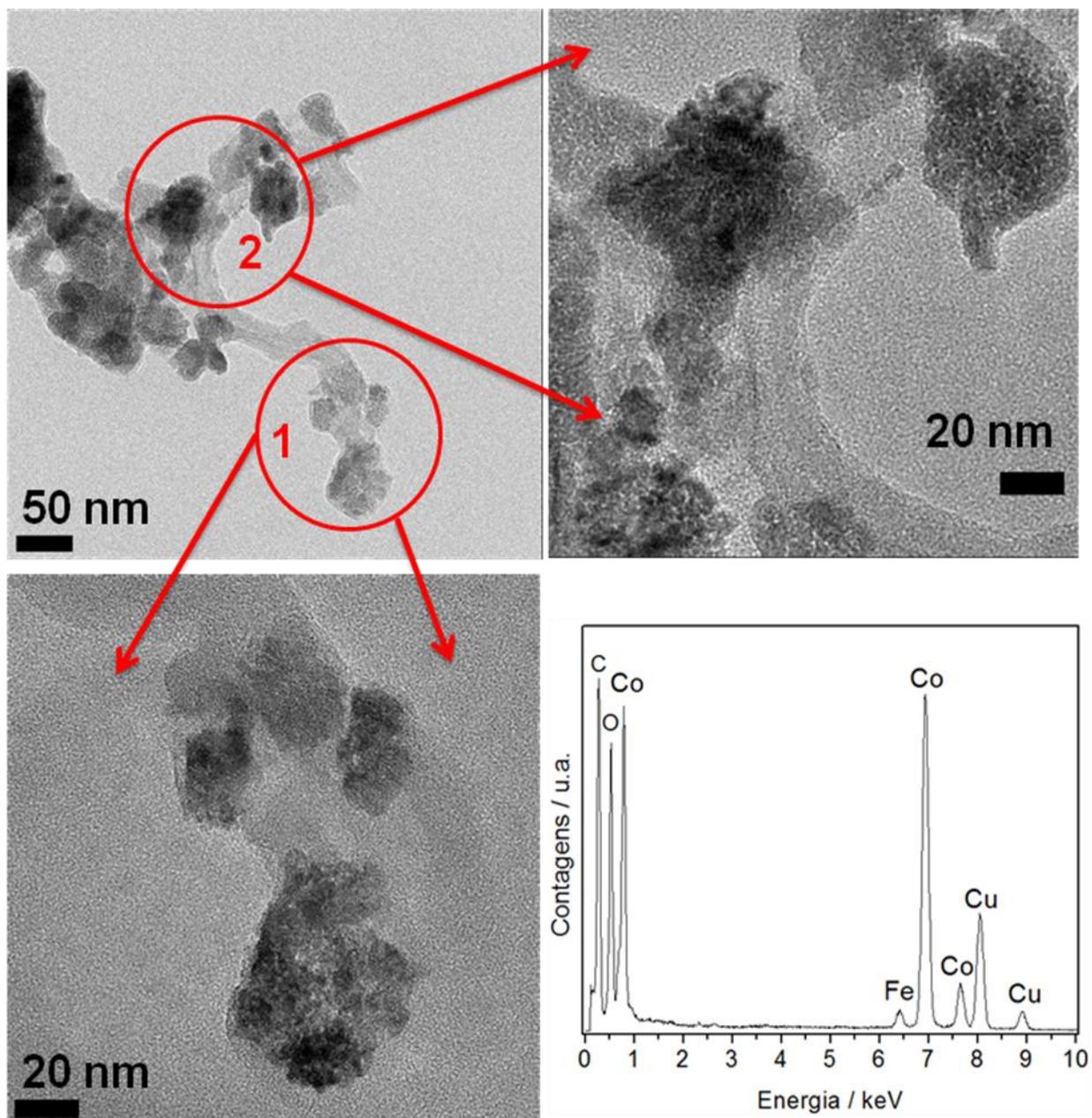


Figura 8. Imagens e espectro EDS obtidos por MET para Co/C-Fe.

4.3.2 Testes Catalíticos

4.3.2.1 Hidrogenação do 1,5-COD

O Co/C-Pd foi empregado como catalisador na reação de hidrogenação do 1,5-Ciclooctadieno, ou simplesmente 1,5-COD. O esquema da reação do COD é apresentado na Figura 8. A reação de hidrogenação do COD pode levar a formação de dois produtos: o intermediário cicloocteno, COE, pela hidrogenação parcial do COD e o ciclooctano, COA, obtido através da hidrogenação total do COD. O COE é um composto de interesse comercial por ser aplicado industrialmente na fabricação de polímeros especiais utilizados como modificadores de borrachas e termoplásticos [8].

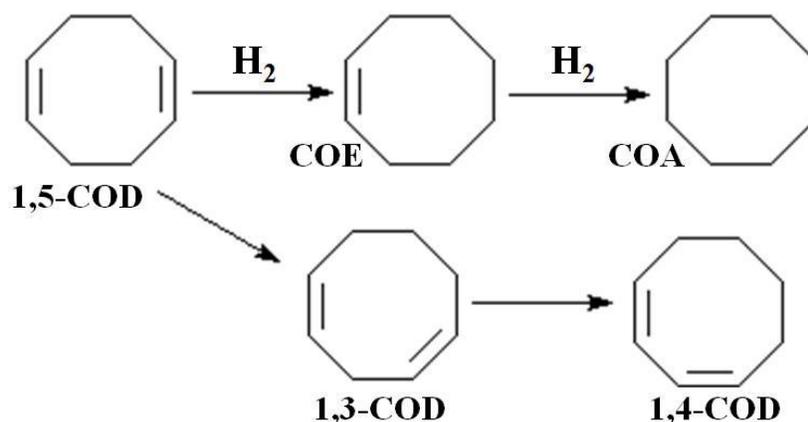


Figura 9. Rota para hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno, COD.

Outras reações paralelas podem ocorrer durante as condições de reação formando produtos de isomerização do 1,5-COD produzindo o 1,4-COD e 1,3-COD. A reação de hidrogenação foi realizada utilizando-se diferentes solventes: metanol e tolueno.

A cinética de hidrogenação do 1,5-COD pelo Co/C-Pd utilizando-se metanol como solvente está descrita na Figura 10, ao passo que, a reação utilizando-se tolueno como solvente

encontra-se na Figura 11. Em ambos os sistemas as reações foram seletivas à produção do COE. Entretanto, a conversão do COD em COE procedeu de forma mais rápida no sistema que se utilizou metanol como solvente, Figura 10. Nesse sistema, com 15 minutos de reação ocorreu conversão de 92% do 1,5-COD, com produção seletiva de 82% do COE. Com o decorrer do tempo, o intermediário COE novamente uma hidrogenação formando COA.

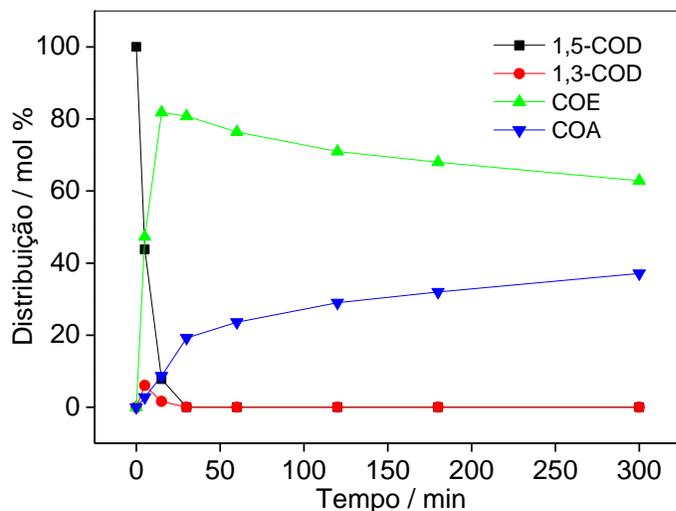


Figura 10. Hidrogenação de 1,5-COD em metanol, a 80°C, catalisada por Co/C-Pd.

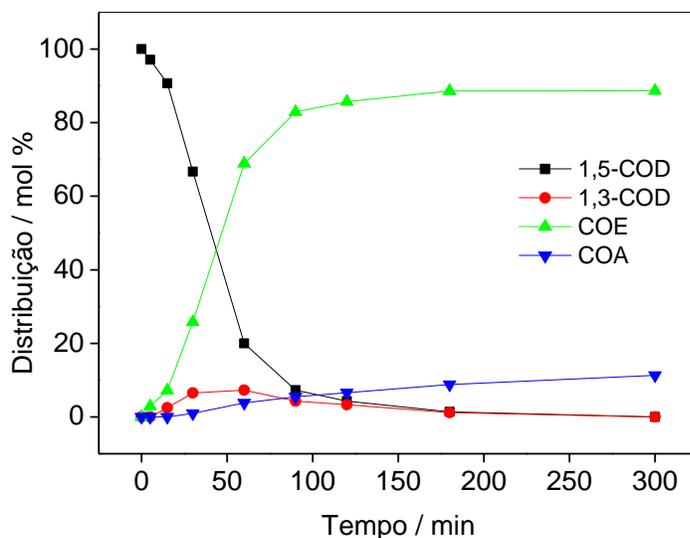


Figura 11. Hidrogenação de 1,5-COD em tolueno, a 80°C, catalisada por Co/C-Pd.

A reutilização do catalisador Co/C-Pd foi testada no sistema contendo metanol como solvente. Todavia, não foi observado conversão do COD, ou seja, o catalisador desativou-se e há indicações que tenha ocorrido lixiviação das nanopartículas de paládio do suporte Co/C, já que foi detectado presença de paládio no líquido sobrenadante da primeira reação. Nesse caso, outra estratégia para o preparo e impregnação das nanopartículas de paládio poderia evitar sua lixiviação da superfície dos nanotubos. Como é o caso da funcionalização de carbono com ácido nítrico para a geração de grupos NH_2 na superfície dos nanotubos [9], em que os átomos de paládio se ligam mais fortemente ao suporte pela interação com esses grupos amino.

4.3.2.2- Oxidação Quinolina

A eficiência dos catalisadores Co e Co/C-Fe, produzidos neste trabalho, foi testada em reações de oxidação de quinolina e azul de metileno (AM), com peróxido de hidrogênio e ácido fórmico, em sistema heterogêneo. Ambos os materiais foram deixados em equilíbrio de adsorção por 24 h e observou-se que menos que 5% de quinolina e cerca de 20% do AM são adsorvidos por cada um desses dois materiais neste período. A quinolina, inicialmente presente na fase oleosa, ao ser oxidada migra para a fase aquosa, facilitando dessa forma sua remoção do meio.

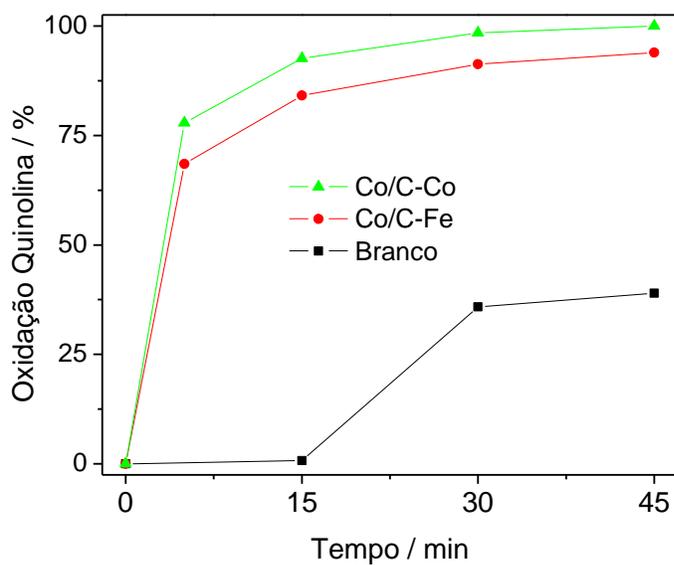


Figura 12. Remoção da quinolina por Co/C-Co e Co/C-Fe.

A Figura 12 mostra a performance do Co/C-Co e do Co/C-Fe na reação de oxidação da quinolina. A oxidação de 30 ppm de quinolina medidos em massa de nitrogênio por grama de catalisador corresponde a 100% da amostra presente em cada sistema. A taxa de conversão para o Co/C-Co parece ser um pouco maior que a do Co/C-Fe. Com 15 minutos de reação cerca de 80% da quinolina foi oxidada na presença do Co/C-Co como catalisador, enquanto que o sistema contendo o Co/C-Fe alcançou um pouco menos, cerca de 70%, de conversão da quinolina nos mesmos 15 minutos. No sistema denominado como branco onde não há catalisador, nesses mesmos 15 minutos de reação, menos de 5% da quinolina foi oxidada. A conversão de quinolina na presença do Co/C-Co alcança os 100% de conversão em até 45 min. A conversão da quinolina na ausência de catalisador ocorre em uma cinética inferior e com rendimento menor.

A remoção de AM na presença do Co/C-Co e do Co/C-Fe após 24 horas de adsorção e 1 h de oxidação é apresentada na Figura 13. Ambos materiais adsorvem cerca de 20% do AM. A oxidação do AM no sistema contendo o Co/C-Co alcançou cerca de 80% de remoção da cor em

1 h de reação. Com isso, o Co/C-Co foi capaz de descolorir integralmente a solução de AM. Enquanto que o Co/C-Fe removeu através da oxidação somente 40% do AM inicialmente presente, o que representa uma remoção total próxima a 60%.

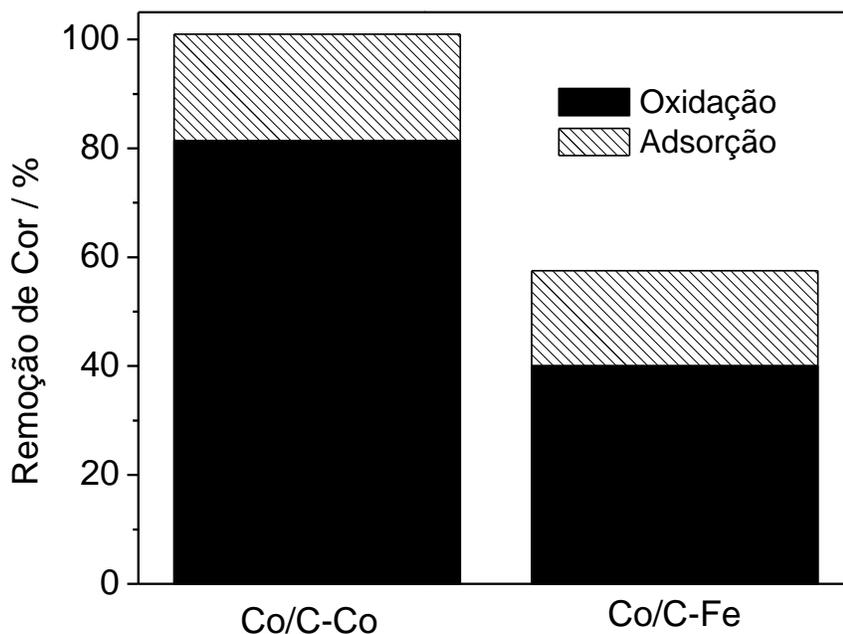


Figura 13. Remoção de AM por Co/C-Co e Co/C-Fe após 24 h de adsorção e 1 h de oxidação.

Não foi possível acompanhar a cinética de remoção do AM através da oxidação, com esses dois catalisadores, por que o sistema tornou-se demasiado turvo, provavelmente devido a ação de degradação dos reagentes oxidantes na matriz de carbono ou mesmo pela lixiviação do cobalto advindo do núcleo das nanopartículas, inviabilizando medições precisas no aparelho UV-Vis. Após a 1 h de oxidação a solução foi filtrada, para remoção das partículas de catalisador dispersas no meio, e a leitura realizada com o filtrado.

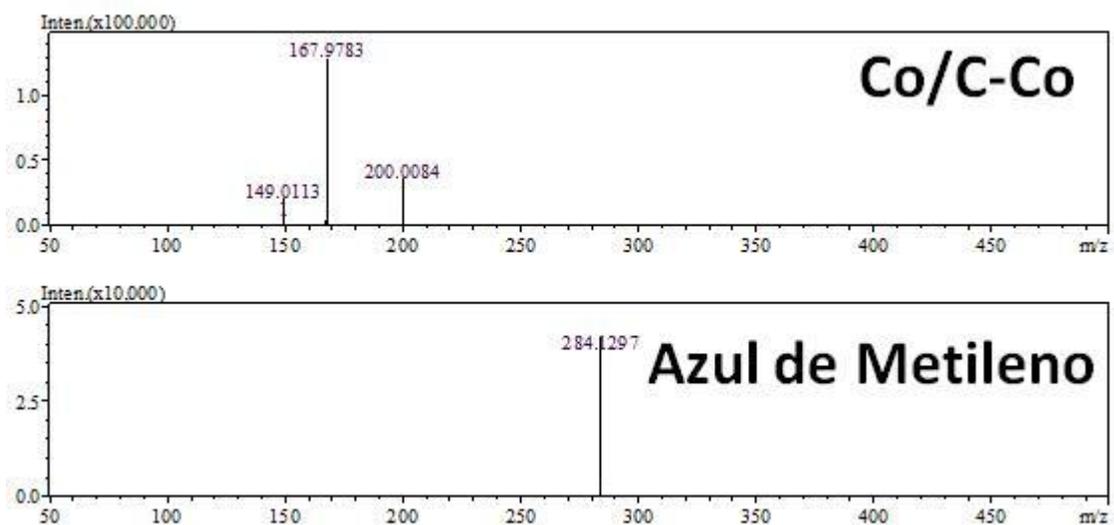


Figura 14. Fragmentação de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo positivo para monitoramento das reações de oxidação do AM com emprego do catalisador Co/C-Co pelo processo Fenton.

Pelos espectros de massas, Figura 14, observa-se que foi possível oxidar o AM utilizando-se o Co/C-Co. Os possíveis compostos intermediários formados nessa reação, durante uma hora de duração pelo processo Fenton, com m/z 149, 168 e 200 puderam ser identificados. Esses três intermediários, apresentados na Figura 15, são produtos da fragmentação da molécula do AM, m/z 284.

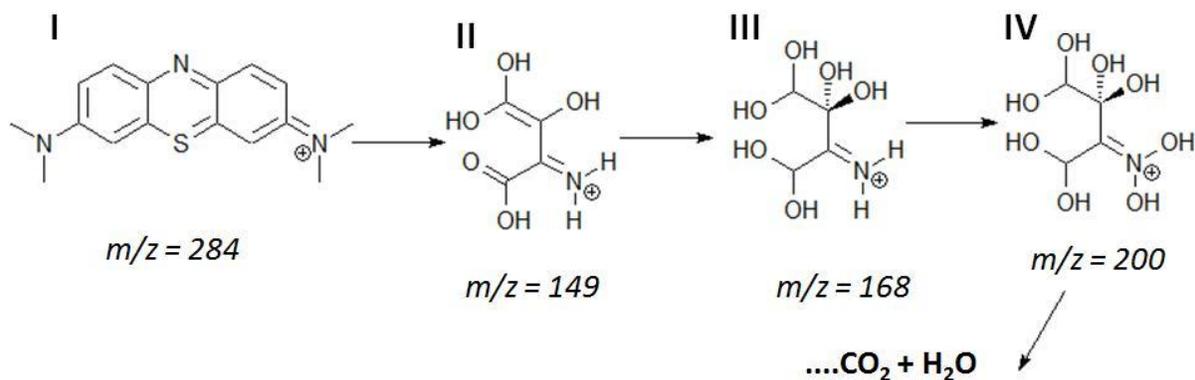


Figura 15. Esquema de oxidação do AM com formação de possíveis intermediários através das reações Fenton com o emprego do Co/C-Co.

4.4. Conclusão

Foram desenvolvidos catalisadores a base de cobalto e ferro, suportados em nanopartículas magnéticas de Co/C, capazes de oxidar, através do processo Fenton, o poluente orgânico nitrogenado, a quinolina, contaminante do petróleo e o corante azul de metileno, um contaminante têxtil. Ambos com grande eficiência de remoção. O catalisador a base de paládio desenvolvido para hidrogenação de COD mostrou-se eficiente e seletivo, contudo não foi eficaz para o reuso devido à lixiviação das nanopartículas de paládio da superfície do suporte magnético e, portanto, novos estudos de reuso estão ainda sendo feitos.

4.5. Referências Bibliográficas

- [1] A. Aguiar, D. Contreras, J. Rodríguez, *Quim. Nova*, 30 (2007) 623-628.
- [2] M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, *Appl. Catal. A: Gen.*, 219 (2001) 267-280.
- [3] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, et. al., *N. J. Phys.* 5 (2003) 139.1–139.17.
- [4] C.W. Tang, C.B. Wang, S.H. Chien, *Thermochim. Act.*, 473 (2008) 68-73.
- [5] M.A. Ali, T. Kimura, Y. Suzuki, et. al., *Appl. Catal. A: Gen.*, 277 (2002) 63-72.
- [6] S. Song, H. Yang, R. Rao., et. al., *Appl. Catal. A: Gen.*, 375 (2010) 265-271.
- [7] Y. Pan, F. Zhang, K. Wu, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 37 (2012) 2993-3000.
- [8] F.C.C. Moura, R.M. Lago, E.N. dos Santos, et. al., *Catal. Commun.*, 3 (2002) 541-545.
- [9] V.Z. Radkevich, T.L. Senko, K. Wilson, et. al., *Appl. Catal. A: Gen.*, 335 (2008) 241-251.

CAPÍTULO V – MONOLITOS CERÂMICOS RECOBERTOS COM CARBONO

5.1. Resumo

Nesta última parte do trabalho, monolitos de cordierita com dimensões macroscópicas foram utilizados como suportes de catalisadores metálicos, ferro ou cobalto. Tais materiais foram utilizados como catalisadores em reações de oxidação para degradação da quinolina e do azul de metileno, AM, por meio do processo Fenton. Os monolitos foram submetidos ao processo catalítico de deposição de vapor químico (CCVD) para o recobrimento com carbono.

A cordierita é considerada um excelente material cerâmico devido ao seu alto ponto de fusão, à sua excelente resistência à temperatura e a choques térmicos, além de contar com grande estabilidade química [1]. Por possuir tais características, ela foi utilizada como suporte mecânico neste trabalho. Em relação ao monolito de cordierita, algumas vantagens que podem ser listadas são: alta fração de vacâncias, grande área geométrica e baixa perda de carga em processos de fluxo contínuo [2].

Monolitos cerâmicos têm sido utilizados como suporte de catalisadores [3] em reatores de fluxo contínuo [4] e em diversas reações catalíticas alcançando-se resultados relevantes como no processo Fischer-Tropsch, em hidrogenações seletivas, biocatálise com adsorção de bioenzimas e em reações de esterificação [5-10].

Foram encontrados na literatura alguns trabalhos que descrevem a síntese e a obtenção de filamentos de carbono na superfície de monolitos de cordierita. Contudo, nesses trabalhos utilizaram-se métodos de síntese complicados e dispendiosos, em que ou ocorreu um pré-tratamento ácido do monolito [11], ou o seu recobrimento com mordenita [12], alumina [13],

imersão do monolito em solução contendo resinas poliméricas e carbono ativado [14] ou através da carbonização de alcoóis [15, 16].

5.2. Experimental

5.2.1 *Preparação e caracterização dos materiais*

Os materiais descritos neste capítulo foram sintetizados durante o intercâmbio sanduíche de mestrado na *Universidad Nacional de San Luis* – Argentina.

Os solventes e reagentes foram obtidos comercialmente com alto grau de pureza e foram usados como recebidos sem nenhum tratamento prévio. Os monólitos com canais tubulares foram cortados com as dimensões de 1,0 x 1,5 x 2,5 cm e submetidos à impregnação úmida de catalisadores metálicos (cobalto ou ferro). Para isso, as peças de monólitos foram imersas em 30 mL de uma solução 1,0 mol L⁻¹ do sal do metal desejado em etanol. No caso do cobalto, o sal utilizado foi o nitrato de cobalto Co(NO₃)₂.6H₂O (Synth) e para o ferro utilizou-se o Fe(NO₃)₃.9H₂O (Vetec).

Tipicamente, o monolito foi totalmente imerso na solução do sal metálico e deixado em repouso por 24 h. Em seguida, esse monolito passou por secagem durante 5 h em estufa a 80°C. Após impregnação o material foi submetido a uma CCVD com etanol, e N₂ como gás de arraste sob fluxo de 100 mL min⁻¹, aquecimento de 10°C min⁻¹ até 800°C, permanecendo nessa temperatura por 1 hora, sendo posteriormente resfriado ainda sob fluxo de nitrogênio.

Os materiais produzidos foram caracterizados por DRX (equipamento Rigaku modelo Geigerfles utilizando-se radiação Cu K α através da varredura de 2 a 75° em uma razão de 4° min⁻¹

¹), espectroscopia Raman (espectrômetro Bruker Senterra, laser hélio-neônio no comprimento de onda de 633 nm, com potência efetiva de 2 mW na superfície da amostra, como fonte de excitação equipado com detector de CCD e microscópio ótico OLYMPUS BX51 (objetiva 20X) coletor de raio laser retro espalhado com resolução de 1 cm^{-1} , para 10 acumulações de 30 s cada), análise termogravimétrica - TG (equipamento Shimadzu DTG 60 em atmosfera de ar com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 800°C), microscopia eletrônica de varredura - MEV (microscópio LEO 1450VP), microscopia eletrônica de transmissão - MET (microscópio Tecnai G2 200kV – SEI). O teor de metais foi quantificado por um espectrômetro de absorção atômica Hitachi-Z8200 e o teor de carbono determinado também por análise elementar em um equipamento Perkin-Elmer da infraestrutura do departamento de Química da UFMG.

5.2.2 Reações tipo Fenton

Os monolitos impregnados com metal, MonoCo e MonoFe, foram testados como catalisadores em reações do tipo Fenton, sem terem sido reduzidos ou tratados após etapa de calcinação. Como contaminantes modelos foram utilizados a quinolina (*Sigma Aldrich*), modelo de contaminante nitrogenado presente no petróleo e o azul de metileno - AM (*Sigma Aldrich*), corante de coloração azul vastamente utilizado pela indústria têxtil.

Para oxidação da quinolina montou-se um sistema com 10 mg de catalisador, 10 mL de solução de quinolina 30 ppm em massa de nitrogênio, utilizando-se cicloexano como solvente, 100 μL de H_2O_2 e 100 μL de ácido fórmico. Já para a oxidação do AM foram utilizados 30 mg de catalisador, 10 mL de solução de AM 50 ppm, 300 μL de H_2O_2 e 300 μL de ácido fórmico.

A capacidade de catalisar reações do tipo Fenton foi testada através do processo Fenton heterogêneo, em que a fonte de ferro ou cobalto usado como catalisador na decomposição do peróxido de hidrogênio, utilizado como catalisador. A cinética de remoção desses contaminantes foi monitorada com um espectrômetro UV-Vis Shimadzu UV-2550.

A espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS) foi utilizada para identificação dos intermediários formados através da degradação do composto Azul de Metileno. As análises de ESI por infusão direta foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de massas modelo IT-TOF Shimadzu Tóquio-Japão, com dois analisadores em conjunto: ion trap (TI) e tempo-de-vôo (TOF). O espectrômetro de massas operou em alta resolução e a precisão de massas foi otimizado sob as seguintes condições: voltagem ESI a -3,5 kV (modo de íon positivo); nebulizador de gás-N₂ taxa de fluxo a 1,5 L.min⁻¹; curva de desorção de linha (CDL) temperatura de interface a 200°C; pressão de gás de secagem-N₂ a 100 kPa, com tempo de acumulação octaplo-íons de 100 ms. Os espectros de massa foram obtidos no modo de varredura completa dentro da faixa de m/z 100-500.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1 Preparação e caracterização dos materiais

O monolito de cordierita, denominado simplesmente como Monolito foi cortado, impregnado com Co e Fe, calcinado e posteriormente submetido a um processo de deposição catalítica de vapor químico com etanol.

A Figura 1A mostra o monólito puro antes do processo de impregnação e calcinação. Após imersão do monólito na solução de nitrato de cobalto, ele adquiriu uma coloração rosa, Figura 1B, característico dos íons de cobalto. Após calcinação, o monólito passou a apresentar uma coloração preta fosca, característico do óxido de cobalto, Figura 1C. Observa-se na imagem que o material impregnado e o calcinado possuem coloração uniforme sugerindo uma impregnação de Co em todo o monólito de forma satisfatória e aparentemente uniforme, inclusive nas paredes interiores dos canais do monólito. O monólito impregnado com Co, após calcinação, foi nomeado MonoCo.

A Figura 1D mostra o monólito obtido após a CCVD com etanol, de coloração preta e de aspecto diferente do material calcinado anterior, sugerindo a deposição de carbono na superfície do monólito, devido ao desaparecimento do perfil opaco do MonoCo.

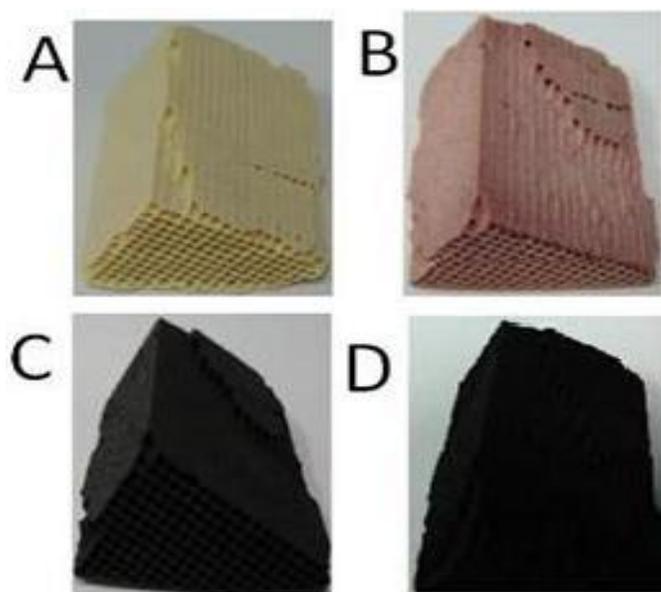


Figura 1. Imagens dos monólitos: (A) monólito virgem; (B) monólito após impregnação de Co, sem calcinação; (C) monólito impregnado com Co após calcinação a 650°C , MonoCo; (D) monólito com Co após processo CCVD com etanol, MonoCoC.

A Figura 2 mostra os materiais preparados com ferro. A Figura 2A apresenta Monolito em sua coloração clara original. Já na Figura 2B é observado o monolito após impregnação do sal de ferro seguido da calcinação, MonoFe. Após a calcinação o monolito adquire uma coloração laranja característica de óxido de ferro. Após a CCVD com etanol o material se torna preto, devido à deposição de carbono em sua superfície, MonoFeC, Figura 2C.

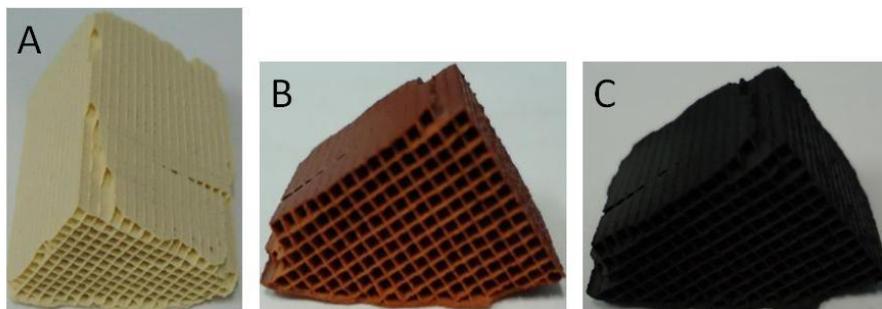


Figura 2. Monolitos de cordierita: (A) Monolito virgem; (B) Monolito com ferro após calcinação, MonoFe; e (C) monolito com ferro após calcinação e submetido ao processo CCVD de etanol, MonoFeC.

Os materiais foram caracterizados por DRX, Figura 3. O padrão de difração característico da cordierita foi identificado no monolito puro e nas duas amostras, sugerindo que a estrutura da cordierita não sofreu modificação com a introdução dos sais metálicos e com a calcinação a 650°C. Observa-se que ambas as amostras apresentam predominantemente picos característicos do suporte, cordierita. Para a amostra com cobalto, MonoCo, não foi possível identificar nenhum sinal referente ao cobalto, devido, provavelmente, à sua baixa concentração na amostra, equivalente a 1,6% em massa, determinado por espectrometria de absorção atômica.

Para a amostra contendo ferro, MonoFe, são observados três picos de reflexão em 24, 34 e 36° característicos de hematita, Fe_2O_3 , formada após calcinação a 650°C do material

impregnado com o sal de ferro. De forma semelhante, os picos atribuídos à fase de ferro também estão com baixa intensidade, devido à sua baixa concentração na amostra, 1,5% em massa.

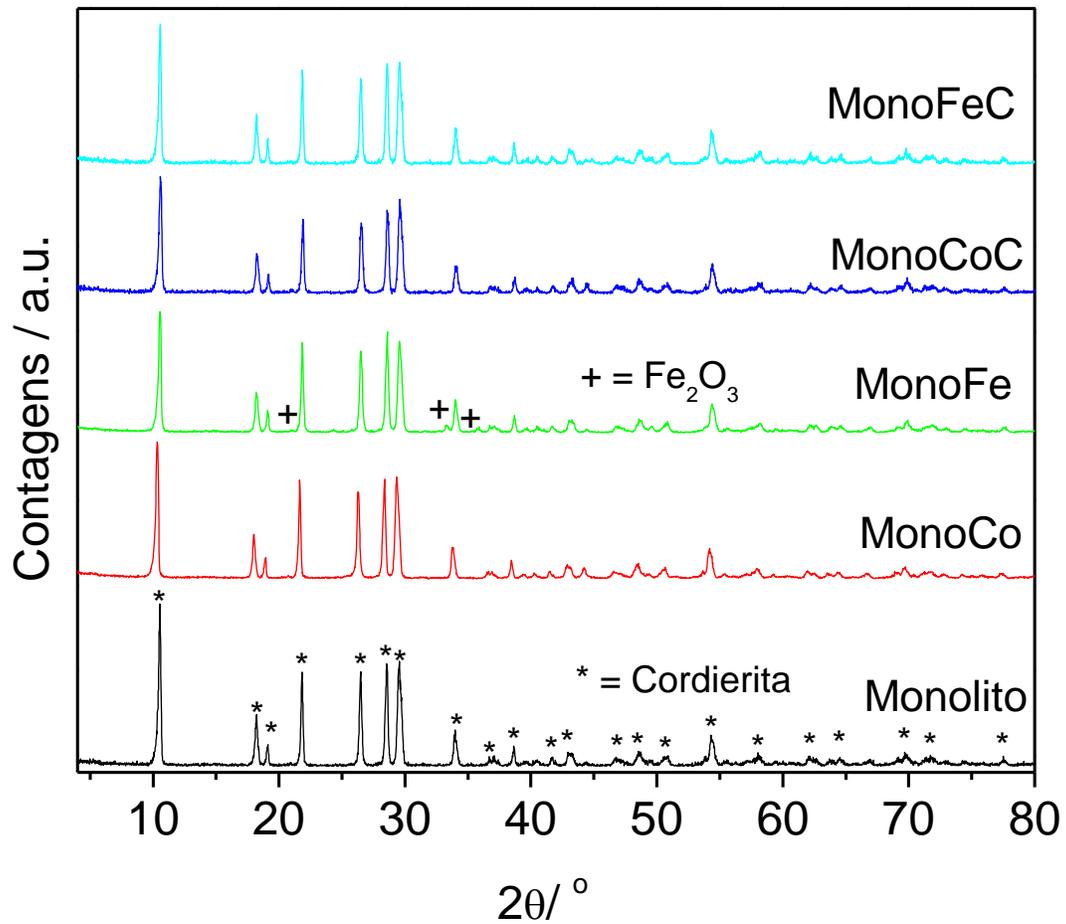


Figura 3. Padrões de difração de raios X para MonoCo e MonoFe.

A Figura 4 mostra as curvas obtidas pela análise termogravimétrica (TG) dos monolitos MonoCoC e MonoFeC, após CCVD.

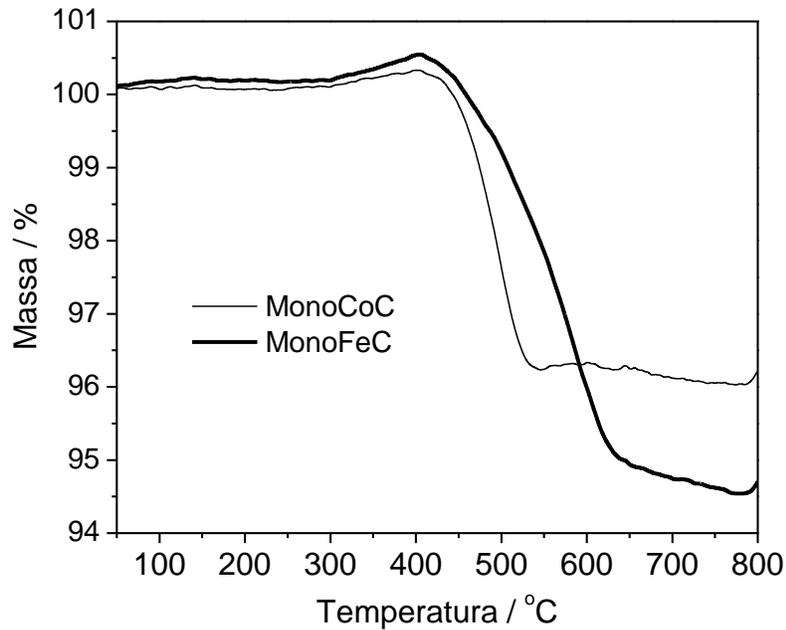


Figura 4. Curvas TG obtidas para MonoCoC e MonoFeC, em ar.

Nas curvas TG pode ser observado, entre 200-400°C, um pequeno ganho de massa, inferior a 1%, devido à oxidação dos metais. Os óxidos metálicos formados durante a calcinação provavelmente sofreram redução com a reação com etanol, formando fases reduzidas de Co e Fe. Após 400°C observa-se uma perda de massa atribuída à oxidação do carbono depositado na superfície das amostras durante o processo CCVD, de acordo com a Equação 1.



Nota-se que o material contendo cobalto, MonoCoC, apresenta uma perda de massa de cerca de 4%, enquanto o material com ferro, MonoFeC, teve uma perda de massa igual a 6%. Esses valores estão diretamente relacionados à quantidade de carbono presente em cada material, sendo superior na amostra contendo ferro. O teor em massa de carbono determinado pela análise elementar para o MonoCoC foi de 7%, enquanto que para o MonoFeC foi de 10%. Mesmo estes resultados de análise elementar estarem um pouco acima das perdas de massa observadas para o

MonoCoC e MonoFeC em suas curvas TG's, ambos concordam que há maior conteúdo de carbono no MonoFec em relação ao MonoCoC.

Os monolitos que foram submetidos à CCVD, MonoCoC e MonoFeC, foram estudados por espectroscopia Raman e os espectros obtidos encontram-se na Figura 5. Para ambos os monolitos são observadas a banda D próxima a 1350 cm^{-1} , associada a estruturas de carbono defeituosas ou desorganizadas, e a banda G em 1600 cm^{-1} , relativa a estruturas de carbono organizadas, tais como grafite, nanotubos ou filamentos de carbono. Uma medida do grau de organização das estruturas de carbono produzidas na superfície desses monolitos é a razão entre as intensidades dessas duas bandas, I_G/I_D . Para MonoCoC a razão I_G/I_D é igual a 0,48, enquanto que para MonoFeC, $I_G/I_D = 0,28$. Portanto, conclui-se que o monolito impregnado com o catalisador de cobalto, MonoCo, foi capaz de gerar estruturas de carbono mais bem grafitizadas que o catalisador com ferro, MonoFe.

Uma associação entre os resultados obtidos por TG, análise elementar e o espectro Raman, mais precisamente a relação I_G/I_D , revela que a maior capacidade dos átomos de ferro em catalisar a geração de estruturas de carbono em nada tem a ver com sua condição de propiciar a formação de estruturas mais organizadas, como observado para o cobalto. Isso indica que qualitativamente o cobalto cumpre melhor essa função.

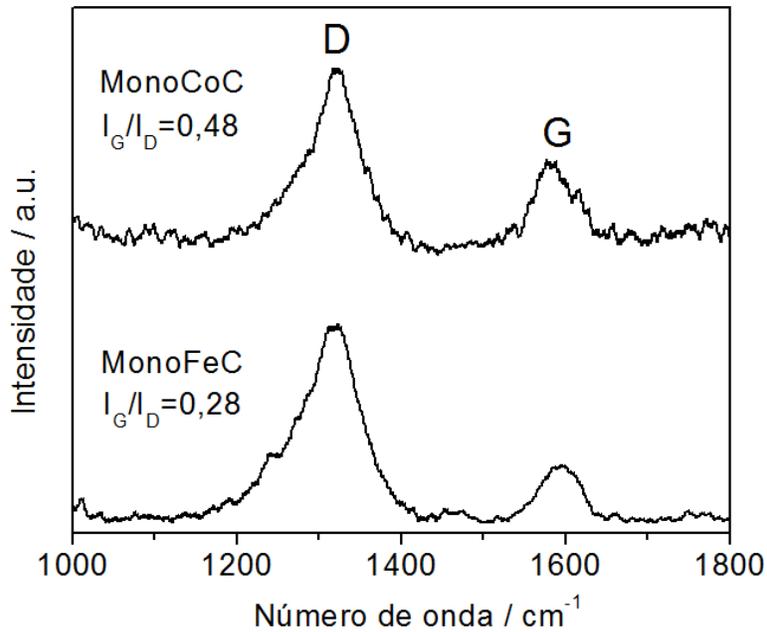


Figura 5. Espectro Raman obtidos para o MonoCoC e o MonoFeC.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar a morfologia dos materiais preparados a partir dos monolitos de cordierita. Imagens MEV obtidas para MonoCoC e MonoFeC são mostradas na Figura 6.

As imagens da Figura 6 demonstram a diferença entre a superfície do monolito e as superfícies do MonoCoC e do MonoFeC. A superfície do monolito possui um aspecto liso, sendo constituída por placas de cordierita. Enquanto que em ambas as peças cerâmicas após o processo CCVD são perceptíveis os aglomerados de filamentos de carbono, principalmente para MonoCoC, que apresenta diversos filamentos dispostos de forma linear com pelo menos 5 μm de comprimento e diâmetro entre 35 e 70 nm. Ainda, para essa amostra é possível distinguir os núcleos metálicos de cobalto dos filamentos de carbono. Todavia, mesmo se observando alguns filamentos de carbono nas imagens do MonoFeC, notou-se que este possui quantidade maior de filamentos emaranhados, muitas vezes retorcidos, o que caracteriza regiões de defeitos. O

diâmetro desses filamentos variou de 100 a 150 nm. Isso sugere que o tamanho das nanopartículas de cobalto impregnado na cordierita possa ter um diâmetro inferior ao diâmetro das nanopartículas de ferro.

A análise dessas imagens corrobora com os resultados obtidos através da espectroscopia Raman, Figura 5, em que, pela razão entre as intensidades das bandas D e G, evidenciou-se que o MonoCoC apresenta maior grau de organização em suas estruturas de carbono que o MonoFeC.

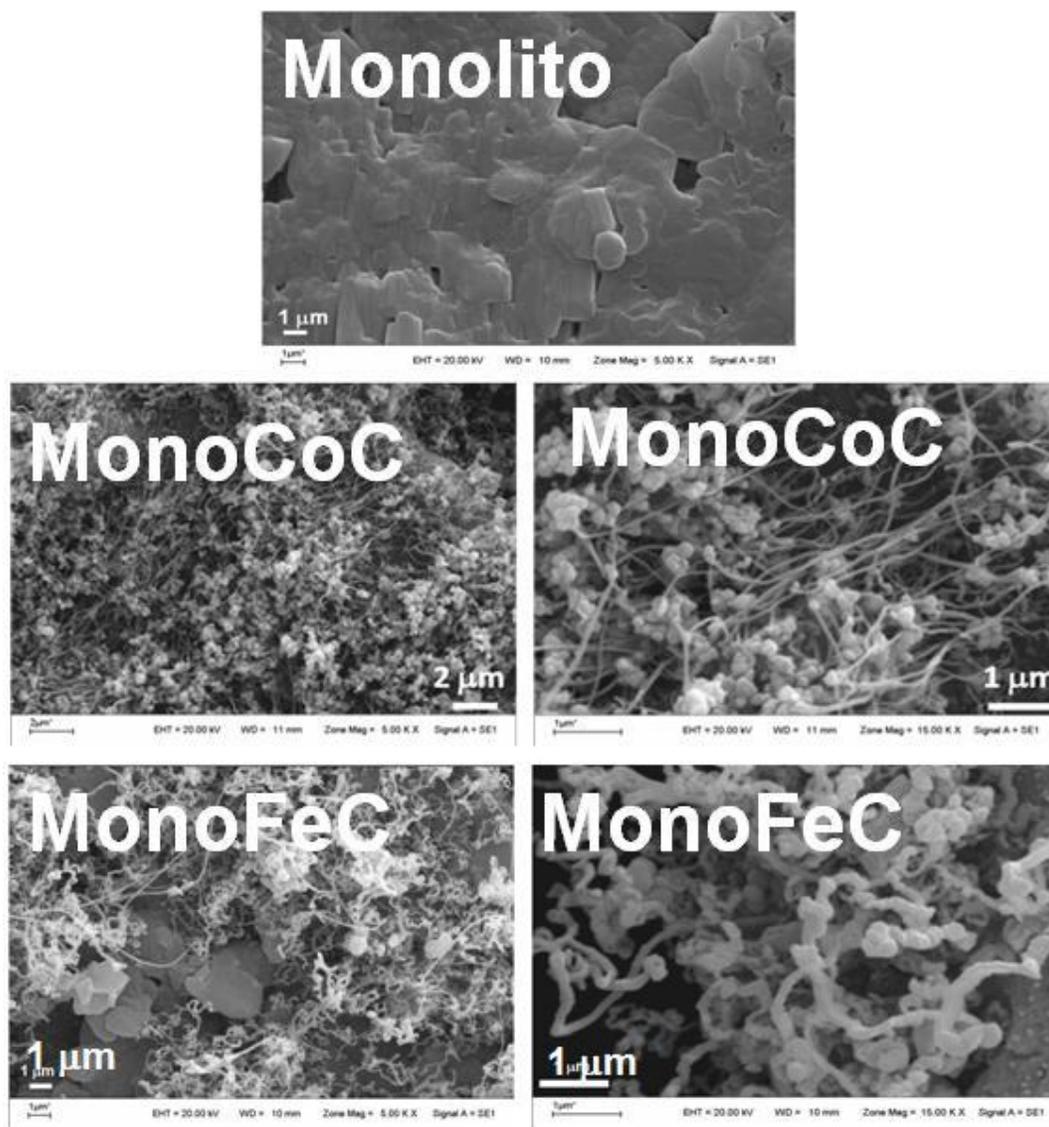


Figura 6. Imagens obtidas por MEV para o monolito puro e MonoCoC e MonoFeC.

Imagens obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) do material MonoCoC são apresentadas na Figura 7. Essas imagens mostram nanopartículas metálicas (mais escuras) com diâmetro entre 20 e 50 nm, encapsuladas por carbono grafítico (mais claro). Observa-se também a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, com diâmetros de 10 a 33 nm, indicados pelas setas vermelhas. No detalhe da imagem, o núcleo metálico responsável pelo crescimento dos nanotubos de carbono.

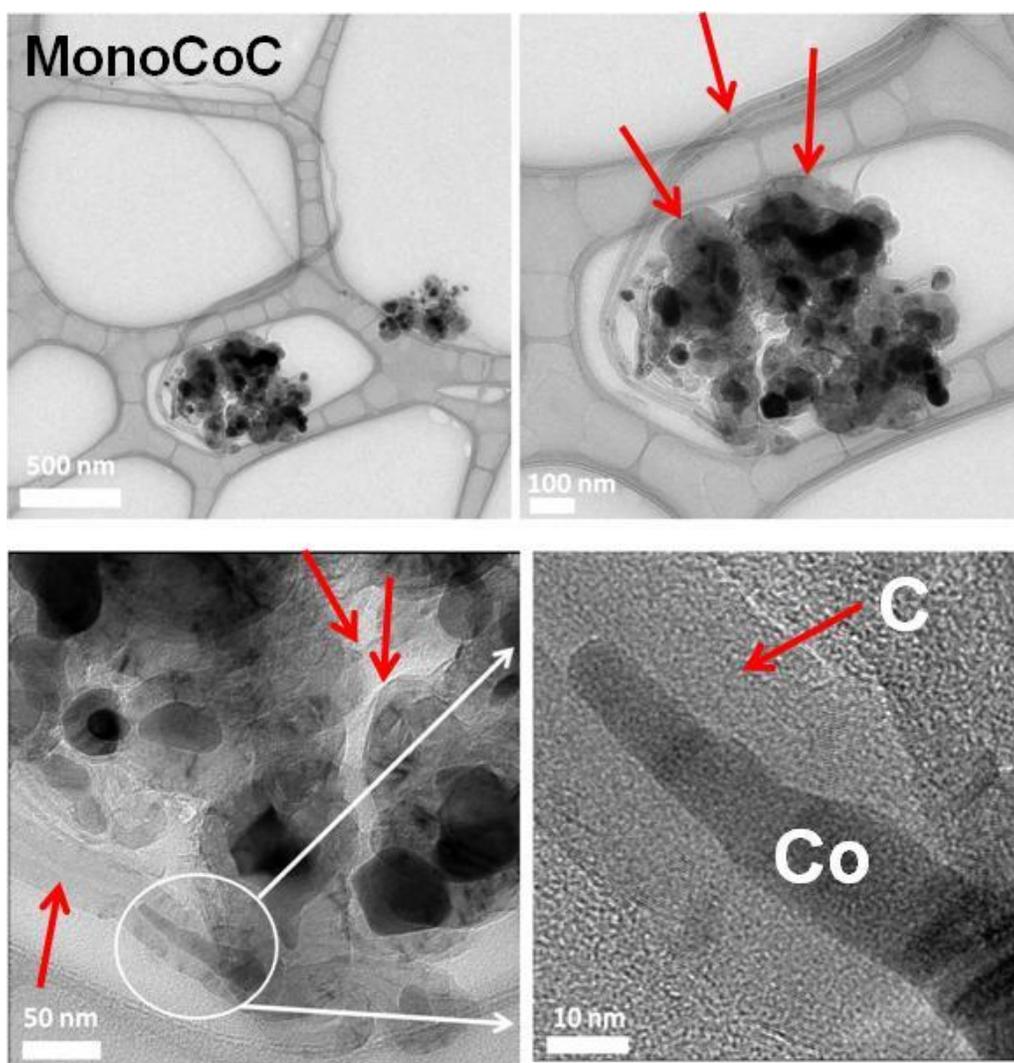


Figura 7. Imagens obtidas por MET para MonoCoC.

Na Figura 8 são apresentadas as imagens de MET do MonoFeC e espectro EDS de algumas regiões da amostra. Os núcleos metálicos de ferro exibem diâmetro entre 30 e 90 nm e também encontram-se totalmente encapsulados por carbono. Nessa amostra é possível observar nanotubos de paredes múltiplas com diâmetro entre 10 e 60 nm, nanofibras de carbono, frações de carbono amorfo e aglomerado.

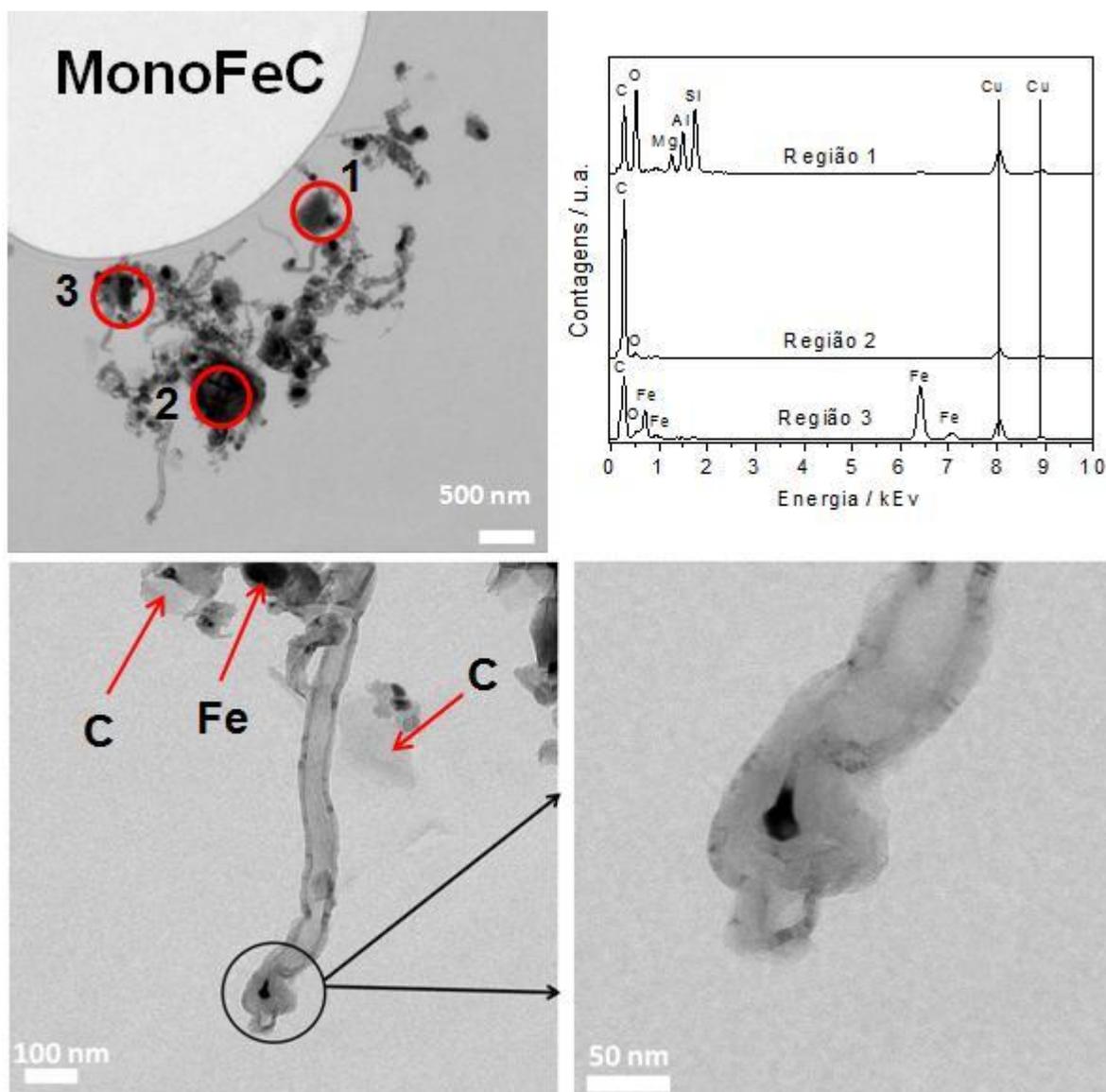


Figura 8. Imagens obtidas por MET e espectros EDS para o MonoFeC.

O espectro de microanálise de energia dispersiva – EDS presente na Figura 8 fez um mapeamento interessante da amostra na primeira imagem. A Região 1 é composta basicamente por cordierita (Al, Si, Mg e O), ou seja, o monolito utilizado como suporte para a impregnação do catalisador. A Região 2 é composta predominantemente por carbono segundo essa análise. Já a Região 3 é uma região que possui nanopartículas de ferro e ainda a presença de carbono. É importante salientar que o sinal de cobre que aparece nos três espectros deve ser provenientes do porta amostra utilizado na análise, que é composto por esse elemento.

5.3.2 Catálise em sistema heterogêneo

A eficiência dos catalisadores produzidos neste trabalho, MonoCo, MonoFe e também dos compostos submetidos à CCVD, MonoCoC e MonoFeC, como promotores de reações em sistema heterogêneo foi testada em reações de oxidação de quinolina e azul de metileno (AM) com peróxido de hidrogênio e ácido fórmico. Ambos os materiais foram deixados em contato com a solução do contaminante até atingir o equilíbrio de adsorção por 24 h e observou-se que menos que 1% de quinolina ou AM é adsorvido neste período. O baixo potencial do MonoCoC e MonoFeC de agirem como adsorventes está associado ao baixo teor de carbono presente em cada uma dessas amostras.

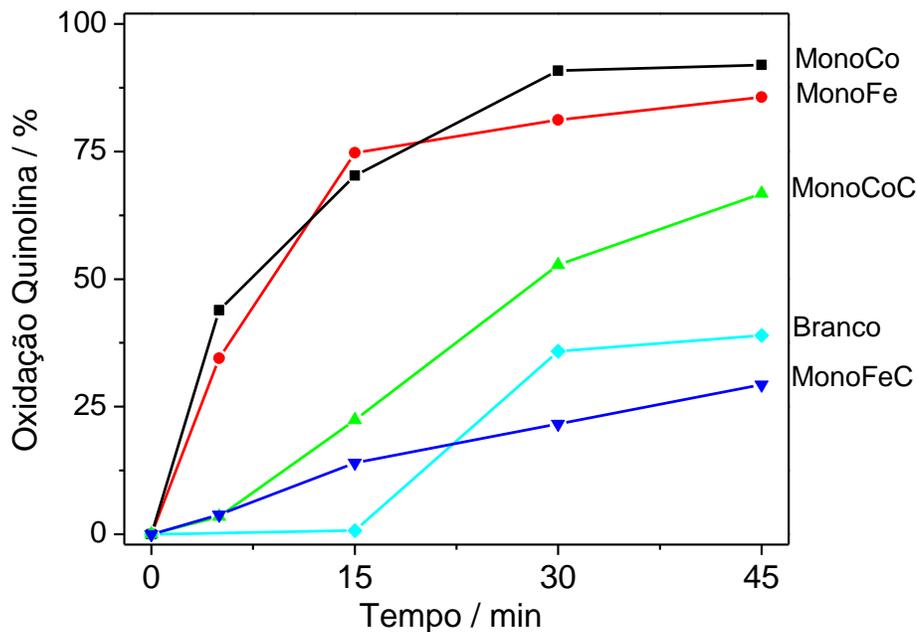


Figura 9. Remoção da quinolina por MonoCo e MonoFe.

A Figura 9 mostra a performance do MonoCo, MonoFe, MonoCoC e MonoFeC na reação de oxidação da quinolina. A oxidação de 30 ppm de quinolina medidos em massa de nitrogênio por grama de catalisador corresponde a 100% da amostra presente em cada sistema. A taxa de conversão para o MonoCo e MonoFe parece ser semelhante. Com 15 minutos de reação cerca de 70% da quinolina foi oxidada na presença desses dois catalisadores, sendo que sem o catalisador, sistema denominado como o branco, ocorreu menos que 5% de oxidação. A conversão de quinolina na presença desses catalisadores praticamente alcança os 100% de conversão em até 45 min.

A cinética das reações envolvendo os materiais com carbono, MonoCoC e MonoFeC, mostrou-se inferiores ao dos materiais análogos sem carbono, tal que para o MonoCoC, em 15

minutos, apenas cerca de 20% da quinolina foi consumida, enquanto que para o sistema contendo o MonoFeC menos de 15% da quinolina foi oxidada. O recobrimento das partículas metálicas por carbono pode ter sido a causa da redução do potencial oxidativo desses materiais. Esse recobrimento pode ter deixado menos expostas as espécies ativas para ativar o H_2O_2 .

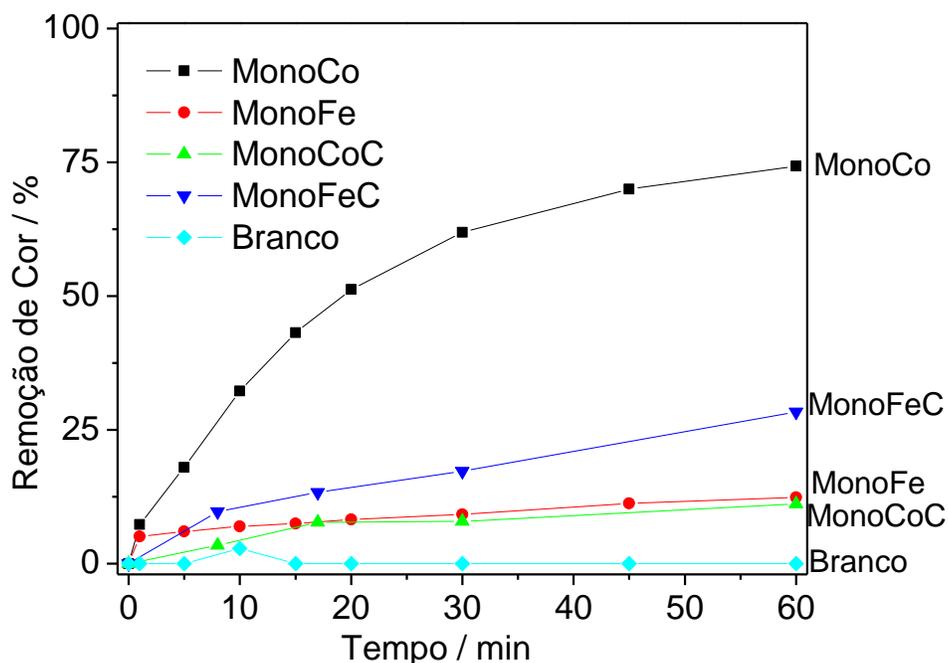


Figura 10. Remoção de azul de metileno (50 ppm) por MonoCo e MonoFe.

A Figura 10 mostra a atividade do MonoCo, MonoFe, MonoCoC e do MonoFeC na oxidação do AM. A taxa de conversão para o MonoFe foi bem inferior à taxa de conversão apresentada pelo MonoCo. Este resultado pode estar associado à presença de espécies mais reduzidas na amostra de cobalto em relação à amostra de ferro. Espécies mais reduzidas tais como Fe^{2+} e Co^{2+} são altamente ativas para decompor peróxido pelo processo Fenton [17, 18]. Por difração de raios-X foi observado apenas a presença de Fe^{3+} , como hematita presente na amostra MonoFe o que justifica o resultado. A fase de cobalto não pode ser identificada, mas o resultado indica que espécies de cobalto ativas estão mais expostas ao meio favorecendo o

processo de oxidação. A oxidação do AM no sistema contendo o MonoCo atingiu cerca de 75% de remoção da cor em 1 h de reação.

As taxas de conversão para os materiais recobertos com carbono variaram diferentemente para os diferentes metais. A adição de carbono no material contendo ferro favoreceu a remoção do AM do meio. Isso pode estar associado a uma pré-concentração do AM no material carbonáceo, o que favoreceu sua oxidação na superfície do material pelo ferro exposto. No caso do cobalto, a adição de carbono diminuiu a capacidade de remoção do AM. Isso pode estar associado ao recobrimento das fase ativas pelo carbono.

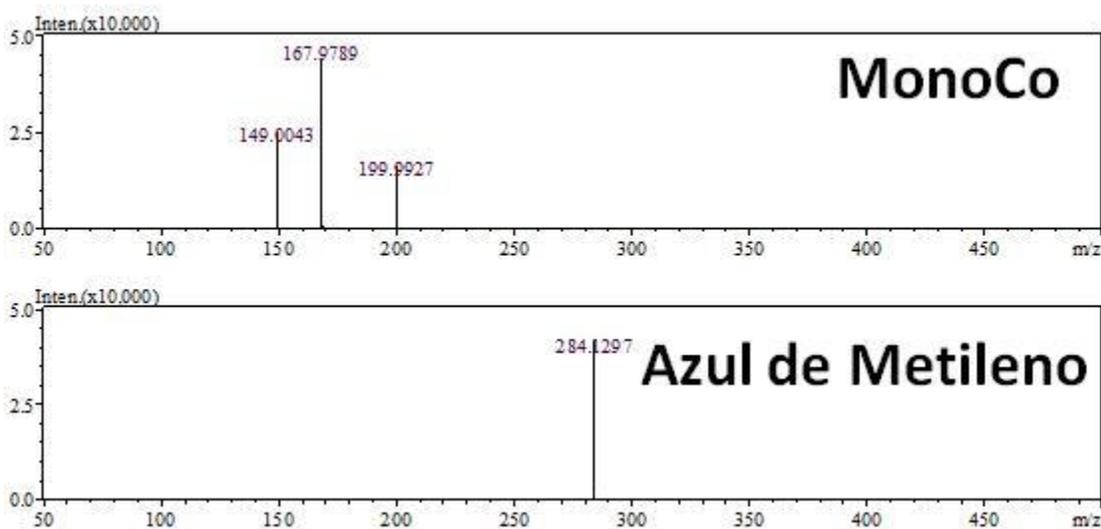


Figura 11. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo positivo para monitoramento das reação de oxidação do AM com emprego do catalisador MonoCo pelo processo Fenton.

Pelos espectros de massas, Figura 11, observa-se que foi possível oxidar o AM utilizando-se o MonoCo. Compostos de m/z 149, 168 e 200 puderam ser identificados. As possíveis estruturas desses três intermediários são apresentadas na Figura 12, ambos são produtos da fragmentação da molécula do AM, m/z 284, durante o processo de oxidação.

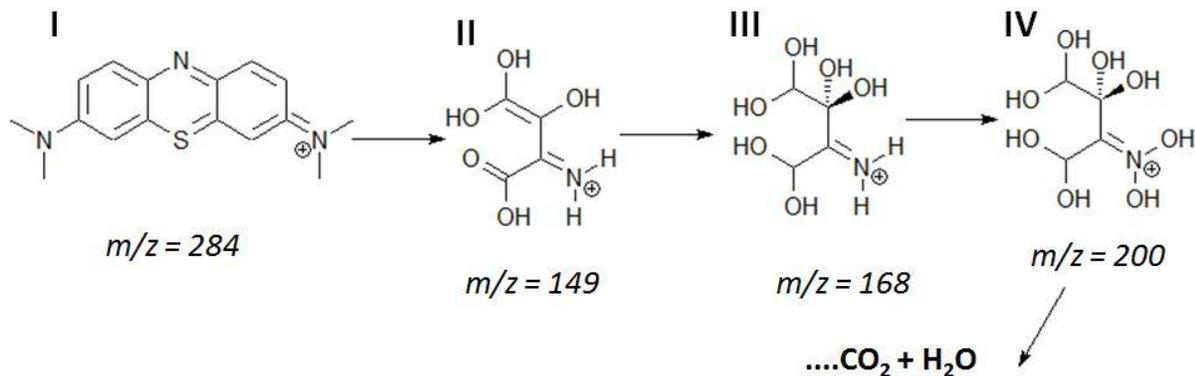


Figura 12. Esquema de oxidação do AM com formação de possíveis intermediários através das reações Fenton com o emprego do MonoCo e MonoFe.

Os diferentes materiais estão sendo estudados em reações de degradação de outros AM e ainda na oxidação de outros contaminantes, com resultados promissores. Futuramente, espera-se realizar alguns testes em reatores de fluxo contínuo afim de avaliar a performance dos mesmos catalisadores nessas condições.

5.4. Conclusão

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que foi possível impregnar nanopartículas de catalisadores metálicos, i.e. Fe ou Co, na superfície de uma peça de monolito cerâmico com dimensões macroscópicas. Além disso, foi aplicado um método simples e de baixo custo, CCVD, para hidrofobização da superfície de monolitos cerâmicos de cordierita por meio do recobrimento parcial de sua superfície com filamentos de carbono. Testes de oxidação do contaminante nitrogenado quinolina usado como modelo de contaminante presente no petróleo e do corante AM comprovaram a capacidade dos compósitos de promover a catálise heterogênea.

5.5. Referências Bibliográficas

- [1] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, et. al., *Appl. Catal. B: Environ*, 132-133 (2013) 479-486.
- [2] F. Kapteijn, J.J. Heiszwolfet, T.A. Nijhuis, et. al., *Cattech*, 3, (1999) 24-41.
- [3] T. Vergunst, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A: Gen.*, 213 (2001) 179-187.
- [4] J.J.W. Bakker, M.T. Kreutzer, K. de Lathouder, et. al., *Catal. Today*, 105 (2005) 385-390.
- [5] M.T. Kreutzer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, et. al., *Chem. Eng. Sci.*, 60 (2005) 5895-5916.
- [6] K.M. de Lathouder, J.J.W. Bakker, F. Kapteijn, *Chem. Eng. Res. Des.*, 84 (2006) 390-398.
- [7] T.J. Schildhauer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Process.*, 44 (2005) 695-699.
- [8] A.F.P. Cadenas, M.M.P. Zieverink, F. Kapteijn, et. al., *Carbon*, 44 (2006) 173-176.
- [9] F. Kapteijn, R.M. de Deugd, J.A. Moulijn, *Catal. Today*, 105 (2005) 350-356.
- [10] A.F.P. Cadenas, M.M.P. Zieverink, F. Kapteijn, et. al., *Catal. Today*, 105 (2005) 623-628.
- [11] M.A. Ulla, A. Valera, T. Ubieto, et. al. *Catal. Today*, 133 (2008) 7-12.
- [12] E. Soghrati, M. Kazemeini, A.M. Rashidi, et. al., *Proced. Eng.*, 42 (2012) 1484-1492.
- [13] S.M. Torres, A.F.P. Cadenas, F. Kapteijn, et. al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 89 (2009) 411-419.
- [14] E.G. Bordejé, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon*, 40 (2002) 1079-1088.
- [15] T. Vergunst, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon*, 40 (2002) 1891-1902.
- [16] E.G. Bordejé, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Today*, 69 (2001) 357-363.
- [17] A.A.S. Oliveira, I.F. Teixeira, L.P. Ribeiro, et. al. *Appl. Catal. A: Gen.*, 456 (2013) 126-134.
- [18] A. Aguiar, D. Contreras, J. Rodríguez, *Quim. Nova*, 30 (2007) 623-628.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÃO GERAL

Foram desenvolvidos neste trabalho novos materiais capazes de atuarem como adsorventes e catalisadores para remoção de contaminantes orgânicos, como compostos nitrogenados presentes no petróleo e corantes. Para isso, produziu-se nanopartículas magnéticas de cobalto recobertas com carbono capazes de atuar tanto como material adsorvente como suporte para metais com aplicações variadas. Ainda, monolitos cerâmicos impregnados com cobalto e ferro foram utilizados com sucesso na degradação desses contaminantes através dos processos de oxidação, conseguindo-se também produzir filamentos de carbono em sua superfície.

Esses materiais possuem propriedades e aplicações promissoras, o que justifica a atenção e interesse em seu desenvolvimento no futuro no âmbito da tecnologia ambiental.