

**Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química**

Aline Almeida da Silva Oliveira

**Compósitos Anfifílicos Magnéticos contendo ferro e
carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações**

Belo Horizonte

2014

UFMG/ICEx/DQ. 1042^a

T. 471^a

Aline Almeida da Silva Oliveira

Compósitos Anfifílicos Magnéticos contendo ferro e carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações

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

Belo Horizonte

2014

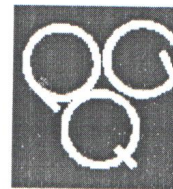
O481c Oliveira, Aline Almeida da Silva
2014 Compósitos anfifílicos magnéticos contendo ferro e
T carbono [manuscrito] : síntese, caracterização e
aplicações / Aline Almeida da Silva Oliveira. 2014.
[xiii], 167 f. : il.

Orientadora: Flávia Cristina Camilo Moura.

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

1. Química inorgânica - Teses 2. Ferro - Teses 3.
Resíduos - Teses 4. Nanotubos de carbono - Teses 5.
Oxidação - Teses 6. Catálise - Teses 7. Adsorção -
teses I. Moura, Flávia Cristina Camilo, Orientadora I.
Título.

CDU 043



"Compósitos Anfifílicos Magnéticos Contendo Ferro e Carbono: Síntese,
Caracterização e Aplicações"

Aline Almeida da Silva Oliveira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Flávia Cristina Camilo Moura - Orientadora
UFMG

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado
UFMG

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem
UFMG

Profa. Ana Cláudia Bernardes Silva
UFSJ

Prof. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho
UFPE

Belo Horizonte, 01 de setembro de 2014.

Dedico esta tese de doutorado à
vovó Mierte e ao vovô Rui (*in
memoriam*), que de algum lugar
próximo deve se orgulhar.

AGRADECIMENTOS

Esse trabalho nada mais é do que a soma de pequenas e grandes contribuições de várias pessoas que passaram por minha vida nesses últimos quatro anos. O que permanece é muito mais do que título, tese e artigos, é o que fica no coração. Agradeço imensamente a Deus pela oportunidade de viver tantos momentos bons e de conviver com pessoas especiais.

Gostaria de começar por aqueles que contribuíram diretamente com meu trabalho:

- Agradeço primeiramente, à minha orientadora, **Profa. Flávia Moura**, a grande responsável por eu estar aqui hoje. Ela que me acolheu com toda a minha bagagem e me deu a chance de recomeçar. Que sempre me aconselhou e orientou com carinho, mas acima de tudo, respeitou as minhas escolhas. Que compreendeu meus anseios e dificuldades como profissional e mãe. E que me ensinou sobre química, sobre licenciatura e muito mais. Não tenho dúvidas de que foi Deus que a escolheu como minha orientadora.

- Agradeço aos colegas do GruTAm:

Adriana, Alice, Angélica, Camila de Paula, Camila Zanini, Fabiano, Henrique (Soneca), Juber, Mateus, Patrícia, Paula, Rafael, Raquel, Renata, que contribuíram de forma muito positiva, especialmente durante os deliciosos momentos do café.

Demétrio e Jamerson, meus amigos, que tornaram meu tempo no laboratório muito mais prazeroso.

Profa. Ana Paula, Ana Luiza, Eleonice, Fernandinha, Paula, Tati e Therese, eu deveria ter aproveitado mais a adorável companhia de vocês...

Marcelo, que com sua admirável boa vontade e paciência, me ajudou com incontáveis apoios técnicos durante esse trabalho.

Minhas queridas alunas de IC: a eficiente e produtiva **Taís Christofani** e a delicada e dedicada **Amanda Martins**. O que seria de mim sem o trabalho e a companhia de vocês?

Prof. Rochel Lago, que me deixou ensinamentos valiosos para toda a vida.

Profa. Mari, sempre doce e solícita.

- Agradeço aos meus colaboradores:

Querido **Ivo Teixeira**, que passou de um aluno de IC especial para meu grande colaborador, que nunca deixou de me incentivar e apoiar. A esse me faltam palavras para agradecer.

Profa. Juliana Tristão da UFV, minha colaboradora e amiga, exemplo para mim.

Profa. Luciana Parreira da UFES, por quem eu tenho uma gratidão antiga e que continuou minha amiga e parceira durante o Doutorado.

José Domingos Ardisson do CDTN, pelas análises por espectroscopia Mössbauer, DRX e acima de tudo, pela enorme gentileza.

Profa. Vânia Pasa do LEC/UFMG, pelo otimismo e inúmeras ideias.

- Agradeço aos **colegas que colaboraram com diversas análises** nos equipamentos da infra-estrutura do Departamento de Química/UFMG. Todas as colaborações foram muito preciosas para o desenvolvimento do meu trabalho.

- **Aos funcionários do Departamento de Química**, em especial às meninas da secretaria da Pós graduação e aos meus amigos da portaria e do estacionamento, **Sr. Luiz, Sr. Edson e Sr. Carlos**, que me recebem todos os dias com um sorriso e sempre me perguntam sobre a família.

Eu não poderia deixar de agradecer também àqueles que atuaram nos bastidores e que influenciaram muito positivamente no meu trabalho.

- Ao **amor da minha vida Dudu**, meu marido, meu companheiro, meu amigo e meu ajudante oficial com a formatação dos textos. Como diria Nando Reis: “estranho seria se eu não me apaixonasse por você...”

- Às minhas amadas filhas, **Letícia e Melissa**, que enfeitam a minha vida e me fazem completa.

- Aos meus pais, **Walter e Liliam**, pelos apoios, investimentos, incentivos e amores incondicionais. Pelas ajudas com as crianças e, principalmente, por acharem tudo lindo!

- Aos meus amados **Brother, Natinha, Vovó, Tio Wander, Tio Wagner, Tia Kátia, família de Patos de Minas, novos amigos da ENS e velhos amigos do GJeSCLa**. Deus foi muito generoso quando colocou vocês em minha vida.

“Se chorei ou se sorri, o importante é que emoções eu vivi...” (Roberto Carlos)

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
1.1.	Materiais anfifílicos.....	1
1.2.	Emulsões	2
1.3.	Reações bifásicas.....	4
1.4.	Principais contaminantes do petróleo e seus combustíveis	4
1.5.	Compósitos de matrizes inorgânicas sintéticas com carbono.....	7
1.6.	Processo CVD – Chemical vapor deposition	7
1.7.	Compósitos de matriz rejeito com carbono: Lama Vermelha.....	9
1.8.	Ferro e suas fases	11
1.9.	Processo avançado de oxidação – Fenton.....	15
1.10.	Contaminantes emergentes: etinilestradiol e bisfenol A.....	17
1.11.	Objetivos	19
2.	Experimental.....	21
2.1.	Síntese dos Compósitos produzidos a partir de matrizes sintéticas: sílica e nanoalumina	21
2.2.	Síntese dos Compósitos produzidos a partir de matriz rejeito: lama vermelha	22
2.2.1.	Síntese dos compósitos de lama vermelha com etanol	23
2.2.2.	Síntese dos compósitos de lama vermelha com etileno e/ou acetonitrila (nanotubos de carbono dopados com N).....	23
2.3.	Comparação entre as metodologias de síntese dos compósitos	25
2.4.	Caracterização dos Compósitos.....	27
2.4.1.	Espectrometria de absorção atômica (EAA)	27
2.4.2.	Espectroscopia Mössbauer	27
2.4.3.	Difração de Raios X (DRX).....	27
2.4.4.	Medidas de magnetização	27
2.4.5.	Análise térmica.....	28

2.4.6.	Análise elementar (CHN).....	28
2.4.7.	Espectroscopia Raman	28
2.4.8.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
2.4.9.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	28
2.4.10.	Microanálise EDS (Energy dispersive spectroscopy).....	29
2.4.11.	Área superficial específica e porosidade.....	29
2.4.12.	Redução à temperatura programada (TPR).....	29
2.4.13.	Medidas de ângulo de contato	29
2.5.	Aplicação dos Compósitos.....	30
2.5.1.	Aumento da interface em sistemas bifásicos	30
2.5.2.	Reações de oxidação bifásicas.....	30
2.5.2.1.	Técnicas utilizadas para monitoramento das reações bifásicas.....	32
	- Cromatografia gasosa com detector FID (CG-FID)	32
	- Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS).....	32
	- Espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS)	32
	- Fluorescência de raios X (FRX).....	33
2.5.3.	Adsorção de contaminantes orgânicos em água	33
3.	Síntese e Caracterização dos Compósitos Anfifílicos.....	34
3.1.	Síntese e Caracterização dos Compósitos produzidos a partir de matrizes sintéticas: sílica e nanoalumina	35
3.1.1.	Síntese e Caracterização dos Compósitos de Sílica.....	35
3.1.1.1.	Redução à temperatura programada (TPR).....	36
3.1.1.2.	Espectrometria de absorção atômica (EAA)	38
3.1.1.3.	Espectroscopia Mössbauer	38
3.1.1.4.	Medidas de magnetização	41
3.1.1.5.	Análise térmica (TG).....	42
3.1.1.6.	Análise elementar (CHN).....	44
3.1.1.7.	Espectroscopia Raman	45

3.1.1.8.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
3.1.1.9.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	48
3.1.1.10.	Área superficial específica e porosidade.....	50
3.1.2.	Síntese e Caracterização dos Compósitos de Nanoalumina	53
3.1.2.1.	Redução à temperatura programada (TPR).....	54
3.1.2.2.	Espectrometria de absorção atômica (EAA)	55
3.1.2.3.	Espectroscopia Mössbauer	55
3.1.2.4.	Medidas de magnetização	58
3.1.2.5.	Análise térmica (TG)	59
3.1.2.6.	Análise elementar (CHN).....	61
3.1.2.7.	Espectroscopia Raman	62
3.1.2.8.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
3.1.2.9.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	67
3.1.2.10.	Área superficial específica	69
3.2.	Síntese e caracterização dos compósitos produzidos a partir de matriz rejeito: lama vermelha	71
3.2.1.	Síntese e Caracterização dos compósitos de lama vermelha com etanol	71
3.2.2.	Síntese e caracterização dos compósitos de lama vermelha com etileno e/ou acetonitrila (nanotubos de carbono dopados com N).....	80
3.2.2.1.	Análise elementar (CHN).....	81
3.2.2.2.	Espectroscopia Mössbauer	83
3.2.2.3.	Difração de Raios X	86
3.2.2.4.	Análise térmica (TG).....	87
3.2.2.5.	Espectroscopia Raman	88
3.2.2.6.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	91
3.2.2.7.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	92
3.2.2.1.	Microanálise EDS.....	94
3.2.2.2.	Área superficial específica e porosidade.....	96

3.3.	Comparação entre as propriedades dos compósitos produzidos	97
4.	Aplicações dos compósitos produzidos	100
4.1.	Promoção de interface em sistemas bifásicos	101
4.2.	Formação de emulsões	103
4.3.	Quebra de emulsões.....	110
4.4.	Reações de oxidação bifásicas.....	112
4.4.1.	Reações de oxidação bifásicas promovidas pelos compósitos de sílica	115
4.4.2.	Reações de oxidação bifásicas promovidas pelos compósitos de nanoalumina	125
4.4.3.	Reações de oxidação bifásicas promovidas pelos compósitos de Lv obtidos com etanol.....	132
4.5.	Reações de oxidação bifásicas promovidas pelos compósitos de Lv e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio	137
4.5.1.	Comparação entre os resultados de reações de oxidação bifásicas .	140
4.6.	Adsorção de contaminantes orgânicos em água	144
5.	Conclusões.....	149
6.	Referências.....	152
	ANEXO: PRODUÇÕES	163

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 – Esquema das faces do deus Janus para partículas anfílicas (adaptado de Crossley e colaboradores [3]).	1
Figura 1-2 - Estabilização de emulsões por partículas sólidas ([22] – adaptado).	2
Figura 1-3 – Representação esquemática de transformações de redução e oxidação sofridas por fases de ferro.	11
Figura 1-4 - Representação da estrutura cristalina da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).	12
Figura 1-5 - Representação da estrutura cristalina da magnetita (Fe_3O_4).	12
Figura 1-6 - Representação da estrutura cristalina da wüstita (Fe_{1-x}O).	13
Figura 1-7 – Representação esquemática da formação de solução sólida e carbetos de ferro na presença de carbono.	14
Figura 1-8 – Esquema mostrando um plano de uma solução sólida intersticial de carbono em $\gamma\text{-Fe}$.	14
Figura 1-9 - Diagrama de fases ferro-carbono ([181] – adaptado).	15
Figura 1-10 – Estruturas moleculares de etinilestradiol e bisfenol A.	18
Figura 1-11 – Representação esquemática do objetivo geral deste trabalho.	19
Figura 2-1 – Compósitos produzidos a partir de sílica e nanoalumina com diferentes teores de Fe e Mo.	21
Figura 2-2 - Esquema de síntese dos compósitos anfílicos de sílica ou nanoalumina.	22
Figura 2-3 - Materiais anfílicos magnéticos de lama vermelha e carbono aplicados em reações bifásicas.	23
Figura 2-4 – Representação esquemática da síntese dos compósitos produzidos a partir de Lv com etileno e/ou acetonitrila.	24
Figura 2.5 – Ilustração esquemática da medida do ângulo de contato.	30
Figura 2-6 – Esquema de aplicação dos compósitos anfílicos em reações de oxidação bifásicas.	31
Figura 3-1 – Compósitos anfílicos magnéticos a base de Fe/Mo/SiO ₂ parcialmente recobertos por carbono obtidos a partir da reação com metano.	35
Figura 3-2 - Esquema do processo de deposição química de vapor a temperatura programada (TPCVD).	36
Figura 3-3 - Perfis (a) TPR e (b) TPCVD para as amostras preparadas a partir de sílica-Fe/Mo e CH ₄ .	37
Figura 3-3 - Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o conjunto de materiais anfílicos de matriz sílica.	39
Figura 3-4 - Distribuição das fases de ferro dos materiais anfílicos de sílica obtida por espectroscopia Mössbauer.	41
Figura 3-5 - Curvas de magnetização obtidas para os materiais anfílicos SFe1%Mo0,1%, SFe5%Mo0,5% e SFe10%Mo1%.	42
Figura 3.6 – Compósitos anfílicos sob ação de um campo magnético externo: (a) na ausência de água e (c) dispersos em água.	42
Figura 3-7 – TG dos compósitos (a) sem Mo e (b) com Mo.	43

Figura 3-8 - Teor de carbono dos materiais de sílica obtido por análise elementar (CHN) e análise termogravimétrica (TG).	44
Figura 3-9 – Espectros Raman dos materiais anfifílicos de sílica ($\lambda = 532 \text{ nm}$).	46
Figura 3-10 - Imagens obtidas por MEV para sílica pura e materiais anfifílicos (setas indicam nanopartículas metálicas parcialmente recobertas).	47
Figura 3-11 - Imagens obtidas por MET para materiais anfifílicos de sílica	49
Figura 3.12 - Área superficial específica dos compósitos anfifílicos de sílica, obtida por adsorção de N_2 pelo método BET.....	50
Figura 3.13 – Isotermas de adsorção de N_2 para a sílica pura e materiais anfifílicos de sílica.....	51
Figura 3.14 – Distribuição de poros da sílica pura e dos compósitos anfifílicos de sílica obtidas pelo método BJH.	52
Figura 3-15 – Esquema de produção dos materiais anfifílicos de nanoalumina.	53
Figura 3-16 - Espectros Mössbauer para o conjunto de materiais anfifílicos de Al_2O_3 , obtidos em temperatura ambiente.	56
Figura 3-17 - Composição dos materiais em relação às fases contendo Fe obtida por Mössbauer.....	58
Figura 3-18 – Curvas de magnetização obtidas para os compósitos anfifílicos de nanoalumina contendo Mo.....	59
Figura 3-19 - Curvas TG obtidas para os compósitos de alumina (a) sem Mo e (b) com Mo.	60
Figura 3-20 - Teores de carbono dos compósitos obtidos por CHN e TG.....	61
Figura 3-21 - Espectros Raman dos materiais preparados a partir de TPCVD de nanoaluminas e metano ($\lambda = 532 \text{ nm}$).	63
Figura 3-22 - Espectros Raman na região de baixa frequência para o conjunto de amostras produzidas a partir de alumina ($\lambda = 785\text{nm}$).	63
Figura 3-23 - Imagens MEV obtidas para compósitos anfifílicos de alumina.	66
Figura 3-24 - Imagens obtidas por MET para AFe10% e AFe10%Mo1%.	68
Figura 3-25 – Valores de área superficial obtidos pelo método BET para os compósitos de nanoalumina.....	69
Figura 3-26 - Isotermas de adsorção dos materiais anfifílicos de nanoalumina.....	71
Figura 3-27 – Representação esquemática dos compósitos de Lv com carbono produzidos por CVD em leito fixo.....	72
Figura 3.28 - Curvas ReTP com etanol até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ para o experimento branco e para o experimento com lama vermelha.	72
Figura 3.29 - Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a lama vermelha pura (Lv) e produtos de CVD da LV com etanol (LvEt).....	73
Figura 3.30 - Difractogramas de raios X obtidos para a lama vermelha (Lv) e produtos de CVD com etanol (LvEt) a $500, 600, 700, 800, 900$ e $950 \text{ }^\circ\text{C}$	75
Figura 3.31 - Espectros Raman da Lv e compósitos preparados a partir de CVD com etanol a $600, 700, 700/1\text{h}, 700/3\text{h}, 800$ e 900°C	76
Figura 3.32 - Espectros Raman na região de baixas frequências.	77

Figura 3.33 - Valores de área superficial BET para LV e materiais obtidos após CVD com etanol a 500, 600, 700, 700/1h, 700/3h, 800, 900 e 950°C.....	78
Figura 3-34 – Imagens MEV e MET de compósitos anfífilicos de Lv e etanol preparados a 700, 800 e 900 °C.	79
Figura 3-35 – Representação esquemática dos compósitos de Lv e nanotubos de carbono produzidos por CVD em leito fluidizado.....	80
Figura 3.36 – Esquema proposto para os nanotubos de carbono parcialmente dopados com nitrogênio [216]......	81
Figura 3.37 -Teor de nitrogênio dos compósitos de Lv com nanotubos, obtido por análise elementar CHN.	82
Figura 3.38 -Teor de carbono dos compósitos de Lv com nanotubos, obtido por análise elementar CHN.	82
Figura 3-39 – Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o conjunto de compósitos a base de Lv e nanotubos de carbono.....	83
Figura 3-40 - Distribuição das fases de ferro dos compósitos anfífilicos de Lv e nanotubos de carbono, obtida por espectroscopia Mössbauer.....	85
Figura 3-41 - Padrões de difração de raios X obtidos para os compósitos produzidos com matriz Lv e nanotubos de carbono dopados.....	86
Figura 3-42 - Curvas TG obtidas para os compósitos de Lv e nanotubos de carbono, em atmosfera de ar sintético.	87
Figura 3-43 – Espectros Raman obtidos para os compósitos produzidos com Lv e nanotubos de carbono dopados ($\lambda = 633$ nm)......	89
Figura 3-44 – Detalhes da banda G nos espectros Raman obtidos para os compósitos de Lv e nanotubos de carbono.....	91
Figura 3-45. Imagens obtidas por MEV dos compósitos de Lv e NTC dopados com N.	92
Figura 3-46. Imagens obtidas por MET dos compósitos LVNTC, LVNTCN, LVNTC(PN1) e LVNTC(PN2).	93
Figura 3-47. Esquema dos tipos de nanotubos formados nos compósitos com lama vermelha.	94
Figura 3.48 – Espectros EDS com imagens das regiões analisadas – LvNTC(PN1). 95	
Figura 3.49 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ obtidas para os compósitos de Lv e nanotubos de carbono LvNTC, LvNTCN, LvNTC(PN1) e LvNTC(PN2).	96
Figura 3.50 – Área superficial BET para Lv e compósitos com nanotubos de carbono.	97
Figura 4-1 – Imagens de ângulo de contato entre SFe10%Mo1% e uma gota de água.	101
Figura 4-2 – Medidas de ângulo de contato e teor de carbono determinados para os compósitos anfífilicos de sílica.	102
Figura 4-3 – Esquema de estrutura para os materiais anfífilicos e sua orientação em emulsões do tipo o/a.	102
Figura 4-4 – Metodologia simplificada para estudos de formação de emulsões.....	103
Figura 4-5 - Imagens de mistura bifásica de óleo de soja/água e emulsão formada com o compósito AFe10%.	104

Figura 4-6 – Barreira mecânica de estabilização de emulsões: (a) imagem microscópica real e (b) figura esquemática.	104
Figura 4-7 - Imagens microscópicas de emulsões de óleo de soja em água estabilizadas pelos diferentes compósitos anfifílicos.	105
Figura 4-8 - Imagens microscópicas de emulsões de decalina em água estabilizadas pelos diferentes compósitos anfifílicos.	106
Figura 4-9 – Imagens de formação e quebra de emulsão de decalina e água com o compósito SFe10%.	107
Figura 4-10 – (a) Mistura água/cicloexano antes da agitação e (b,c) imagens microscópicas de emulsões formadas com os materiais AFe5% e SFe5%, respectivamente.	108
Figura 4-11 – Interação dos compósitos de Lv e nanotubos de carbono com sistema cicloexano/água.....	109
Figura 4-12 - Orientação dos compósitos anfifílicos em emulsões óleo/água, obtida por espectroscopia Raman.	110
Figura 4-13 – Esquema de quebra de emulsão promovida pelos materiais anfifílicos.	111
Figura 4-14 – Imagens do processo de quebra de emulsão natural de biodiesel promovida pelos materiais anfifílicos magnéticos.	111
Figura 4-15 - Imagens de sistemas biodiesel/água após adição, dispersão e remoção magnética dos compósitos anfifílicos (1000 mg L ⁻¹).....	112
Figura 4-16 – Proposta de mecanismo de atuação dos materiais anfifílicos na oxidação bifásica de contaminantes orgânicos.	113
Figura 4-17 – Imagens dos compósitos de sílica em oxidações bifásicas.....	115
Figura 4-18 – Remoção de DBT promovida pelos materiais anfifílicos de sílica (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em cicloexano – 500 ppm S, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).....	116
Figura 4.19 – Cromatogramas da fase orgânica obtidos CG-MS durante reação de oxidação de DBT com SFe5%Mo0,5%.....	117
Figura 4-20 - Mecanismo de remoção de compostos sulfurados pela oxidação com H ₂ O ₂ e extração em fase aquosa.....	118
Figura 4.21 – Espectros de massas obtidos para os picos identificados como 1 e 2, respectivamente, nos cromatogramas da Figura 4.19	119
Figura 4-22 – Remoção de quinolina pelos anfifílicos de sílica (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL quinolina em cicloexano – 500 ppm N, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).....	119
Figura 4-23 – Acompanhamento da remoção de DBT com compósitos anfifílicos de sílica, por UV-Vis (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em cicloexano – 50 ppm, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	120
Figura 4-24 – Cinética de remoção de DBT pelos materiais de sílica (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em cicloexano – 50 ppm S, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	122
Figura 4-25 – Constantes de velocidade de oxidação do DBT para os materiais de sílica (t.a., 20 mg material, 5 mL DBT em cicloexano – 50 ppm, 1 mL H ₂ O ₂ 30%)....	122
Figura 4-26 – Remoção de enxofre no diesel S1800 pelos materiais de sílica (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT diesel S1800, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	123

Figura 4-27 – Monitoramento de reações de oxidação de quinolina pelos materiais anfílicos de sílica (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL quinolina em cicloexano – 30 ppm N, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	124
Figura 4-28 – Estrutura do corante azoico Sudan-IV, C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O.	125
Figura 4-29 - Descoloração do corante Sudan IV por reações Fenton catalisadas pelos materiais anfílicos de alumina (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL Sudan-IV em decalina – 500 ppm, 1 mL H ₂ O ₂ 30%, 6 mg FeSO ₄ para Fenton Clássico).	126
Figura 4-30 – Imagens dos experimentos branco e AFe10% após 60 min.	126
Figura 4-31 - Estudo de otimização da quantidade de FeSO ₄ adicionada durante a oxidação do Sudan-IV por Fenton clássico (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL Sudan-IV em decalina – 500 ppm, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	128
Figura 4-32 - Estudo de reutilização do material para oxidação de Sudan-IV por Fenton clássico (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL Sudan-IV em decalina – 500 ppm, 1 mL H ₂ O ₂ 30%, 6 mg FeSO ₄ para Fenton Clássico).	128
Figura 4-33 - Cinética de oxidação de DBT para os anfílicos de alumina (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em cicloexano – 500 ppm S, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	129
Figura 4-34 – Cromatograma obtido por CG-MS após 15 min de reação de oxidação de DBT na presença dos materiais anfílicos de alumina.	130
Figura 4-35 – Cinética de remoção de quinolina para os materiais de alumina (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL quinolina em cicloexano – 500 ppm N, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	131
Figura 4-36 – ln[quinolina]/[quinolina] ₀ versus tempo para reações de remoção com os anfílicos de nanoalumina.	131
Figura 4-37 – Monitoramento de espécies oxidadas de QN em fase aquosa por ESI-MS.	132
Figura 4-38 - Descoloração do corante Sudan IV por Fenton heterogêneo catalisadas pelos materiais anfílicos de Lv com carbono (temperatura ambiente, 60 min reação, 5 mL Sudan-IV em decalina – 500 ppm, 1 mL H ₂ O ₂ 30%, 10 mg material).	133
Figura 4-39 - Influência da quantidade de catalisador empregada na reação do tipo Fenton clássico (temperatura ambiente, 60 min reação, 5 mL Sudan-IV em decalina – 500 ppm, 1 mL H ₂ O ₂ 30%, 10 mg material).	133
Figura 4-40 - Oxidação de tiofeno catalisada por materiais anfílicos de Lv com carbono (temperatura ambiente, 60 min reação, 20 mg material, 5 mL tiofeno em cicloexano – 500 ppm S, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	134
Figura 4-41 - Remoção de DBT por adsorção e Fenton heterogêneo (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em hexano – 500 ppm S, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	135
Figura 4-42 – Cromatogramas obtidos por CG-MS p[ara a solução estoque e após 60 min de reação catalisada pelos materiais.	136
Figura 4-43 – Oxidação de quinolina catalisada por materiais anfílicos de Lv (t.a., 60 min, 20 mg material, 5 mL quinolina em cicloexano – 500 ppm N, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	136
Figura 4-44 – (a) Monitoramento da oxidação de quinolina na fase orgânica e (b) espectro ESI-MS da fase aquosa obtido após 60 min reação.	137
Figura 4-45 – Oxidação de DBT catalisada pelos compósitos anfílicos de Lv e nanotubos de carbono (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em cicloexano – 50 ppm S, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	138

Figura 4-46 – Monitoramento de espécies oxidadas de DBT em fase aquosa por ESI-MS.....	139
Figura 4-47 – Remoção de enxofre no diesel S1800 pelos anfifílicos de Lv com nanotubos (t.a., 60 min, 20 mg material, 5 mL DBT diesel S1800, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	139
Figura 4-48 – Oxidação de quinolina catalisada pelos compósitos anfifílicos de Lv e nanotubos de carbono (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL quinolina em ciclohexano – 30 ppm N, 1 mL H ₂ O ₂ 30%).	140
Figura 4-49 – Capacidade de adsorção de (a) etinilestradiol e (b) bisfenol A pelos compósitos anfifílicos de Lv e nanotubos de carbono (temperatura ambiente, 24 h, 10 mg de adsorvente e 10 mL de adsorvato 20 mg L ⁻¹).	145
Figura 4-50 – Relação entre o diâmetro de poros dos compósitos adsorventes e suas capacidades de adsorção de etinilestradiol e bisfenol A.	145
Figura 4-51 – Capacidades de adsorção de etinilestradiol (EE) e bisfenol A (BPA) normalizadas pela área superficial dos compósitos anfifílicos de Lv e nanotubos de carbono.	146
Figura 4-52 – Isotermas de adsorção de etinilestradiol pelos compósitos de Lv e nanotubos de carbono (temperatura ambiente, 24 h, 10 mg adsorvente e 10 mL adsorvato).	147
Figura 4-53 – Isotermas de adsorção de bisfenol A pelos compósitos anfifílicos de Lv e nanotubos de carbono (temperatura ambiente, 24 h, 10 mg adsorvente e 10 mL adsorvato).	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparação entre as metodologias de síntese das quatro séries de compósitos produzidas neste trabalho.	25
Tabela 3.1 – Teores de Fe e Mo nos compósitos anfífilicos de sílica, obtidos por EAA.	38
Tabela 3.2 - Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os materiais anfífilicos de sílica.....	40
Tabela 3.3 – Propriedades texturais para os materiais anfífilicos de sílica.....	52
Tabela 3.4 – Teores de Fe e Mo nos compósitos anfífilicos de nanoalumina, obtidos por EAA.....	55
Tabela 3.5 - Parâmetros hiperfinos utilizados na determinação das fases presentes em todas as amostras de materiais produzidos com alumina	57
Tabela 3.6 – Propriedades texturais para os materiais anfífilicos de alumina	70
Tabela 3.6 - Parâmetros hiperfinos determinados para Lv e produtos da reação CVD	74
Tabela 3.7 - Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os compósitos anfífilicos de Lv e nanotubos	84
Tabela 3.8 - Razão I_G/I_G obtidas por espectroscopia Raman para os compósitos de Lv com nanotubos de carbono dopados com nitrogênio.....	90
Tabela 3.9 – Comparação entre as propriedades dos compósitos produzidos neste trabalho.	97
Tabela 4.1 – Comparação entre a eficiência de remoção dos diferentes contaminantes orgânicos testados em reações de oxidação bifásicas	141
Tabela 4.2 – Compósitos que se destacaram como melhores catalisadores em cada série para atuar em reações de oxidação bifásicas	143

ABSTRACT

Amphiphilic magnetic composites were prepared, characterized and used as catalysts for biphasic reactions. Two distinct groups of composites were studied: (i) composites produced from synthetic matrixes, silica and nanoalumina and (ii) composites produced from Red mud (Rm), an industrial iron-rich waste. The composites were synthesized via CVD reaction (chemical vapor deposition) for C deposition on the surface of the matrixes. The amphiphilic character of the composites is consequence of the combination of a hydrophilic matrix and a partial hydrophobic carbon coating. The amphiphilic character arises from the reduced iron phases formed during CVD, i.e. Fe_3O_4 , Fe^0 and Fe_3C . The synthetic matrixes were previously impregnated with metallic catalysts, Fe or Fe/Mo, while Rm was used in its pure form, due to its original iron content around 30%. On the synthesis of the composites with inert matrixes, methane was used as C source and the content of metallic catalysts was ranged: Fe (1 - 10%) and Mo (0.1 – 1%). For the Rm composites, two series of composites were prepared using different methodologies: (i) CVD reaction in fixed bed with ethanol as carbon source quenched at different temperatures and (ii) CVD reaction in fluidized bed with ethylene and/or acetonitrile as C and N sources. The composites were characterized by several techniques: atomic absorption spectrometry, Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis, elemental analysis, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, EDS microanalysis and porosity and specific surface area measurements. It was observed that the carbon source reduces the metallic phases on the matrix surface with the concomitant C deposition mainly as carbon nanotubes and nanofibers. The composites synthesized have shown to be efficient in the formation and break of emulsions and in the catalysis of biphasic oxidation reactions. The composites act on the interface intensification and in the decomposition of H_2O_2 in hydroxyl radicals (HO^\bullet) by the action of Fe or Mo nuclei in a Fenton-like mechanism. The oxidation of sulfur and nitrogen organic contaminants was studied via the Fenton mechanism. The main contaminants tested were thiophene, dibenzothiophene and quinoline, compounds characteristic of petroleum containing S or N. Results showed that composites reached 100% contaminants removal in the conditions studied. The composites produced with Rm and ethylene and/or acetonitrile presented high C content, which hindered the action of iron in the decomposition of H_2O_2 . These composites were then applied in the adsorption of organic emergent contaminants, ethinylestradiol and bisphenol A with promising efficiencies, reaching an adsorption capacity of 40 mg g^{-1} .

Keywords: amphiphilic composite, magnetic composite, iron, red mud, carbon nanotubes, biphasic oxidation, catalysis, adsorption.

RESUMO

Compósitos anfílicos magnéticos foram preparados, caracterizados e utilizados como catalisadores em reações bifásicas. Dois grupos distintos de compósitos foram estudados: (i) compósitos produzidos a partir de matrizes sintéticas, sílica e nanoalumina e (ii) compósitos produzidos a partir de lama vermelha (Lv), rejeito industrial rico em Fe. Os compósitos foram produzidos por reação CVD (deposição química de vapor) para deposição de carbono na superfície das matrizes. O caráter anfílico dos compósitos é consequência da combinação entre a matriz hidrofílica e o recobrimento parcial hidrofóbico de carbono. O caráter magnético é oriundo da formação de fases de ferro reduzidas durante o CVD, i.e. Fe_3O_4 , Fe^0 e Fe_3C . As matrizes sintéticas foram previamente impregnadas com catalisadores metálicos, Fe ou Fe/Mo, enquanto a Lv foi utilizada pura, por conter cerca de 30% de Fe. Na síntese dos compósitos de matrizes inertes, foi utilizado metano como fonte de carbono e variou-se o teor dos catalisadores metálicos, Fe (1 – 10%) e Mo (0,1 – 1%). Para os compósitos de Lv foram preparadas duas séries de materiais utilizando-se metodologias diferentes: (i) reação CVD em leito fixo com etanol como fonte de C interrompida em diferentes temperaturas e (ii) reação CVD em leito fluidizado com etileno e/ou acetonitrila como fontes de C e N. Os compósitos foram caracterizados por diversas técnicas: espectrometria de absorção atômica, espectroscopia Mössbauer, difração de Raios X, análise térmica, análise elementar, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, microanálise por espectroscopia de energia dispersiva e medidas de área superficial específica e porosidade. Observou-se que a fonte de carbono reduz as fases metálicas na superfície da matriz, com a concomitante deposição de carbono, principalmente como nanotubos e nanofibras. Os compósitos sintetizados se mostraram eficientes na formação e quebra de emulsões e na catálise de reações de oxidação bifásicas. Os compósitos atuam na intensificação da interface e na decomposição do oxidante H_2O_2 em radicais hidroxilas, HO^\bullet , pela ação de núcleos de Fe ou Mo via mecanismo Fenton. Os principais contaminantes testados foram tiofeno, dibenzotiofeno e quinolina, compostos característicos do petróleo contendo S ou N. Os compósitos produzidos foram capazes de remover até 100% desses contaminantes nas condições estudadas. Compósitos produzidos com Lv e etileno e/ou acetonitrila apresentaram elevado teor de C, o que dificultou a ação do Fe na decomposição do H_2O_2 . Portanto, esses compósitos foram aplicados também na adsorção de contaminantes orgânicos emergentes, etinilestradiol e bisfenol A, com eficiências promissoras, atingindo capacidade de adsorção de 40 mg g^{-1} .

Palavras chave: compósito anfílico, compósito magnético, ferro, lama vermelha, nanotubos de carbono, oxidação bifásica, catálise, adsorção

1. Introdução

1.1. Materiais anfifílicos

Materiais anfifílicos são definidos como espécies químicas, de origem orgânica ou inorgânica, que possuem em sua estrutura uma parte polar e hidrofílica e outra apolar e hidrofóbica, e que sejam capazes de promover a interação entre meios que apresentam polaridades diferentes como, por exemplo, água e óleo [1]. Os representantes mais comuns desse tipo de sistema são as moléculas surfactantes e alguns polímeros. Materiais sólidos anfifílicos começaram a ser explorados recentemente e são comumente encontrados na literatura como *Janus particles* [2]. A **Figura 1-1** mostra uma figura esquemática das faces do deus romano Janus, associado a partículas anfifílicas na interface de sistemas bifásicos. Segundo a mitologia romana, o deus Janus era o porteiro celestial, representado por uma figura com duas faces olhando em direções opostas, uma para o passado e outra para o futuro.



Figura 1-1 – Esquema das faces do deus Janus para partículas anfifílicas (adaptado de Crossley e colaboradores [3]).

Recentemente, as partículas *Janus* começaram a receber destaque, especialmente no estudo de reações bifásicas [1, 4-11]. Materiais com propriedades anfifílicas (ou *Janus particles*) produzidos a partir de diferentes matrizes têm sido reportados na literatura, i.e. silicatos [7], minerais crisotila [12] e vermiculita [5], carbetos de molibdênio [13], óxido de ferro [4], nanopartículas de ouro [11], lama vermelha [1] e nanoalumina [14].

Neste trabalho são sintetizados materiais anfifílicos a partir de sílica, nanoalumina e lama vermelha com etanol. Estes compósitos são capazes de interagir bem com fases aquosas e oleosas ao mesmo tempo, promovendo assim o aumento da interface entre fases líquidas imiscíveis.

1.2. Emulsões

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis que consistem em dois líquidos total ou parcialmente imiscíveis, onde um líquido (fase dispersa) está disperso no outro (fase contínua) na forma de pequenas gotículas. As gotículas, que normalmente apresentam diâmetros entre 0,1 e 20 μm , possuem uma estabilidade mínima devido a forças elétricas [15]. A estabilidade de emulsões depende de vários fatores. O principal é a presença de emulsificantes na interface óleo/água, o que reduz a probabilidade de coalescência entre as gotículas [16]. Existem três requisitos para a formação de uma emulsão estável: (i) coexistência de dois líquidos imiscíveis, (ii) agitação suficiente para que um dos líquidos se apresente na forma de gotículas dispersas e (iii) presença de um agente emulsificante para estabilizar as gotículas [17, 18].

Neste trabalho, compósitos anfífilos foram utilizados como emulsificantes sólidos. Emulsões estabilizadas por partículas sólidas são chamadas de emulsões de Pickering em homenagem ao seu descobridor S.U. Pickering. Em 1907, Pickering descobriu que a coalescência de gotículas em emulsões óleo-água é reduzida pela adição de sólidos quando estes se adsorvem na interface das duas fases [19].

As características anfífilas e o tamanho das partículas ditam sua posição de equilíbrio na interface [20]. As partículas adsorvidas na interface formam redes compactas, devido a fortes atrações laterais, que fazem a superfície da gota fortemente rígida e resistente à coalescência [21]. A **Figura 1-2** apresenta um esquema da barreira mecânica promovida por emulsificantes sólidos.

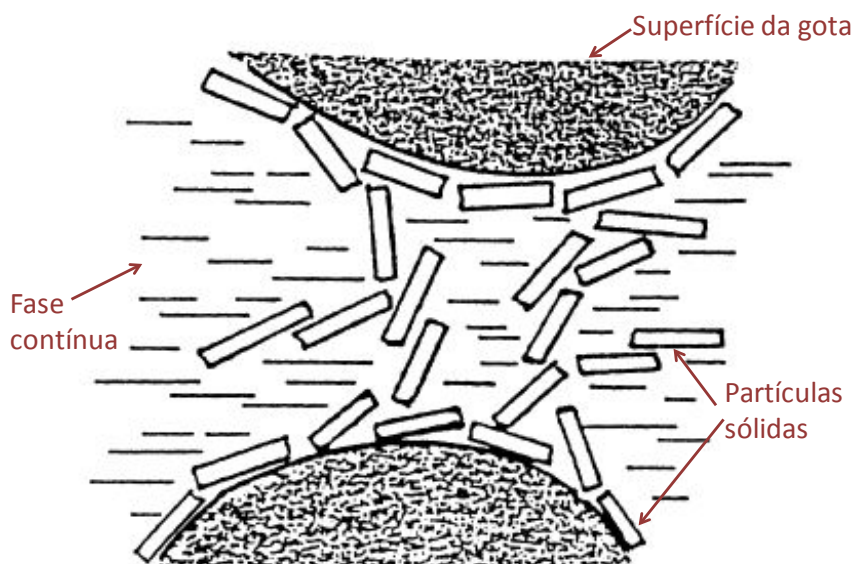


Figura 1-2 - Estabilização de emulsões por partículas sólidas ([22] – adaptado).

São encontradas aplicações para emulsões estabilizadas por sólidos principalmente nos setores de cosméticos [23], alimentício [24] e farmacêutico [25, 26]. Por outro lado, em um grande número de situações, as emulsões são indesejáveis. Neste caso, a separação das fases oleosa e aquosa torna-se um processo problemático, mas de grande importância.

Emulsões óleo/água tipicamente indesejadas são encontradas na indústria de petróleo, resultando em altos custos de bombeamento, diminuição da vazão de produção e demanda por equipamentos especiais [27]. O petróleo bruto é encontrado em reservatórios juntamente com água ou salmoura. Durante a produção do petróleo, a água é frequentemente co-produzida. A água pode também ser injetada no petróleo para extrair contaminantes ou ser usada como vapor para melhorar seu fracionamento [28].

Emulsões estáveis podem ser desestabilizadas pela adição de agentes desemulsificantes, que substituem os emulsificantes na interface água-óleo. Diferentes formulações de desemulsificantes químicos à base de materiais poliméricos são usadas em todo o mundo para melhorar processos de desemulsificação [29, 30]. Para quebrar uma emulsão estável, quando desejável, a estrutura promovida pelo surfactante natural que já está presente deve ser quebrada, permitindo que as gotas dispersas se aproximem. A habilidade desemulsificante de um material é controlada principalmente por dois fatores: o caráter anfifílico (hidrofílico/hidrofóbico) e a habilidade de destruir o filme intersticial existente entre as fases [31]. A maioria dos desemulsificantes comerciais são moléculas lipossolúveis, principalmente misturas de vários polímeros com diferentes estruturas químicas e alta massa molecular [32]. Porém, os desemulsificantes poliméricos apresentam algumas desvantagens, por exemplo, (i) formação de borras e incrustações após uso, (ii) alto custo e (iii) alta especificidade, o que significa que um desemulsificante químico pode atuar em apenas um determinado tipo de emulsão.

O processo de desemulsificação tem aplicação em vários setores, tais como: indústria petroquímica, de química fina, defensivos agrícolas, óleos essenciais e aromas, farmacêutica, lavanderias, empresas de tratamento de efluentes e empresas ambientais, em geral [1]. Processos como, produção de biodiesel, produção de óleos vegetais, lavagem de peças e tratamentos de efluentes industriais, entre outros, também necessitam da quebra de emulsões para a obtenção de seus respectivos produtos [1].

Uma das características mais atrativas de emulsões de Pickering é a facilidade para quebrar a emulsão e recuperar as duas fases quando necessário [33]. Emulsões estabilizadas por sólidos são ideais para a utilização de catalisadores que operem na interface água/óleo em sistemas bifásicos. Uma fração do compósito (hidro ou lipofílica) pode atuar como suporte para catalisadores heterogêneos, em que a reação acontece seletivamente na fase aquosa ou oleosa. Após a reação, os compósitos podem ser facilmente removidos, podendo ser reutilizados em uma reação subsequente. A emulsão é quebrada e as duas fases são rapidamente separadas [34]. A partir desta importante característica, os compósitos anfifílicos produzidos neste trabalho foram aplicados como catalisadores de reações bifásicas.

1.3. Reações bifásicas

Processos bifásicos, como o acoplamento Suzuki [35, 36], condensação aldólica [37], hidroformilação de olefinas, hidrólise de óleos vegetais [38, 39], conversão de biomassa [40, 41], polimerizações [42] e oxidações [43-45] podem ser muito importantes industrialmente. O peróxido de hidrogênio, um agente oxidante promissor de baixo custo e disponível comercialmente, pode ser usado para a oxidação seletiva de diferentes tipos de substratos, tais como as olefinas [43, 44], hidrocarbonetos [46] e outras moléculas orgânicas [45]. No entanto, todas estas oxidações bifásicas com H_2O_2 são fortemente dificultadas pela interface limitada entre a fase aquosa contendo o oxidante e a fase orgânica contendo o substrato [47]. Moléculas surfactantes [48-50] ou catalisadores de transferência de fase [51] podem ser utilizados para intensificar as reações bifásicas. No entanto, a separação das fases após a reação, assim como a remoção/recuperação dos surfactantes ou catalisadores, é muito difícil, impedindo usos industriais [52].

Para reduzir a limitação das reações bifásicas, foram preparados diferentes compósitos anfifílicos contendo carbono, a partir de diferentes matrizes, i.e. sílica, alumina nanoparticulada e lama vermelha.

1.4. Principais contaminantes do petróleo e seus combustíveis

Reações bifásicas de grande interesse atualmente estão relacionadas à remoção de contaminantes do petróleo e seus combustíveis derivados. Os principais contaminantes do petróleo são os compostos que contêm enxofre e nitrogênio. As moléculas orgânicas sulfuradas presentes no petróleo são mercaptanas de fórmula geral R-SH e compostos heterocíclicos, como sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados [53]. As moléculas nitrogenadas encontram-se predominantemente no

petróleo como compostos heterocíclicos aromáticos, como os pirróis, as piridinas e as quinolinas [54, 55]. Esses compostos são indesejados nos derivados de petróleo por diversos motivos. Os compostos sulfurados promovem a corrosão de motores de combustão interna devido à formação de oxiácidos de enxofre [56], envenenam os catalisadores usados para purificação dos gases de exaustão dos automóveis a diesel [57], aumentam a polaridade dos óleos, contribuindo para estabilização de emulsões, e ainda conferem cor e cheiro nos produtos finais do petróleo [58]. Já os nitrogenados envenenam os catalisadores de hidrorrefino [56], aumentam a capacidade do petróleo de reter água na forma de emulsão [58] e ao longo do tempo influenciam a estabilidade dos combustíveis. Além disso, durante sua combustão, os compostos sulfurados e nitrogenados presentes nos combustíveis produzem óxidos (SO_x e NO_x) que são poluentes atmosféricos nocivos [59], sendo supostos agentes carcinogênicos [60] e precursores da chuva ácida [61-65].

As regulações governamentais de vários países em torno dos teores desses poluentes nos combustíveis estão cada vez mais rigorosas [65]. Os níveis máximos permitidos de enxofre nos combustíveis estão cada vez mais baixos em todo o mundo. No Brasil, em 06 de maio de 1986, a Resolução nº 18 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, coordenado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), que definiu os primeiros limites de emissão para veículos leves e contribuiu para o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar instituídos pelo PRONAR (Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar, RESOLUÇÃO CONAMA Nº 005, de 15 de junho de 1989). Em 28 de outubro de 1993, a lei nº 8.723 endossou a obrigatoriedade de reduzir os níveis de emissão dos poluentes de origem veicular, contribuindo para induzir o desenvolvimento tecnológico dos fabricantes de combustíveis, motores e autopeças, e permitindo que veículos nacionais e importados, passassem a atender aos limites estabelecidos. Dessa forma, procedeu-se em 2005 à especificação do diesel em 2000 ppm de enxofre (S2000) como limite máximo para este combustível a ser comercializado no interior e de 500 ppm de enxofre (S500) para o diesel comercializado nas regiões metropolitanas. Em 2009 deveria ter início outra redução, com diesel S500 a ser distribuído no interior, e diesel 50 ppm (S50) nas regiões metropolitanas. Porém o diesel S50 começou a ser fornecido apenas para as frotas de ônibus urbanos das principais regiões metropolitanas. Desde janeiro de 2012 se encontra em vigor a fase P7 do PROCONVE. É uma legislação similar à europeia Euro 5. Para serem atendidos, os novos limites de emissões da P7 exigem, além de modificações nos motores, novos sistemas de pós-tratamento dos gases de

escapamento e diesel com reduzido teor de enxofre. Nas mudanças das especificações, a principal é a redução do teor de enxofre. A partir de 2013, o S50 já foi substituído pelo S10 [66]. Nessa mesma linha, a Resolução CONAMA nº 315 de 2002, estabeleceu um limite de emissão de compostos NO_x igual a 0,25 g/km para veículos leves. A nova legislação P7 traz redução de 60% de óxido de nitrogênio (NO_x) em relação à fase anterior (P5, equivalente à Euro 3, válida para veículos produzidos até dezembro de 2011) [67].

Dentre os processos utilizados atualmente para remoção de compostos nitrogenados destacam-se o processo catalítico de hidrodessnitrogenação (HDN) e adsorção por carvão ativado de alta área específica e porosidade, que é capaz de adsorver de 15 a 19 mg de nitrogênio por grama de adsorvente [68, 69].

O processo convencional aplicado por décadas pelas refinarias para remoção de compostos sulfurados é a hidrodessulfurização (HDS), que consiste no tratamento do combustível com hidrogênio sob condições severas de temperatura e pressão (320-380°C, 30-70 atm) na presença de catalisadores Co-Mo/ Al_2O_3 ou Ni-Mo/ Al_2O_3 . Esse processo é eficiente para a remoção de tióis, sulfetos e dissulfetos, mas é menos efetivo para tiofeno e seus derivados [70] e para compostos organossulfurados com alto impedimento estérico. Como o processo HDS utiliza condições severas e ainda emprega hidrogênio, um gás explosivo, outros processos de dessulfurização estão sendo estudados, incluindo adsorção [71, 72], oxidação [73] e bioprocessos, e.g. fermentação [74]. Além disso, o HDS é muito eficiente para obter teores finais de S até aproximadamente 500 ppm, o que não é mais permitido.

Como alternativa à hidrodessulfurização (HDS), nos anos de 1990 foi proposto o processo de dessulfurização oxidativa (ODS) [75, 76]. Muitos trabalhos relativos à oxidação de sulfetos têm sido publicados e patenteados. Na grande maioria deles, o peróxido de hidrogênio é utilizado como oxidante, em combinação ou não com um ácido orgânico. Exemplos de sistemas ativos são: peróxido de hidrogênio/ácido fórmico [77-79], peróxido de hidrogênio/ácido acético [80], peróxido de hidrogênio/polioxometalatos [81-84], peróxido de hidrogênio/titanossilicatos [85-88]. Em alguns desses processos são utilizados, como catalisadores, sais solúveis ou suportados de Fe, Co, Mn, Ni ou Cu.

Em comparação com o processo HDS, o ODS pode ser realizado em condições mais amenas: temperatura ambiente e pressão atmosférica [89]. Além disso, o processo ODS não utiliza hidrogênio, reagente de alto custo e difícil manipulação, e apresenta potencial para a dessulfurização de sulfetos de elevado

impedimento estéreo, por exemplo, o dibenzotiofeno (DBT) e o 4,6-dimetildibenzenotiofeno (DMDBT) [90]. Em geral, o processo ODS consiste em duas etapas: oxidação dos compostos organossulfurados e remoção dos produtos oxidados contendo enxofre dos combustíveis tratados. Os compostos sulfurados são oxidados pelo agente oxidante dando origem às sulfonas ou aos sulfóxidos correspondentes. Esses compostos são polares e então podem ser removidos por subsequente extração com solventes polares, como H₂O, NMP (N-metil-2-pirrolidona), DMF (dimetilformamida), DMSO (dimetilsulfóxido) ou metanol [91].

1.5. Compósitos de matrizes inorgânicas sintéticas com carbono

Matrizes inorgânicas inertes, como sílica e nanoalumina sempre foram muito estudadas como suporte de nanopartículas metálicas catalisadoras do crescimento de estruturas de carbono, principalmente por se tratarem de materiais inertes e termicamente estáveis [92]. De forma geral, a alumina se mostra um suporte melhor que a sílica, devido à sua maior interação com as nanopartículas metálicas [93].

Compósitos de sílica/carbono têm sido largamente preparados recentemente [94, 95] para diferentes aplicações, i.e. adsorção [96-98], superfícies adesivas [99], fase estacionária para HPLC (High-performance liquid chromatography) [100], aditivo para polímeros [101], absorção de microondas [102], biocatálise [97], reações de esterificação [103], reações de Fischer-Tropsch [104-108] e produção de combustíveis [109]. No campo da catálise, compósitos de sílica/carbono têm sido produzidos para atuar diretamente como catalisadores ácidos [103, 110, 111], mas principalmente como suportes de catalisadores metálicos (Fe [112], Pd [109], Au [113], Co [108], Ni [97]) ou bimetálicos (Ni-Fe [104], Fe-Cu [105-107]) em vários tipos de reações diferentes. A utilização de um suporte permite que as partículas metálicas se dispersem, evitando a formação de aglomerados maiores que não possuem atividade catalítica para a síntese de nanoestruturas de carbono.

A maior parte dos compósitos envolvendo nanoalumina e carbono tem a nanoalumina como suporte e o carbono como recobrimento. Vários trabalhos da literatura descrevem a produção de nanotubos de carbono [114-119] ou nanofibras de carbono [120] na superfície da nanoalumina.

1.6. Processo CVD – Chemical vapor deposition

O método CVD é amplamente utilizado na síntese de nanoestruturas de carbono (como nanotubos e nanofibras) e é o processo economicamente mais viável

para a sua produção industrial. Consiste na decomposição térmica de gases que contêm carbono, usando um catalisador metálico. As vantagens da técnica CVD são: (i) possibilidade de se obter um alto rendimento na síntese de nanotubos e nanofibras de carbono [121], (ii) utilização de condições brandas de reação (tempo, temperatura e pressão) [122] e (iii) utilização de fontes de carbono de baixo custo e altamente disponíveis, como o metano [123], ou fontes renováveis como o etanol [124], dentre outros compostos orgânicos. A decomposição dos gases ocorre tipicamente a altas temperaturas, como por exemplo, acima de 1300 °C para o metano ou acima de 650 °C para o etanol [125]. Os catalisadores metálicos reduzem a temperatura de reação, porque atuam na desidrogenação dos precursores de carbono e na nucleação e crescimento das nanoestruturas de carbono. Além disso, os catalisadores podem atuar na rápida difusão dos átomos de carbono, especialmente pela formação de carbetos metálicos [92].

A novidade na síntese dos compósitos anfílicos de sílica e nanoalumina é a técnica TPCVD, inspirada na TPR (redução à temperatura programada). Em uma análise TPR, uma pequena quantidade de amostra (tipicamente 10 - 500 mg) é colocada em um sistema reator formado por um tubo de quartzo de diâmetro entre 2 - 6 mm colocado em um forno programável. A amostra é então exposta a um fluxo contínuo de H₂, aquecida em uma rampa linear de temperatura e o consumo de H₂ é monitorado. O detector usado em uma análise TPR é o detector por condutividade térmica (TCD). O gás H₂ apresenta uma elevada condutividade térmica (417 cal sec⁻¹ cm⁻¹ K⁻¹ a 25 °C). O aparecimento de um sinal positivo em uma análise TPR, tipicamente indica o consumo de H₂ pela amostra.

A técnica TPCVD se baseia no estudo da reação CVD (deposição química de vapor) a temperatura programada. Utiliza-se o mesmo sistema da TPR, que consiste no monitoramento da redução de uma amostra sob o fluxo de um gás redutor (usualmente H₂ ou CO) diluído em um gás inerte (N₂ ou Ar), enquanto a temperatura é aumentada linearmente com o tempo [126-128]. Porém, na TPCVD a amostra é aquecida sob o fluxo de um gás fonte de carbono, neste caso, o CH₄, diluído em gás inerte (N₂). A decomposição do metano para deposição de carbono na superfície dos materiais gera H₂, que é detectado pelo TCD. Porém, ao contrário da TPR, o sinal gerado na análise é negativo, indicando produção de H₂, e pode ser relacionado diretamente com a quantidade de carbono depositado na amostra.

Os catalisadores metálicos mais usados no processo CVD de deposição de carbono são os metais de transição, como Ni [129], Fe [130] e Co [131]. Esses metais podem ser utilizados sozinhos ou juntos com outros metais, formando catalisadores

bimetálicos, ou trimetálicos, sendo o molibdênio o metal mais utilizado para a formação de catalisadores bimetálicos.

Um exemplo de catalisador bimetálico muito utilizado é o sistema Fe/Mo [132, 133]. A literatura mostra que o molibdênio possui um importante efeito sinérgico na síntese de nanoestruturas de carbono, aumentando o rendimento de estruturas gráficas [92]. Ainda não se sabe ao certo como o Mo atua [134], mas sabe-se que o molibdênio não atua sozinho na catálise do processo CVD – deposição química de vapor [135-137]. Por este motivo, o molibdênio é frequentemente utilizado como co-catalisador na presença de um catalisador metálico. Em 1999, observou-se, pela primeira vez, que o rendimento da síntese de nanoestruturas de carbono por CVD aumenta quando o catalisador contém Mo além de Fe [93]. Isso porque o Mo promove a aromatização das moléculas precursoras de carbono sob elevadas temperaturas, alimentando as nanopartículas de Fe com espécies ativas de carbono de forma mais eficiente que a difusão de C dentro das nanopartículas de Fe. Outros autores sugerem que o Mo atue na dispersão das nanopartículas metálicas, impedindo que formem aglomerados, e que não atua como catalisador [138]. O molibdênio também pode atuar na fixação das nanopartículas metálicas do catalisador sobre a matriz, facilitando o crescimento das nanoestruturas de carbono a partir das nanopartículas [139]. Outro mecanismo propõe que se forme uma partícula mista a partir da liga metal-Mo, constituída por um núcleo de carbeto de molibdênio (Mo_2C) recoberto pelo metal catalisador. Dessa forma, o núcleo de Mo_2C pode atuar como reservatório de carbono para a superfície metálica, a partir da qual crescem as nanoestruturas de carbono [140].

Neste trabalho foi utilizado um sistema do tipo Fe/Mo para crescimento de nanoestruturas de carbono nos compósitos anfífilos sintetizados a partir de matrizes sintéticas, sílica e nanoalumina. Além disso, neste trabalho também foi empregado um material que já contém ferro em sua composição, o resíduo industrial lama vermelha. Nos compósitos de lama vermelha, apenas fases de ferro atuaram na catálise do processo CVD.

1.7. Compósitos de matriz rejeito com carbono: Lama Vermelha

A lama vermelha (Lv) é um subproduto da produção de alumina a partir da bauxita pelo processo Bayer [141]. Estima-se que para cada tonelada de alumina (Al_2O_3) produzida, são gerados cerca de 0,5 - 2 ton (em base de peso seco) de lama vermelha, ocasionando uma produção global de aproximadamente 120 milhões de toneladas de lama vermelha por ano [141-143]. Quase 100% da Lv produzida

mundialmente desde 1890 (quando iniciou-se o Processo Bayer industrialmente) vem sendo estocada, acumulando mais de 3 Bt de Lv. Este rejeito representa diversos riscos ambientais devido à sua elevada alcalinidade ($\text{pH} > 11$), ao teor de sódio e de metais pesados [143] e, em alguns casos, grandes volumes são armazenados de forma inadequadas. Recentemente, em 2010, um reservatório de lama vermelha vazou na Hungria e aproximadamente 700.000 m³ da lama com pH em torno de 12 foram lançados para as cidades vizinhas ao reservatório [144]. O acidente deixou 10 mortos, mais de 120 feridos, centenas de casas destruídas, 800 ha de agricultura perdidos e a inalação da Lv seca, pode trazer problemas para a população local por muitos anos [144, 145].

Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias para dar à lama vermelha uma destinação adequada é de grande interesse [146]. A Lv tem sido aplicada em diferentes áreas, como por exemplo, na recuperação de metais [147], como adsorventes de contaminantes em soluções aquosas [148-150], na adsorção de metais pesados em solos contaminados [151, 152], como aditivos de cimento [153, 154], na indústria cerâmica [155], na captura de CO₂ [156, 157] e como aditivos de polímeros [158]. A Lv também pode ser utilizada em aplicações catalíticas [159]. Destaca-se o uso da Lv na catálise de reações de hidrogenação, como por exemplo, de tolueno [160], de tetracloroetileno [161], e compostos aromáticos policíclicos, tais como óleo de antraceno [162], naftaleno [163], fenantreno e pireno [164]. Além disso, em oxidações de compostos orgânicos, como metano, hidrocarbonetos clorados [165], resíduos plásticos [166], outros compostos orgânicos voláteis (VOCs) [167], na pirólise catalítica de resíduos plásticos [168], na redução de Cr(VI) [169] e suporte para a decomposição catalítica de amônia [170].

A lama vermelha não tem sido aplicada frequente em sua forma pura, devido à sua alta alcalinidade, solubilidade parcial em água e possível presença de metais pesados. Apesar disso, algumas aplicações ainda são encontradas na literatura para a lama vermelha pura, como na produção de geopolímeros para construção civil [158]. Em solos contaminados por vazamentos de lama vermelha, observou-se que esse rejeito possui atividade na imobilização de Cd, Pb e Zn [151] e ainda na redução da bio-acessibilidade de Pb, Zn e As [152]. Na maior parte das aplicações a Lv é utilizada na forma neutralizada e após tratamento ácido [148, 150, 156, 157, 171].

A formação de compósitos de lama vermelha com carbono é uma importante alternativa para reduzir a lixiviação de metais pesados e a alcalinidade desse rejeito. Encontram-se relatos na literatura de Lv recoberta por nanotubos de carbono [172], por carbono proveniente de carvão de ganga [3] e de gás natural associado [173], de

carbono obtido por craqueamento catalítico de hidrocarbonetos [174] e por decomposição de metano [175].

A lama vermelha foi escolhida como suporte e catalisador do processo CVD para produção de compósitos anfifílicos por ser um rejeito altamente disponível de baixo custo e rico em óxidos de ferro (~30%), fases muito interessantes para catalisar o processo CVD e a reação Fenton, como será mostrado posteriormente.

1.8. Ferro e suas fases

O ferro é um dos metais mais importantes na indústria e o mais abundante na terra (cerca de 35%, em massa), sendo utilizado pela humanidade a milhares de anos e possuindo inúmeras aplicações. O elemento ferro pode ser encontrado na forma metálica em diferentes formas alotrópicas, na forma de ligas com outros elementos como o carbono, ou ligado a O e/ou OH formando os mais variados óxidos e óxi-hidróxidos de ferro. Estas diferentes fases de ferro podem ser convertidas entre si através de processos de oxidação e redução. De forma simplificada, essas transformações podem ser esquematizadas como mostrado a seguir (**Figura 1-3**) [176].

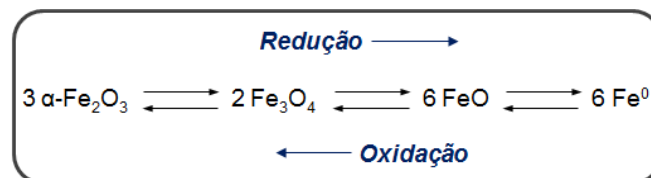


Figura 1-3 – Representação esquemática de transformações de redução e oxidação sofridas por fases de ferro.

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o óxido de ferro mais conhecido, presente em grande variedade de solos e rochas, sendo ainda muito utilizada como pigmento. A hematita possui coloração avermelhada (se finamente pulverizada) ou negra ou cinza metálico (se bastante cristalina). A hematita é muito estável, podendo ser, inclusive, o estágio final da transformação de outros óxidos de ferro [177]. A $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é isoestrutural com o coríndon (Al_2O_3), apresentando célula unitária hexagonal formada por pares de grupos $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados entre si (**Figura 1-4**). Ela pode ser obtida a partir do tratamento térmico da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal. Diferente da magnetita e da maghemita, a hematita é um óxido fracamente ferromagnético ($T_c = 683^\circ\text{C}$) [177].

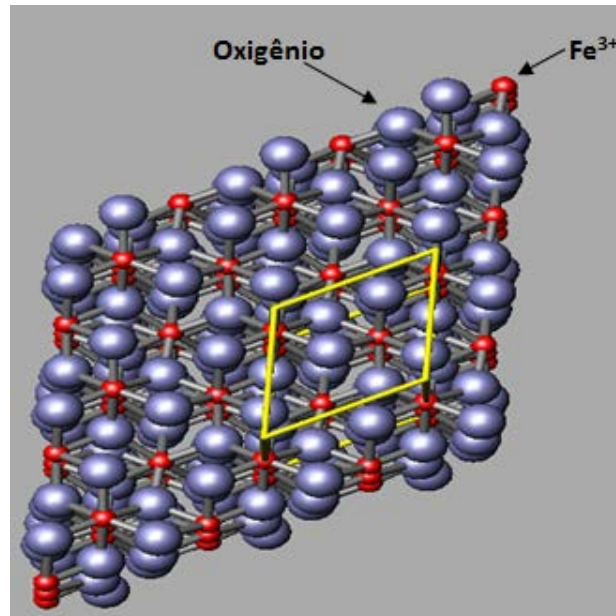


Figura 1-4 - Representação da estrutura cristalina da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral negro, contendo ambos Fe^{2+} e Fe^{3+} [177]. A magnetita é um material ferrimagnético, ou seja, é um óxido de um metal ferromagnético (ferro) que apresenta propriedades magnéticas ($T_c = 577^\circ\text{C}$). É o óxido magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura, a qual possui magnetização de saturação teórica (σ) de $100 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ a 20°C . Suas propriedades magnéticas e elétricas são funções não apenas de seus raios iônicos e de valência, mas também, das propriedades químicas e morfológicas, estequiométricas e de tamanhos de partícula (**Figura 1-5**).

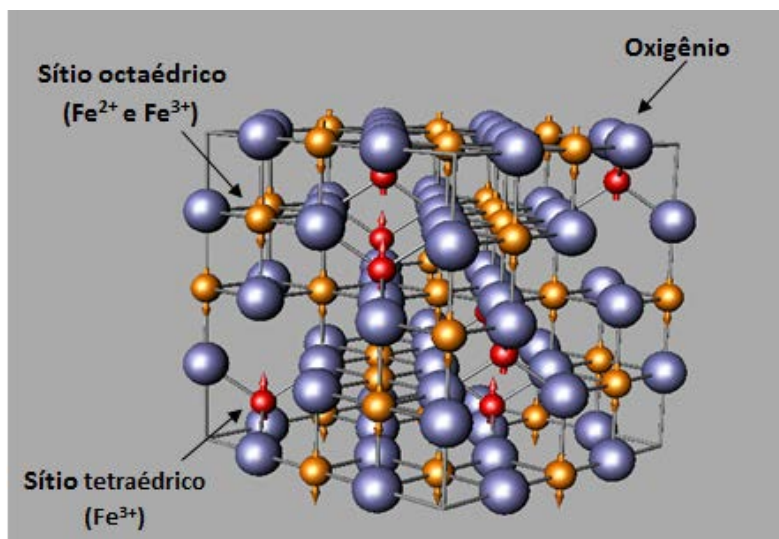


Figura 1-5 - Representação da estrutura cristalina da magnetita (Fe_3O_4).

A magnetita difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura ferro (II) e ferro (III). Apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido (**Figura 1-5**). Possui célula unitária cúbica de face centrada, com oito íons Fe^{3+} localizados no sítio tetraédrico, dezesseis átomos de ferro localizados no octaédrico (sendo oito íons Fe^{3+} e oito Fe^{2+}) e trinta e dois átomos de oxigênio (O^{2-}). Sua fórmula pode então ser escrita da seguinte maneira: $\{\text{Fe}^{3+}_8, \text{Fe}^{2+}_8\}[\text{Fe}^{3+}_8]\text{O}_{32}$, ou apenas $\{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}\}[\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, onde [] representa o sítio tetraédrico e { } o sítio octaédrico [177]. Em uma magnetita perfeita existem duas vezes mais átomos de Fe(III) que Fe(II), mas frequentemente este óxido é encontrado com estrutura não estequiométrica (razão Fe(III)/Fe(II) \neq 2) [177].

A wüstita (FeO) é um óxido de ferro negro antiferromagnético devido à sua configuração de spins anti paralelos. Sua estrutura é defeituosa (**Figura 1-6**), similar à da halita (NaCl) com uma deficiência de oxigênio (por isso é frequentemente representada como Fe_{1-x}O).

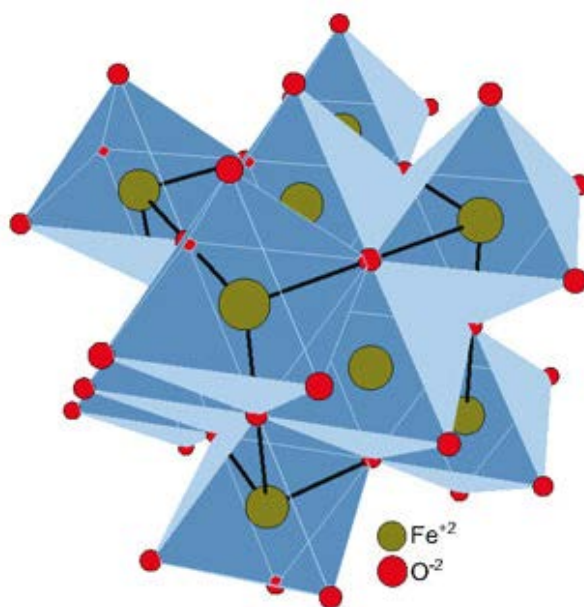


Figura 1-6 - Representação da estrutura cristalina da wüstita (Fe_{1-x}O).

Na célula unitária da wüstita, átomos de oxigênio ocupam os vértices da estrutura cúbica de face centrada (cfc) e cátions Fe^{2+} preenchem sítios octaédricos intersticiais, como visualizado na **Figura 1-6**. A presença de várias vacâncias na sua estrutura faz com que os cátions Fe^{2+} tenham elevada mobilidade na direção da superfície, sendo conseqüentemente oxidados a Fe^{3+} . Isso significa que a wüstita é uma fase termodinamicamente instável e tende a se oxidar completamente a magnetita ao ser exposta ao ar [178].

O ferro metálico pode existir em três formas alotrópicas distintas: a primeira delas, conhecida como ferro alfa (α -Fe) possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), é ferromagnético (até a temperatura de Curie, de 770 °C, quando passa a ser paramagnético) e é estável até 912 °C. A partir desta temperatura, o ferro passa para uma segunda forma alotrópica, conhecida como ferro gama (γ -Fe), com estrutura cúbica de face centrada (cfc) e comportamento paramagnético. Esta fase metaestável permanece até 1394 °C, quando se converte à fase chamada ferro delta (δ -Fe), novamente com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc, como o α -Fe) que é paramagnética e permanece até a fusão do metal, a 1538 °C.

Na presença de carbono pode ser formada solução sólida de ferro e carbono e carbeto de ferro (**Figura 1-7**).

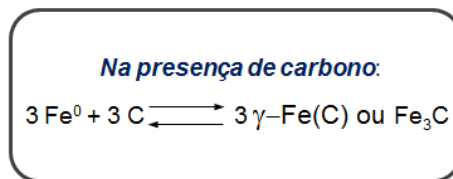


Figura 1-7 – Representação esquemática da formação de solução sólida e carbeto de ferro na presença de carbono.

Quaisquer fases de ferro metálico podem formar soluções sólidas, dando origem às fases ferrita (α -Fe(C)), austenita (γ -Fe(C)) e δ -Ferrita (δ -Fe(C)). A **Figura 1-8** mostra um esquema de uma solução sólida de carbono em γ -Fe (austenita), como a formada nos compósitos sintetizados neste trabalho. Nota-se a distorção dos átomos de ferro (raio = 0,129 nm) em volta dos átomos de carbono (raio = 0,075 nm), os quais ocupam interstícios com 0,053 nm de raio.

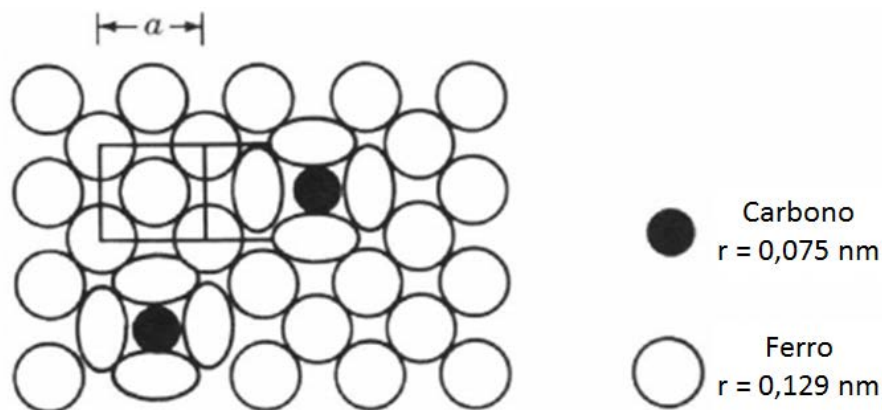


Figura 1-8 – Esquema mostrando um plano de uma solução sólida intersticial de carbono em γ -Fe.

Além de soluções sólidas de ferro e carbono, um sistema contendo ferro metálico e carbono a altas temperaturas também pode produzir carbeto de ferro (Fe_3C , também conhecido como cementita - **Figura 1-7**). O carbeto de ferro se apresenta na forma de um reticulado cristalino baseado em uma célula unitária ortorrômbica (forma de um paralelepípedo com os três lados diferentes) contendo 12 átomos de ferro e 3 de carbono, que corresponde a 6,7% de carbono em peso. A cementita é uma fase frágil, mas apresenta alta dureza e resistência mecânica. A **Figura 1-9** mostra o diagrama de fases para as ligas de ferro-carbono. Dependendo do teor de carbono, da presença de outros elementos e do tipo de tratamento, estas fases podem ser estabilizadas, modificadas e/ou misturadas [179, 180].

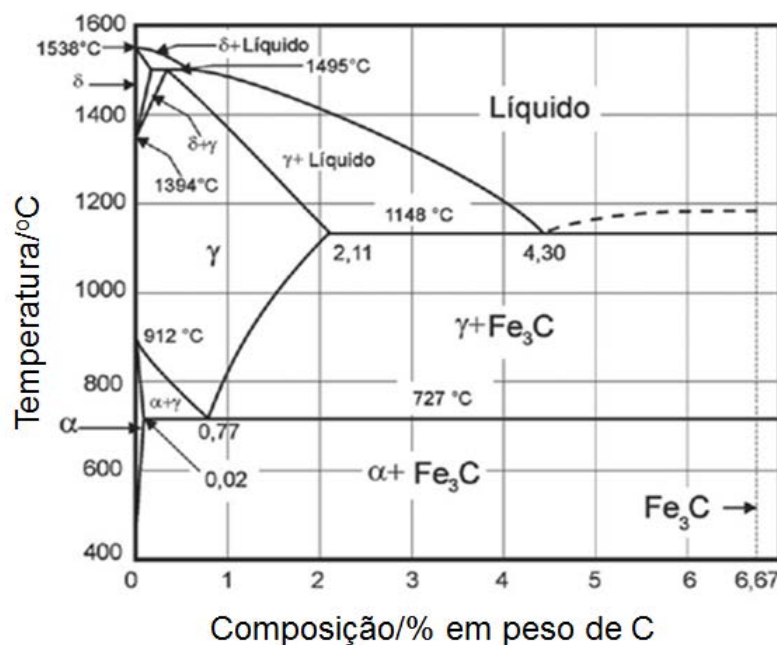
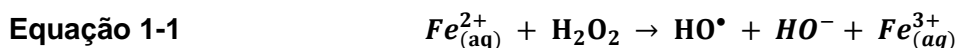


Figura 1-9 - Diagrama de fases ferro-carbono ([181] – adaptado).

1.9. Processo avançado de oxidação – Fenton

O processo Fenton foi estudado pela primeira vez em 1894, quando o pesquisador H. J. H. Fenton reportou a oxidação de ácido tartárico na presença de ferro e peróxido de hidrogênio [182]. Entretanto, somente quarenta anos depois da descoberta do processo Fenton é que Haber e Weiss descobriram que o radical hidroxila (HO^\bullet) é a espécie oxidante ativa nesse tipo de processo, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro [183]. Hoje o processo Fenton é amplamente utilizado e discutido na literatura [8, 169, 184-188]. O mecanismo Haber-Weiss propõe que íons Fe^{2+} em solução

aquosa iniciam a reação Fenton clássica pela geração dos radicais HO•, como mostrado na **Equação 1-1**:



Esse processo também tem sido estudado em sistemas heterogêneos, onde a espécie de Fe²⁺ ativa se encontra na fase sólida, como por exemplo, em óxidos de ferro (como goetita, magnetita e hematita), argilas, hidróxido de ferro, ferro suportado em diferentes materiais [5, 7, 176] e compósitos a base de Fe⁰/Fe₃O₄ [186, 189, 190].

A magnetita (Fe₃O₄) é um óxido de ferro estável e disponível que contém Fe²⁺ em sua estrutura e, por isso, é uma das principais fontes de Fe²⁺_{superficial} para catalisar reações do tipo Fenton [191, 192]. Além disso, trabalhos recentes mostram que a combinação de Fe⁰ com Fe₃O₄ pode melhorar a transferência de elétron de Fe²⁺ para H₂O₂, uma vez que a interface metal-óxido semicondutor (Fe⁰-Fe₃O₄) cria a possibilidade de transferência de elétron de Fe⁰ para o óxido [184, 186].

Sistemas heterogêneos do tipo Fenton são interessantes porque podem ser ativos em pH próximo a 7 (Fenton clássico é mais ativo em pH~3), não promovem a formação de lama e podem ser reutilizados [193]. A potencialidade do processo para o tratamento de efluentes deve-se à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos [185].

Na literatura são reportados sistemas baseados em ferro suportado em diversos materiais, como montimorilonita [194] [195], saponita [196], hidrotalcita [197], ZSM-5 [198], zeólita Y [199], MCM41 [200], para degradação de contaminantes. Trabalhos recentes publicados em 2014 mostram a aplicação do processo Fenton principalmente na degradação de compostos orgânicos poluentes em fase aquosa, como corantes [201-204] atrazina [205], tetrahydrofurano [206] e pentaclorofenol [207]. A reação Fenton também é reportada no tratamento de efluentes urbanos com inativação de bactérias [208] e aumento da biodegradabilidade de substratos orgânicos em chorumes [209] e ainda no tratamento de efluentes industriais de cosméticos [210] e da indústria farmacêutica [211]. O nosso grupo de pesquisa (Grupo de Tecnologias Ambientais) possui grande experiência em processos oxidativos avançados, em especial no processo Fenton, e vários artigos foram publicados na área de degradação de contaminantes por reação Fenton [5, 10, 169, 184, 186, 190, 212-215].

1.10. Contaminantes emergentes: etinilestradiol e bisfenol A

Contaminantes emergentes são contaminantes que podem ser encontrados em água em níveis de concentração muito baixas, por exemplo, em partes de contaminante por milhão de partes de água (ppm), bilhão (ppb) ou até mesmo por trilhão (ppt). Os contaminantes emergentes compreendem não somente substâncias químicas, como por exemplo, fármacos, defensivos agrícolas ou produtos químicos da indústria, mas também nanomateriais e parasitas de veiculação hídrica (como os responsáveis pela giardíase e criptosporidiose), entre outros [216].

Uma classe importante de contaminantes emergentes é a dos interferentes endócrinos, substâncias químicas que, mesmo presentes em concentrações extremamente baixas, são capazes de simular o efeito de hormônios nos sistemas endócrinos de diversos seres vivos, incluindo humanos. Essas substâncias podem causar câncer e prejudicar os sistemas reprodutivos (por ex., reduzindo a produção de espermatozoides), entre outros efeitos adversos [217]. Esses contaminantes estão predominantemente associados às indústrias química, farmacêutica ou de defensivos agrícolas.

Um importante interferente endócrino e contaminante emergente gerado pela indústria química é o bisfenol A (**Figura 1-10**), reagente envolvido na produção de policarbonatos, polímeros muito utilizados no mundo inteiro para preparação de utensílios domésticos e infantis, como mamadeiras e chupetas. Seu uso na confecção desses objetos foi recentemente proibido no Brasil [218], pois estudos demonstraram que a exposição de seres humanos ao bisfenol A pode provocar câncer de mama e problemas cardíacos, além de danos a fetos e distúrbios endócrinos em crianças [219].

Entre os interferentes endócrinos de origem farmacêutica, os hormônios sintéticos são os mais conhecidos. Nesse grupo encontram-se os esteróides, tais como etinilestradiol (**Figura 1-10**), 17 β -Estradiol, mestranol e o dietilestilbestrol (DES). Estudos mostram que esses interferentes podem afetar o sistema endócrino em concentrações a partir de 1 ng L⁻¹ e atualmente são encontrados no ambiente em concentrações na ordem de μ g L⁻¹ [220].

O etinilestradiol (17 α -etinilestradiol) é um hormônio sintético amplamente usado na medicina em terapias de reposição e métodos contraceptivos [220]. Quando lançado na corrente sanguínea, é responsável pelo desenvolvimento de características femininas no início da puberdade e pelo aumento das glândulas mamárias durante a

gravidez. Também assume importante papel na diferenciação sexual e no desenvolvimento de características femininas pré e pós-nascimento [221].

A persistência da atividade dos estrogênios tem origem na sua contínua introdução em ambientes aquáticos por meio da disposição inadequada de esgoto sanitário e industrial [221]. Todos os animais, incluindo os seres humanos, excretam hormônios através da urina ou fezes, os quais são lançados no ambiente por esgotos domésticos, chegando às águas superficiais e/ou subterrâneas [221]. Por isso, a fonte mais importante de contaminação de interferentes endócrinos para os seres humanos é a ingestão de água potável contaminada, pois várias destas substâncias não são totalmente destruídas ou degradadas durante o processo biológico comum empregado nas estações de tratamento, tanto de água como de esgoto [217].

Neste trabalho, compósitos contendo lama vermelha e carbono foram utilizados na remoção dos contaminantes emergentes etinilestradiol e bisfenol A (Figura 1-10).

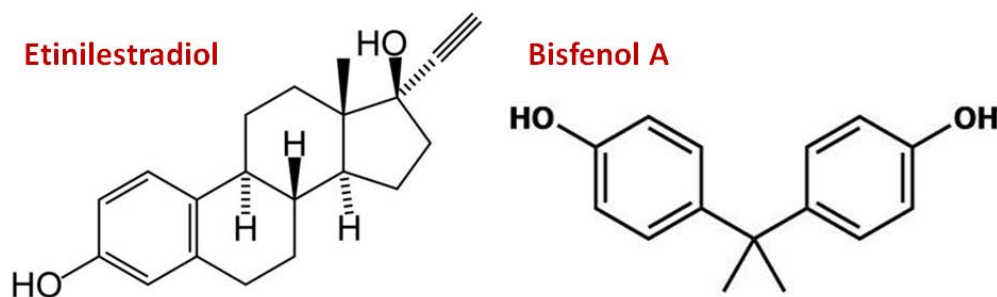


Figura 1-10 – Estruturas moleculares de etinilestradiol e bisfenol A.

Diferentes metodologias têm sido investigadas para a destruição de etinilestradiol e bisfenol A, como processos oxidativos avançados (Fenton, O₃, UV) [222-224], filtração em membrana [225-227] e, principalmente, adsorção [12, 228-234]. A adsorção é um fenômeno que envolve a concentração de um ou mais componentes fluidos (adsorvatos) sobre a superfície de um sólido, ou em uma região entre duas camadas sólidas (adsorvente), devido à existência de forças atrativas na superfície do mesmo [235]. Diversos materiais podem ser utilizados para adsorção de contaminantes no tratamento de água, i.e. alumina, sílica gel, óxidos metálicos, resinas de troca iônica, resinas adsorventes e carvões ativados. Estudos mostram que o carvão ativado apresenta alta capacidade de sorção para diversos contaminantes, como os hormônios. Porém, apresentam dificuldade de dispersão em água devido à sua alta hidrofobicidade [236]. Trabalhos recentes mostram que a adsorção de

etinilestradiol pode ser dificultada por limitações de difusão dessa substância no material adsorvente, uma vez que ela possui tamanho molecular de cerca de 12 Å [7]. Segundo Teixeira e colaboradores, o equilíbrio hidrofóbico/hidrofílico é importante para a adsorção eficiente das moléculas de etinilestradiol [12], uma vez que o caráter hidrofóbico favorece a adsorção do hormônio e o caráter hidrófilo é importante para promover uma boa interação com o meio aquoso e permitir a transferência do contaminante para a superfície do adsorvente.

1.11. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho de doutorado foi preparar e caracterizar compósitos anfífilos magnéticos, bem como aplicá-los como catalisadores em reações de oxidação de diferentes contaminantes, especialmente em reações em sistemas bifásicos e ainda como adsorventes de contaminantes orgânicos em meio aquoso (**Figura 1-11**).

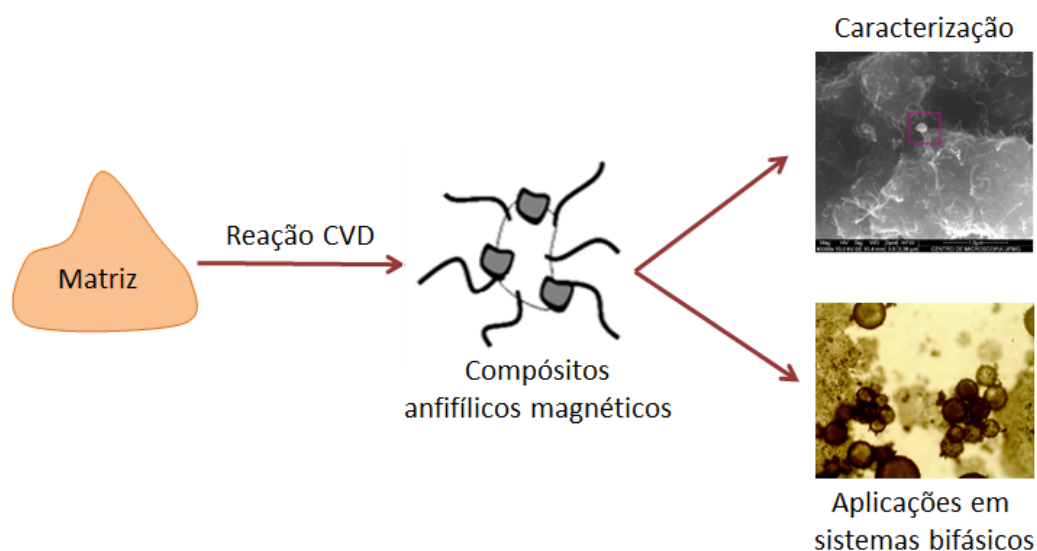


Figura 1-11 – Representação esquemática do objetivo geral deste trabalho.

Este trabalho de doutorado está dividido da seguinte forma:

- Síntese de compósitos anfífilos magnéticos baseados em matrizes sintéticas inertes sílica e nanoalumina por processo combinado TPR+TPCVD;
- Síntese de compósitos anfífilos magnéticos baseados em rejeito lama vermelha pelo processo CVD;
- Caracterização de todos os compósitos anfífilos magnéticos produzidos por diversas técnicas;

- Aplicação dos compósitos anfífilos magnéticos na formação e quebra de emulsões;
- Aplicação dos compósitos anfífilos magnéticos na catálise de reações de oxidação bifásicas;
- Aplicação de compósitos anfífilos magnéticos na adsorção de contaminantes orgânicos em água.

2. Experimental

2.1. Síntese dos Compósitos produzidos a partir de matrizes sintéticas: sílica e nanoalumina

Os compósitos anfífilos magnéticos nanoestruturados foram produzidos a partir de duas matrizes sintéticas diferentes: sílica porosa (Sigma-Aldrich) e alumina nanoparticulada fase gama (Sigma-Aldrich). O procedimento adotado para síntese dos compósitos foi o mesmo para essas duas matrizes.

As matrizes foram inicialmente impregnadas com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Quimibras) em diferentes proporções: um conjunto com Fe1%, Fe5% e Fe10% em massa e outro com Fe1%Mo0,1%, Fe5%Mo0,5% e Fe10%Mo1%. A **Figura 2-1** mostra os diferentes compósitos produzidos com as matrizes sintéticas e suas respectivas nomenclaturas.

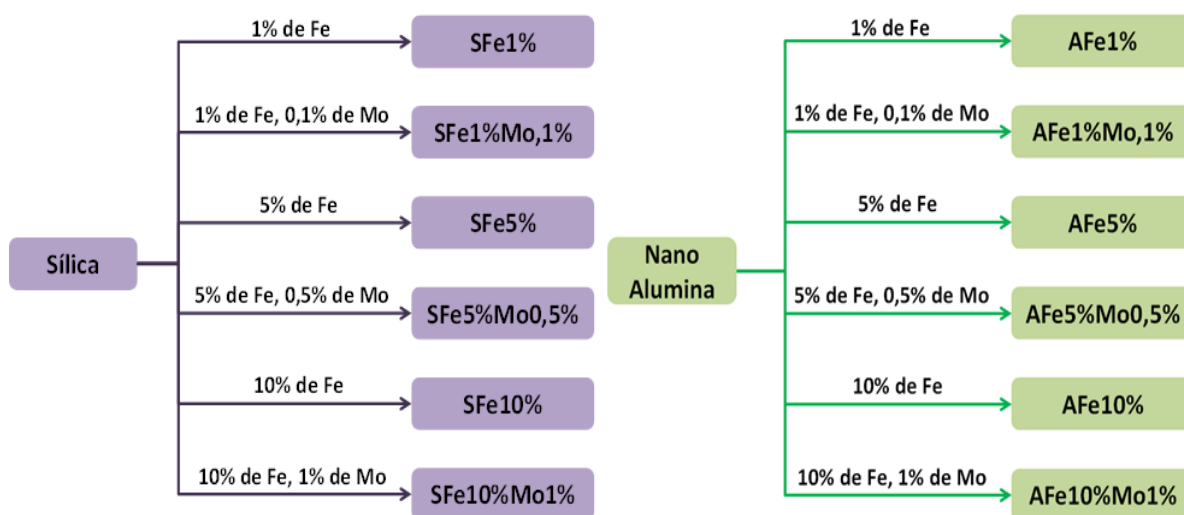


Figura 2-1 – Compósitos produzidos a partir de sílica e nanoalumina com diferentes teores de Fe e Mo.

Após a impregnação de sais de ferro e molibdênio na superfície das matrizes, a síntese dos compósitos de sílica e nanoalumina ocorreu em duas etapas:

1. Pré-redução dos metais com hidrogênio (TPR);
2. Deposição de carbono a partir de metano (TPCVD).

A primeira etapa consiste na redução à temperatura programada (TPR) dos sais metálicos impregnados na superfície da alumina. Uma mistura de hidrogênio H_2/N_2 (5 % H_2) com fluxo de 80 mL min^{-1} foi usada para reduzir as fases de Fe e Mo. Os materiais foram aquecidos até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Após atingir esta temperatura, o sistema foi então resfriado sob constante fluxo de H_2/N_2 . Em seguida, as amostras foram novamente aquecidas, nesta etapa sob fluxo de uma mistura de metano CH_4/N_2 (10 % CH_4) até 900 °C (10 °C min^{-1} e 80 mL min^{-1}), em um processo de TPCVD (Deposição Química de Vapor à Temperatura Programada). A temperatura de 900 °C foi mantida por 1 h. Os registros de consumo e produção de H_2 foram acompanhadas pelo equipamento Quanta Chrome CHEMBET-3000. Um esquema de preparação dos compósitos está representado na **Figura 2-2**, tomando como exemplo a produção de compósitos de matriz alumina. Esta preparação é seguida tanto para produção dos materiais anfífilicos de alumina nanoparticulada quanto de sílica.

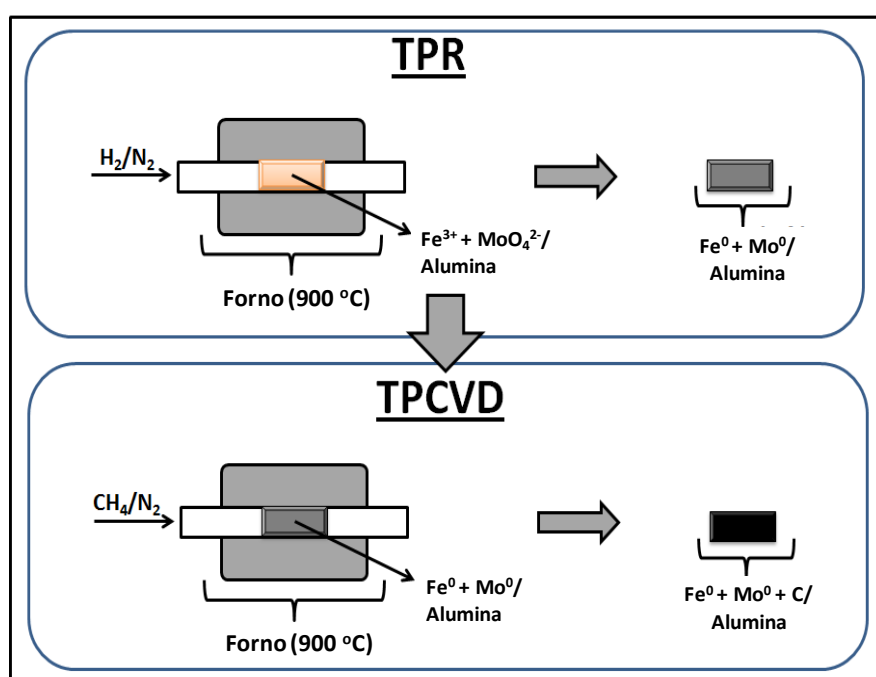


Figura 2-2 - Esquema de síntese dos compósitos anfífilicos de sílica ou nanoalumina.

2.2. Síntese dos Compósitos produzidos a partir de matriz rejeito: lama vermelha

Antes de ser usado, o rejeito bruto de lama vermelha obtido da Novelis foi extensivamente lavado com água e seco a 80 °C para retirar o excesso de alcalinidade. Duas séries diferentes de compósitos baseados em Lv foram estudadas (i) Lv com carbono obtida por CVD em leito fixo e (ii) Lv com nanotubos de carbono dopados com N, obtidos por CVD em leito fluidizado.

2.2.1. Síntese dos compósitos de lama vermelha com etanol

Ao contrário dos compósitos de sílica e nanoalumina, os compósitos de Lv com etanol não passaram por etapa de pré-redução (TPR) antes do processo CVD. Nas reações CVD, amostras (50 mg) de lama vermelha foram aquecidas em tubo de quartzo horizontal (leito fixo) até diferentes temperaturas a uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de 30 mL min^{-1} de etanol, usando nitrogênio como gás de arraste. As reações foram interrompidas imediatamente a 500, 600, 700, 800, 900, 950 $^{\circ}\text{C}$ ou ainda a 700 $^{\circ}\text{C}$ após 1 ou 3h de reação. Os compósitos obtidos foram nomeados como LvEt seguido da temperatura de reação, e.g. a amostra LvEt500 corresponde ao material preparado por CVD de Lv com etanol a 500 $^{\circ}\text{C}$ (**Figura 2-3**).

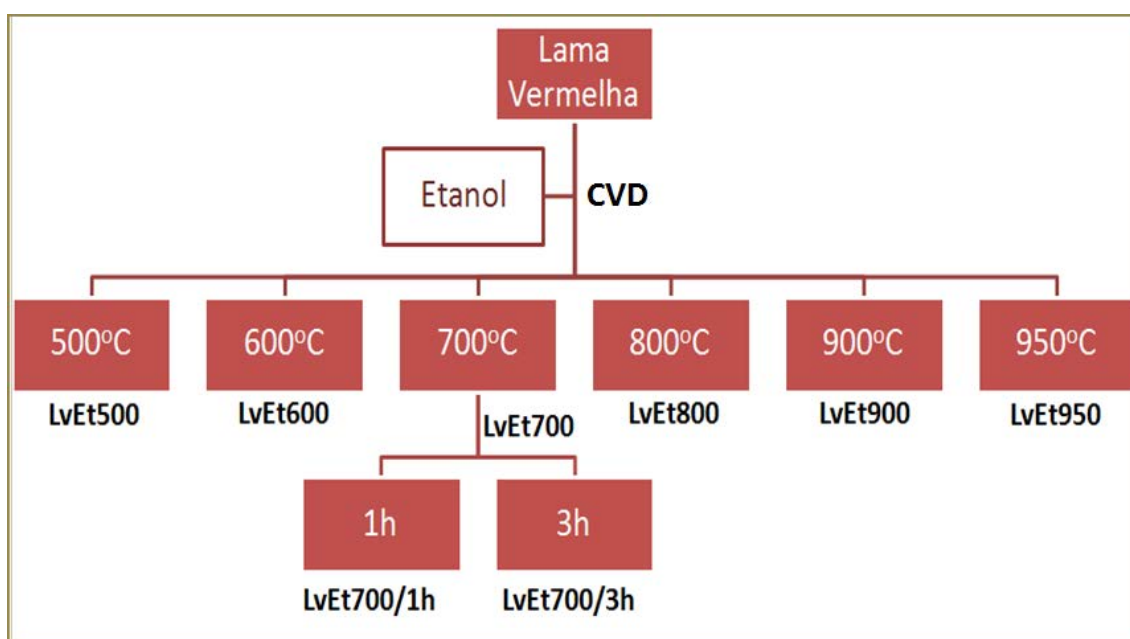


Figura 2-3 - Materiais anfílicos magnéticos de lama vermelha e carbono aplicados em reações bifásicas.

2.2.2. Síntese dos compósitos de lama vermelha com etileno e/ou acetonitrila (nanotubos de carbono dopados com N)

Uma nova série de compósitos anfílicos magnéticos nanoestruturados de lama vermelha foi produzida durante o trabalho de doutorado, em colaboração com o laboratório do Professor Philippe Serp, em Toulouse - França.

Os novos compósitos foram sintetizados utilizando um sistema de CVD em leito fluidizado contendo um tubo de quartzo operando na vertical, no qual foram adicionados 500 mg de lama vermelha. Quatro compósitos foram produzidos na nova série: LvNTC, LvNTCN, LvNTC(PN1) e LvNTC(PN2).

Na síntese de todos os compósitos a lama vermelha foi inicialmente submetida a aquecimento até 600 °C sob atmosfera de argônio (600 mL min⁻¹), a uma taxa de 10° C min⁻¹. Em seguida, o fluxo de argônio foi reduzido para 450 mL min⁻¹ e adicionado fluxo de H₂ a 150 mL min⁻¹ por 30 min para redução dos íons Fe³⁺ e Fe²⁺ da Lv. A seguir, ainda a 600 °C iniciou-se o processo CVD para deposição de carbono na superfície da Lv. O processo CVD foi realizado com etileno como fonte de carbono e/ou com acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio, com o objetivo de produzir filamentos ou estruturas de carbono dopadas com nitrogênio.

A amostra LvNTC foi obtida por um processo CVD com gás etileno a 600 mL min⁻¹ por 30 min. O compósito LvNTCN foi produzido a partir de CVD com acetonitrila, utilizando argônio como gás de arraste a 600 mL min⁻¹ também por 30 min. A obtenção dos materiais contendo carbono parcialmente dopado com nitrogênio, LvNTC(PN1) e LvNTC(PN2) se deu em duas etapas. Na primeira síntese, LvNTC(PN1), etileno foi inserido no sistema a um fluxo de 600 mL min⁻¹ durante 20 min. Em seguida, o fluxo de etileno foi reduzido a zero e um fluxo de acetonitrila foi introduzido no sistema por 10 min (argônio foi utilizado como gás de arraste). Já para a produção do compósito LvNTC(PN2), acetonitrila foi inicialmente introduzida no sistema, com argônio como gás de arraste. O sistema permaneceu assim durante 20 minutos. Em seguida, o argônio foi reduzido a zero, a válvula da garrafa lavadora foi fechada e etileno foi introduzido no sistema durante 10 minutos. Após o processo CVD, o fluxo dos gases foi reduzido a zero e o argônio foi novamente adicionado ao sistema a 600 mL min⁻¹ para resfriamento até a temperatura ambiente (27 °C). A **Figura 2-4** mostra um esquema simplificado da síntese dos compósitos anfifílicos de lama vermelha e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio.

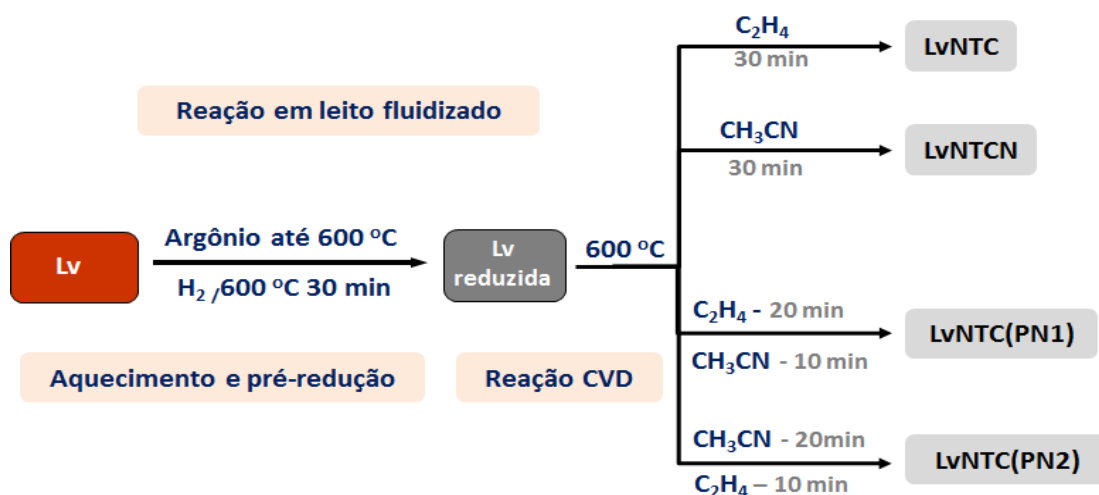


Figura 2-4 – Representação esquemática da síntese dos compósitos produzidos a partir de Lv com etileno e/ou acetonitrila.

2.3. Comparação entre as metodologias de síntese dos compósitos

Neste trabalho são apresentados compósitos obtidos por quatro sistemas diferentes, onde variou-se a matriz e/ou a metodologia de síntese. Quatro séries de compósitos foram geradas, i.e. compósitos de sílica, de nanoalumina, de lama vermelha com etanol e de lama vermelha com nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. Na **Tabela 2.1** há um resumo das metodologias de síntese empregadas para cada série de compósitos.

Tabela 2.1 – Comparação entre as metodologias de síntese das quatro séries de compósitos produzidas neste trabalho.

	Compósitos de sílica	Compósitos de nanoalumina	Compósitos de Lv e carbono	Compósitos de Lv e NTCs dopados
Metais suportados	Fe ou Fe/Mo	Fe ou Fe/Mo	-	-
Método de síntese	TPR/TPCVD*	TPR/TPCVD*	CVD	Redução + CVD
Tipo de leito CVD	Fixo	Fixo	Fixo	Fluidizado
Gás utilizado na síntese CVD	Metano	Metano	Etanol	Etileno e/ou acetona nitrila
Fluxo de gás (mL min⁻¹)	80	80	30	600
Rampa de aquecimento (°C min⁻¹)	10	10	10	-
Temperatura CVD (°C)	900	900	500 - 950	600
Tempo de reação CVD (min)	60	60	-	30
Propriedade variável	Teor de Fe e Mo	Teor de Fe e Mo	Temperatura CVD	Gás

* Duas etapas: Redução à temperatura programada (TPR) seguida de CVD à temperatura programada.

É importante destacar algumas informações relevantes na **Tabela 2.1** a respeito da síntese dos compósitos anfífilos magnéticos de sílica, nanoalumina e lama vermelha:

- A Lama vermelha não foi impregnada com sais metálicos antes do processo CVD porque já possui em sua composição mais de 30% de ferro. Portanto, a lama vermelha não é somente o suporte, como a sílica e a nanoalumina, mas atua como catalisador do processo CVD.

- Para produção da primeira série de compósitos de lama vermelha com etanol (LvEts), a lama vermelha não foi previamente reduzida com H_2 . A reação de síntese se processa em apenas uma etapa. O etanol, fonte de carbono do processo CVD, reduz as fases de ferro oxidadas, gerando produtos gasosos como eteno e acetaldeído [34].

- Três gases diferentes foram utilizados como fonte de carbono no processo CVD: metano, etanol e etileno. O etileno é mais reativo que o metano. Por este motivo, é possível o crescimento de nanotubos de carbono com alto rendimento utilizando etileno a baixas temperaturas (a partir de 550 °C), enquanto o metano exige temperaturas maiores, tipicamente acima de 700 °C [237]. Apesar disso, o metano foi escolhido para síntese dos compósitos de matrizes sintéticas por apresentar bons resultados quando a síntese é catalisada por um sistema Fe:Mo [92]. O uso de etanol é interessante de acordo com estudos da literatura, que mostram que uma quantidade controlada de oxigênio no sistema CVD favorece a obtenção de nanoestruturas de carbono praticamente livres de carbono amorfo [238].

- Observa-se que o fluxo de gás durante a reação de síntese em leito fluidizado é muito superior ao fluxo de gás das sínteses realizadas em leito fixo. Isso porque em um leito fluidizado a amostra em pó é colocada em um reator vertical e é atravessada por um fluxo de ar insuflado de baixo para cima. A força exercida pelo fluxo de ar deve ser forte o suficiente para que todos os grãos da amostra sejam mantidos em suspensão durante a reação, por isso o fluxo é alto. No caso do leito fixo, a amostra é colocada em reator horizontal e uma pequena quantidade de gás é passado por ela para que não haja perda de carga.

- As temperaturas de reação foram escolhidas de acordo com o gás utilizado na síntese. O metano exige temperaturas mais altas de trabalho, o etanol atua a partir de 400 °C [239] e o etileno a partir de 550 °C [237].

2.4. Caracterização dos Compósitos

2.4.1. Espectrometria de absorção atômica (EAA)

A determinação do teor de metais presentes nos compósitos e testes de lixiviação de Fe durante as reações de oxidação foram realizados por espectrometria de absorção atômica (EAA) em um espectrômetro modelo Hitachi-Z8200 da infraestrutura do departamento de química, UFMG.

2.4.2. Espectroscopia Mössbauer

Espectros Mössbauer foram obtidos utilizando um espectrômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250, com aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente e geometria de transmissão. As medidas foram feitas sem aplicação de campo magnético externo em temperatura ambiente. Os espectros foram ajustados usando programa numérico desenvolvido por R. A. Brand, conhecido como "NORMOS" [240]. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

2.4.3. Difração de Raios X (DRX)

As amostras em pó foram analisadas por difratometria de raios X utilizando um difratômetro Rigaku modelo D\MAX automático, com goniômetro e tubo de cobre. Condições de operação do difratômetro de raios X: (i) faixa de $2\Theta = 4$ a 80° , (ii) velocidade do goniômetro: 4°min^{-1} , (iii) intensidade da corrente: 30 mA e (iv) tensão: 40 kV. Os difratogramas de raios X foram obtidos no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

2.4.4. Medidas de magnetização

As medidas foram realizadas usando um magnetômetro amostrador vibratório (marca LakeShore, modelo 7404 VSM System) com base de ruído menor que 1×10^{-6} emu e tempo constante de 100 ms. A calibração do momento magnético (ganho e deslocamento) foi realizada antes das medidas com reprodutibilidade, desvio padrão de 1×10^{-3} . Os campos foram estabilizados em aproximadamente $0,5 \text{ Oe h}^{-1}$. Os loops de histerese foram medidos a temperatura ambiente com flutuações de menos que 1 K. A taxa de varredura utilizada para todas as amostras foi de 300 Oe s^{-1} o tempo médio da medida foi de 1 s. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

2.4.5. Análise térmica

Curvas de termogravimetria foram obtidas em termobalança TGA 60 da Shimadzu Instruments, usando atmosfera dinâmica de ar sintético, com fluxo de 100 mL min⁻¹, faixa de temperatura 25 - 900 °C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Nestas análises foram utilizadas massas de amostra de aproximadamente 5 mg de amostra em cadinhos de alumina. As curvas de termogravimetria foram obtidas no laboratório de trabalho, lab. 141, no Departamento de Química, UFMG.

2.4.6. Análise elementar (CHN)

A determinação do teor de carbono e de nitrogênio dos compósitos produzidos neste trabalho foi realizada em um analisador elementar Perkin Elmer, modelo CHNS/O PE2400 Série II da infraestrutura do Departamento de Química, UFMG.

2.4.7. Espectroscopia Raman

Análises por espectroscopia Raman foram realizadas em equipamento Bruker SENTERRA, usando comprimento de onda de excitação de 532 nm (laser verde) e 785 nm (laser vermelho), potência efetiva de 2 mW na superfície da amostra e fonte de excitação com sensor CCD (*charge-coupled device*) para captação de imagens e microscópio óptico OLYMPUS BX51 (objetiva 20X), coletor de laser retroespalhado com resolução de 1 cm⁻¹ para 10 acumulações de 30 s cada. As análises foram realizadas no laboratório 141 do Departamento de Química -UFMG.

2.4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas usando microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por efeito de campo, Quanta 200 FEG (FEI). As amostras em pó foram depositadas sobre uma fita condutora para a realização da análise morfológica. As imagens foram obtidas sob tensão de aceleração de 15 kV, corrente de 6 x 10⁻¹¹ A e pressão de 5 x 10⁻⁷ torr. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

2.4.9. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em microscópio Tecnai G2-20 (FEI). As amostras em pó foram dispersas em acetona e

depositadas sobre o porta-amostra. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

2.4.10. Microanálise EDS (Energy dispersive spectroscopy)

Análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas em um equipamento da marca EDAX usando detectores de Si com área de coleta de 10 mm² e refrigeração por nitrogênio líquido. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

2.4.11. Área superficial específica e porosidade

Os valores de área superficial específica e volume de poros foram obtidos a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K em 42 ciclos, das amostras previamente desgaseificadas a 150 °C/3h, utilizando equipamento Autosorb 1 Quantachrome. Para determinação da área superficial específica foi utilizado o modelo BET e para a determinação do volume e do diâmetro médio dos poros foi utilizado o método BJH. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e as distribuições de poros foram obtidas no laboratório de trabalho, lab. 141, no Departamento de Química, UFMG.

2.4.12. Redução à temperatura programada (TPR)

Análises TPR foram realizadas em um equipamento CHEMBET 3000 TPR Quantachrome equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) usando H₂ (5 % em N₂) com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os perfis TPR foram obtidos no laboratório de trabalho, lab. 141, no Departamento de Química, UFMG.

2.4.13. Medidas de ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas em goniômetro GPX-Digidrop (digitizer of droplets: information about contact angle DGD -DI) usando microgotas de água destilada.

A medida dos ângulos (Θ) se refere à média dos ângulos internos à gota (esquerdo e direito). Quanto maior o ângulo, menor a interação da pastilha com a gota, e vice-versa (**Figura 2.5**). Pode ser escolhido qualquer líquido para a gota molhante, dependendo da aplicação desejada, e.g. água destilada, solventes orgânicos ou óleos. O líquido mais utilizado é a água, devido à facilidade de se trabalhar com ela,] além da grande abrangência dos experimentos.



Figura 2.5 – Ilustração esquemática da medida do ângulo de contato.

Os materiais foram pastilhados separadamente para a realização da medida, que foi realizada no Departamento de Engenharia Metalúrgica, UFMG.

2.5. Aplicação dos Compósitos

2.5.1. Aumento da interface em sistemas bifásicos

O desempenho dos compósitos anfífilos como emulsificantes sólidos foi avaliado na formação de emulsões com misturas de fases imiscíveis: óleo de soja/água, decalina/água e cicloexano/água. Estas emulsões foram preparadas com os compósitos anfífilos na concentração de 500 mg L^{-1} e proporções óleo/água de 25/75 %v/v. As misturas foram colocadas em banho ultrassônico em um equipamento Thornton t-14 por 5 minutos. As emulsões resultantes foram analisadas por microscopia óptica, utilizando microscópio Cole Parmer Instrument, modelo 41500-50.

O desempenho dos materiais anfífilos como desemulsificantes também foi avaliado na quebra de emulsões estáveis de biodiesel metílico de soja e água. Os materiais foram dispersos na emulsão e posteriormente removidos do sistema por separação magnética. O processo de desemulsificação foi acompanhado ao longo do tempo em repouso e sob a ação de um campo magnético externo.

2.5.2. Reações de oxidação bifásicas

A capacidade de emulsificar e desemulsificar dos materiais anfífilos foi utilizada para viabilizar reações Fenton em sistemas bifásicos, em que o oxidante hidrofílico (peróxido de hidrogênio - H_2O_2) se encontra na fase aquosa e o composto a ser oxidado, na fase oleosa. Foram realizados experimentos de Fenton clássico (onde foi adicionado Fe^{2+} solúvel em meio aquoso) e heterogêneo (o Fe utilizado na decomposição do peróxido se encontra no estado sólido). No Fenton clássico foi adicionado sulfato de ferro (FeSO_4), pois o Fe catalisa a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), oxidantes muito ativos. Nos experimentos de Fenton heterogêneo, o catalisador foi o próprio ferro contido na superfície dos materiais anfífilos magnéticos.

O corante lipofílico Sudan IV ($C_{24}H_{20}N_4O$) foi utilizado em testes preliminares. Sua remoção foi acompanhada por espectroscopia no UV/Vis. Os testes foram conduzidos com 5 mL de solução 500 ppm de Sudan IV em óleo mineral, 1 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30 %, 20 mg do material anfílico e 6 mg de $FeSO_4$ no caso de Fenton clássico.

Como contaminantes modelos para compostos nitrogenados e sulfurados presentes no petróleo foram testados a quinolina, o tiofeno e o dibenzotiofeno (DBT). Foram utilizados 5 mL de soluções 500 ppm de N ou S (para quinolina e tiofeno ou DBT, respectivamente) em cicloexano para os testes. Além da solução contendo o contaminante, utilizou-se também 20 mg do material anfílico e 1 mL de solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%. A remoção dos contaminantes, bem como a formação de produtos de oxidação, foi acompanhada por cromatografia gasosa com detector FID (ionização por chama) e por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os produtos oxidados extraídos pela fase aquosa foram monitorados por espectrometria de massas com ionização por eletrospray. Além disso, a lixiviação dos metais presentes nos materiais foi acompanhada por espectrometria por absorção atômica (esquema na **Figura 2-6**).

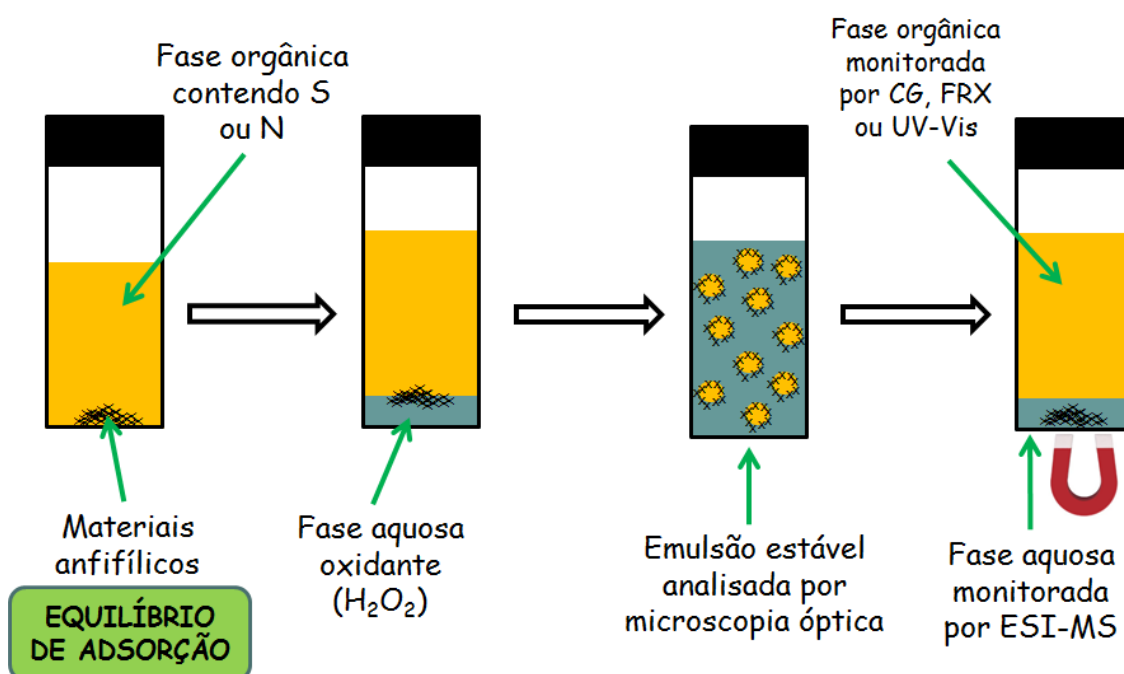


Figura 2-6 – Esquema de aplicação dos compostos anfílicos em reações de oxidação bifásicas.

2.5.2.1. Técnicas utilizadas para monitoramento das reações bifásicas

- Cromatografia gasosa com detector FID (CG-FID)

A cromatografia gasosa com detector FID foi utilizada para monitoramento da fase orgânica em reações de oxidação bifásicas, tanto em relação ao consumo dos substratos quanto à formação de produtos.

Utilizou-se um cromatógrafo SHIMADZU-GC17A com detector FID (Detector por Ionização de Chama) e coluna capilar apolar Equity-5 da Supelco pertencente ao Laboratório de Tecnologias Ambientais (141), Departamento de Química - UFMG.

Programa de utilização: (i) temperatura da coluna: 150 °C, (ii) temperatura do injetor: 220 °C, (iii) temperatura do detector: 280 °C, (iv) pressão Total: 40 KPa, (v) split 1:70, (vi) gás de arraste: N₂.

- Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS)

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas foi utilizada para determinação e monitoramento dos produtos formados na fase orgânica durante as reações de oxidação bifásicas.

Utilizou-se um espectrômetro SHIMADZU QP2010 – PLUS, pertencente ao Laboratório de Catálise Organometálica, Departamento de Química - UFMG.

Método de ionização: impacto eletrônico à 70 eV, Coluna capilar apolar: RTX® - 5MS. Programa de utilização: (i) temperatura inicial: 80 °C em isoterma por 4 min, (ii) rampa de aquecimento: 10 °C min⁻¹, (iii) temperatura final: 220 °C em isoterma por 4 min, (iv) temperatura do injetor: 250 °C, (v) temperatura do detector: 280 °C, (vi) pressão Total: 40 KPa, (vii) Split 1:5 (viii) gás de arraste: He.

- Espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS)

A espectrometria de massas com ionização por eletrospray foi utilizada para determinação e monitoramento dos produtos formados na fase aquosa durante as reações de oxidação bifásicas.

Utilizou-se um espectrômetro Agilent ion trap mass spectrometer, pertencente ao Laboratório de Espectrometria de Massas do Departamento de Química - UFMG. As amostras foram analisadas por meio de injeções de alíquotas na fonte de ESI com o auxílio de uma seringa com fluxo de 5 µL min⁻¹. Os espectros obtidos correspondem

a uma média de 50 varreduras de 0,2 s. Condições típicas de ESI-MS foram utilizadas: (i) temperatura do capilar: 150 °C; (ii) gás de secagem: N₂ em fluxo de 5 L min⁻¹, (iii) tensão de pulverização: 4 kV, (iv) tensão no capilar: 25 V, (v) tensão de deslocamento da lente: 25 V.

- Fluorescência de raios X (FRX)

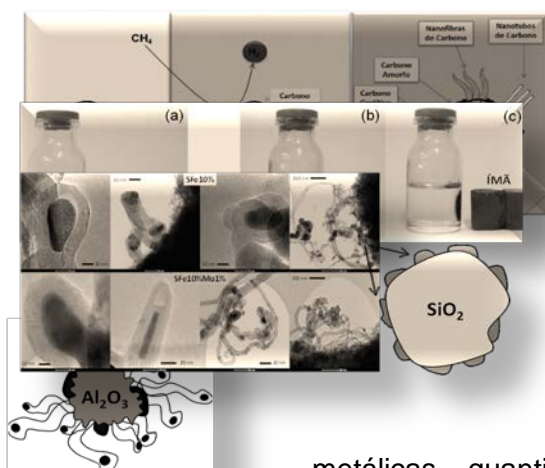
A remoção de enxofre de amostras reais de diesel foi monitorada por FRX. Utilizou-se equipamento Shimadzu EDX-800 e norma técnica ASTM D4294. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC), Departamento de Química, UFMG.

2.5.3. Adsorção de contaminantes orgânicos em água

Foram realizados testes de adsorção de etinilestradiol e bisfenol A com os compósitos anfílicos de lama vermelha com nanotubos de carbono. A partir de uma solução estoque de 1000 ppm de etinilestradiol ou bisfenol A (Aldrich, 99%) preparada em acetonitrila (VETEC) foram preparadas soluções aquosas de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 100 ppm. As isotermas de adsorção foram construídas a partir dessas diferentes soluções: 10 mg de cada um dos compósitos foram adicionados a 10 mL de soluções de etinilestradiol ou bisfenol A com diferentes concentrações. Após 24 h de contato as amostras foram filtradas e a concentração da fase líquida foi determinada por espectroscopia na região do UV/Vis. As análises foram realizadas nos comprimentos de onda de máxima absorção, 278 e 276 nm para etinilestradiol e bisfenol A, respectivamente.

RESULTADOS

3. Síntese e Caracterização dos Compósitos Anfílicos



Compósitos anfílicos magnéticos foram produzidos a partir das matrizes sintéticas sílica ou nanoalumina, impregnadas com diferentes teores de sais de ferro e molibdênio. A síntese foi realizada por processo TPCVD com metano como fonte de carbono. Os compósitos foram caracterizados quanto às fases metálicas, quantidade e forma do C, morfologia e área específica. Os resultados de síntese e caracterização dos compósitos produzidos a partir de matrizes sintéticas geraram as seguintes publicações:

1 - Patente depositada: “Materiais anfílicos magnéticos contendo nanoestruturas de carbono, preparação e uso” – INPI (2012).

2 - Artigo publicado: “Magnetic amphiphilic nanocomposites produced via chemical vapor deposition of CH_4 on Fe-Mo/nano- Al_2O_3 ” – Applied Catalysis A: General 456 (2013) 126 – 134.

3 - Artigo submetido recentemente: “Hybrid silica/carbon composites with amphiphilic and magnetic properties” – Carbon (2014).

Compósitos anfílicos magnéticos também foram produzidos a partir de lama vermelha, um rejeito industrial da produção de alumina que possui cerca de 30% de ferro, o que o torna interessante para ser usado como catalisador do processo CVD. Foram produzidos compósitos com etanol ou etileno como fonte de carbono e ainda acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio. Os resultados de síntese e caracterização dos compósitos de lama vermelha geraram as publicações:

1 - Artigo publicado: “Production of nanostructured magnetic composites based on Fe^0 nuclei coated with carbono nanofibers and nanotubes from red mud waste and ethanol” – Applied Catalysis B: Environmental 105 (2011) 163 - 170.

2 - Artigo em fase de submissão: “Growth of Nitrogen-doped carbon nanotubes on the surface of red mud residue” (2014).

3.1. Síntese e Caracterização dos Compósitos produzidos a partir de matrizes sintéticas: sílica e nanoalumina

3.1.1. Síntese e Caracterização dos Compósitos de Sílica

Compósitos nanoparticulados anfílicos magnéticos foram produzidos a partir de sílica porosa impregnada com sais de ferro e molibdênio e metano (**Figura 3-1**).

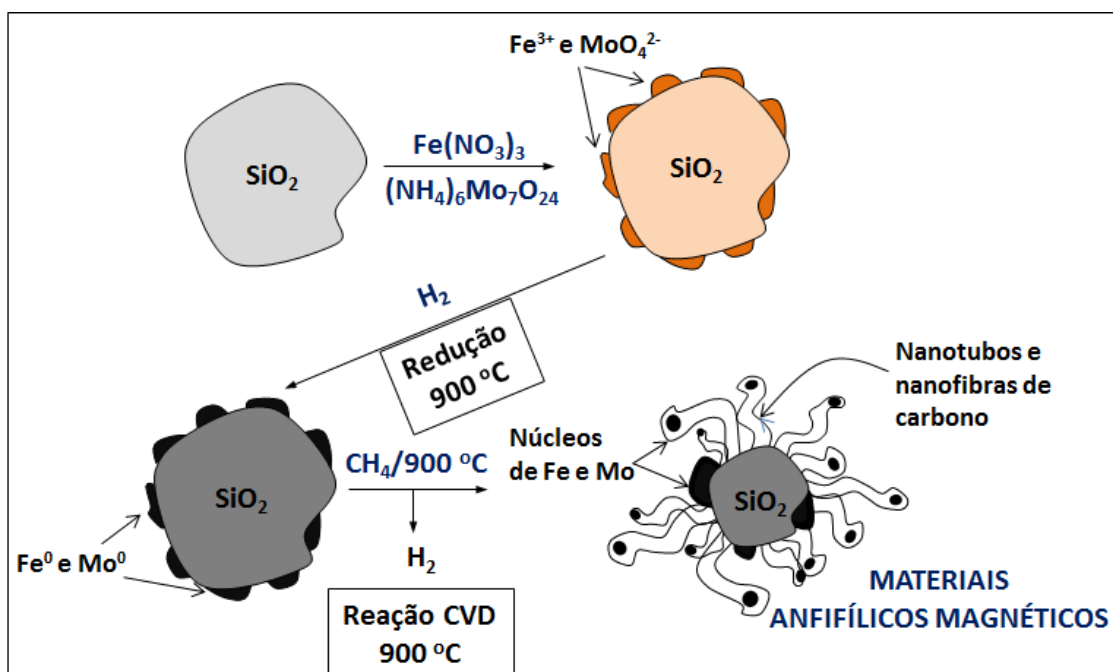


Figura 3-1 – Compósitos anfílicos magnéticos a base de Fe/Mo/SiO₂ parcialmente recobertos por carbono obtidos a partir da reação com metano.

A preparação dos compósitos foi estudada inicialmente pelo método de Redução à Temperatura Programada - TPR. As reações envolvidas na produção dos compósitos foram monitoradas em relação à quantidade de H_2 consumido ou liberado durante as reações. Na primeira etapa de reação, H_2 é consumido para reduzir os sais de Fe e Mo até Fe^0 e Mo^0 . Na segunda etapa, H_2 é liberado pela decomposição de CH_4 e deposição de C na superfície da sílica. Nos compósitos de sílica e nanoalumina o carbono é depositado em diferentes formas, i.e. carbono grafítico, amorfo, nanofibras e nanotubos (**Figura 3-2**).

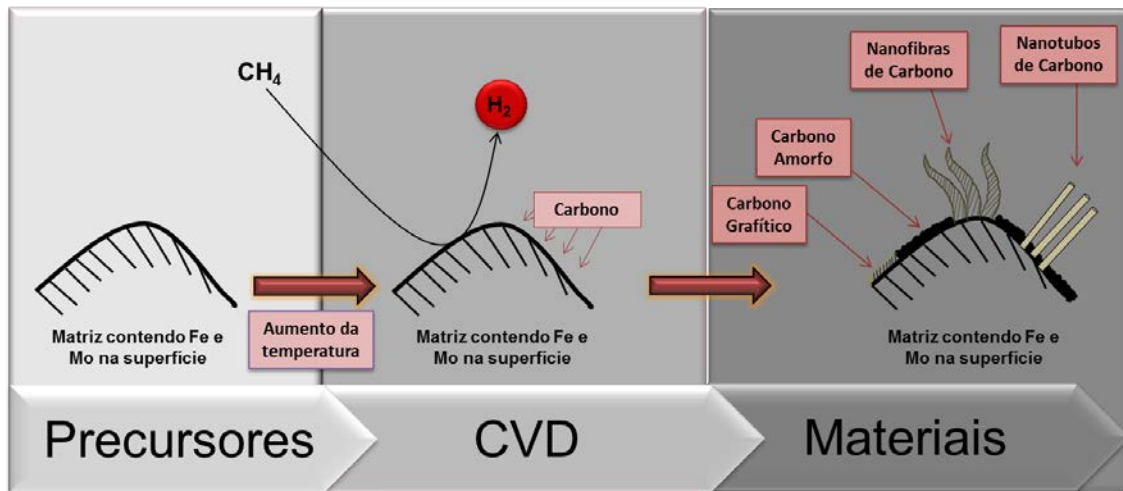


Figura 3-2 - Esquema do processo de deposição química de vapor a temperatura programada (TPCVD).

Os compósitos anfílicos sintetizados foram extensivamente caracterizados a fim de se obter informações a respeito do carbono depositado e das fases metálicas formadas durante o processo TPCVD. Diversas técnicas foram utilizadas na caracterização dos compósitos, i.e. espectroscopia Mössbauer, difração de raios X (DRX), medidas de magnetização, análise elemental (CHN), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e área superficial e porosidade pelo método BET. As diferenças estruturais dos compósitos foram usadas para compreender seus diferentes comportamentos como catalisadores.

3.1.1.1. Redução à temperatura programada (TPR)

Os materiais de sílica impregnados com Fe e Mo foram estudados por redução à temperatura programada (TPR) e TPCVD com metano. Os registros da **Figura S1(a)** referem-se ao consumo de hidrogênio com o aumento da temperatura (Experimento TPR) enquanto os registros da **Figura S1** Erro! Fonte de referência não encontrada. **(b)** referem-se à produção de hidrogênio com o aumento da temperatura durante a reação com metano dos materiais já reduzidos (Experimento TPCVD).

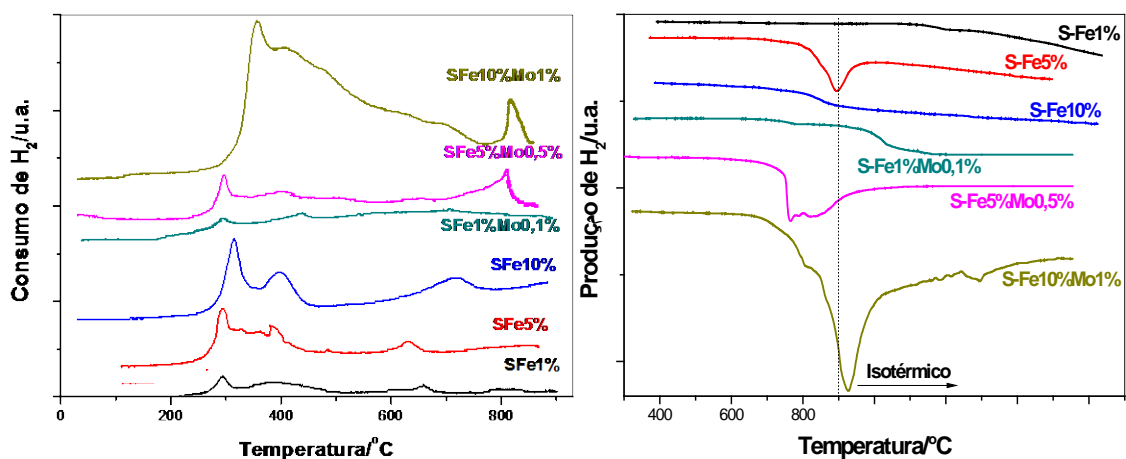


Figura 3-3 - Perfis (a) TPR e (b) TPCVD para as amostras preparadas a partir de sílica-Fe/Mo e CH₄.

Nos perfis TPR da **Figura 3-3(a)**, obtidos para sílica impregnada com diferentes proporções de Fe e Mo, observam-se picos relacionados à redução de Fe³⁺ para Fe²⁺ entre 300 e 400 °C e à redução de Fe²⁺ para Fe⁰ entre 600 e 700 °C. Na presença de molibdênio, os picos de redução do ferro têm suas posições e intensidades modificadas, sugerindo que há interação entre os metais suportados, possivelmente formando uma liga entre Fe e Mo ou até uma interação entre ferro e sílica, provavelmente formando silicato de ferro II, FeSiO₄.

Ainda nos perfis TPR da **Figura 3-3(a)** é observado um pico característico da redução do íon molibdato, MoO₄⁻, a molibdênio metálico, Mo⁰, em temperaturas acima de 800 °C. Este pico só aparece nas amostras com maior concentração de Mo, ou seja, S-Fe5%Mo0,5% e S-Fe10%Mo1%. A área sob a curva é proporcional à quantidade de molibdênio, por isso o pico que aparece no perfil da amostra S-Fe10%Mo1% é mais largo.

Os registros da **Figura 3-3(b)** referem-se à produção de hidrogênio pelos materiais com o aumento da temperatura, sob fluxo de CH₄, no chamado processo TPCVD (Deposição química de vapor a temperatura programada). Neste processo, o metano reage com os metais presentes na superfície do material e se decompõe, depositando carbono sólido e liberando H₂ gasoso. Portanto, a área acima de cada curva da **Figura 3-3(b)** é proporcional à quantidade de carbono depositada na superfície dos diferentes materiais preparados. As fases Fe⁰ e Mo⁰ são catalisadores da deposição de carbono, portanto, quanto maior a redução das fases metálicas, mais carbono depositado. A deposição de carbono começa a uma temperatura mais alta para as amostras de materiais anfífilicos produzidos a partir de sílica em relação àqueles de matriz alumina nanoparticulada. Isto pode ser explicado pela maior

disponibilidade e dispersão dos metais catalisadores na matriz de alumina nanoparticulada, ocasionado pela alta área superficial deste material.

3.1.1.2. Espectrometria de absorção atômica (EAA)

A espectrometria de absorção atômica (EAA) foi utilizada inicialmente para determinar os teores de ferro e molibdênio nos compósitos anfífilicos de sílica sintetizados por TPCVD (**Tabela 3.1**). Observa-se que os teores de ferro determinados por EAA são mais baixos do que os valores teóricos, uma vez que esses últimos não levam em consideração os depósitos de carbono durante o processo CVD. Ou seja, o teor final de ferro nos compósitos deve ser menor do que o teor impregnado na matriz sílica.

Tabela 3.1 – Teores de Fe e Mo nos compósitos anfífilicos de sílica, obtidos por EAA.

Amostra	Ferro/%	Molibdênio/%
SFe1%	1,01	-
SFe1%Mo0,1%	0,95	0,72
SFe5%	3,29	-
SFe5%Mo0,5%	3,81	1,31
SFe10%	9,84	-
SFe10%Mo1%	9,07	1,73

3.1.1.3. Espectroscopia Mössbauer

A **Figura 3-4** apresenta os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para os materiais anfífilicos produzidos a partir de sílica com 5 e 10% de Fe.

As amostras contendo 1% de ferro apresentaram baixa estatística, não sendo possível a construção de espectros Mössbauer, provavelmente devido ao baixo teor de ferro presente nessas amostras. Os padrões de DRX obtidos para essas mesmas amostras (Anexo I) não mostraram sinais referentes a fases de ferro, o que reforça essa hipótese. A **Tabela 3.2** mostra os parâmetros hiperfinos utilizados para identificação das fases de ferro presentes nos materiais com 5 e 10% de Fe por espectroscopia Mössbauer.

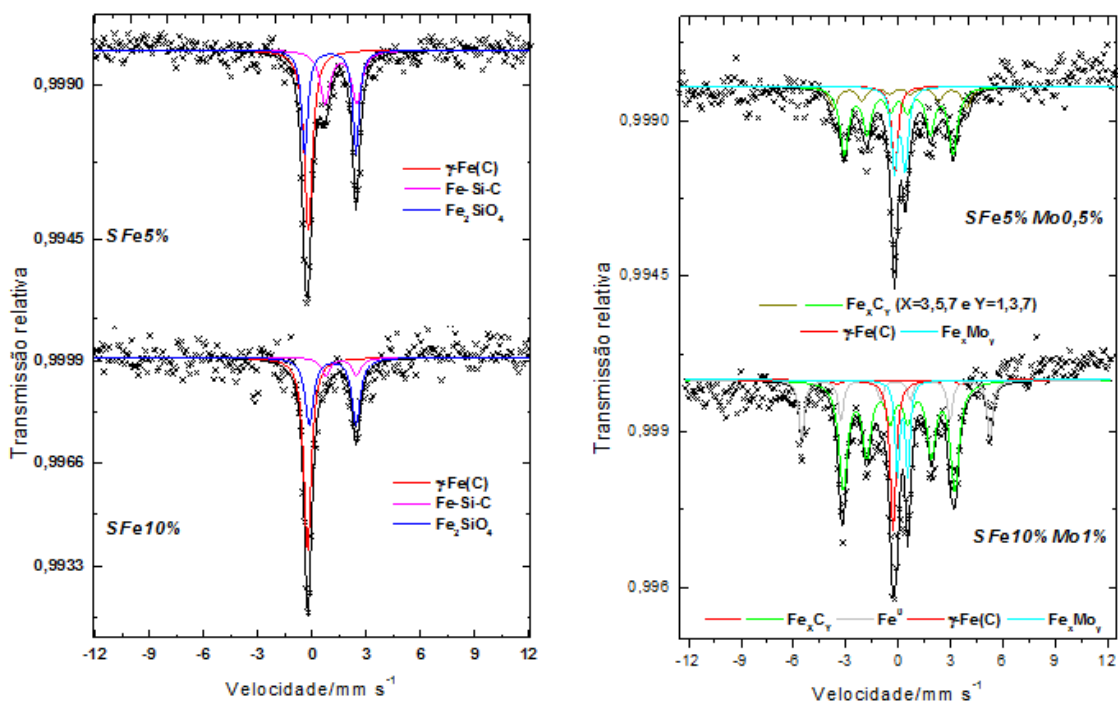


Figura 3-4 - Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o conjunto de materiais anfífilos de matriz sílica.

A partir dos parâmetros hiperfinos e da área interna às curvas dos espectros Mössbauer obteve-se a composição percentual de cada amostra em relação às fases de Fe formadas. O gráfico da **Figura 3-5** mostra uma comparação entre os materiais produzidos com diferentes teores de Fe e Mo em relação às fases de ferro presentes.

As fases identificadas por espectroscopia Mössbauer para os compósitos anfífilos de sílica mostram que o Fe^{3+} impregnado na superfície da sílica sofre redução, formando fases contendo Fe^{2+} e Fe^0 com a concomitante deposição de carbono de diferentes formas. Observa-se a formação de liga de Fe e Mo (Fe_xMo_y) contendo Fe^{3+} [241], silicato de ferro II do tipo Fe_2SiO_4 [242], liga de ferro, silício e carbono (Fe-Si-C) também contendo Fe^{2+} , carbetos de ferro (Fe_xC_y), solução sólida de γ -Fe e carbono (γ -Fe(C)) e ferro metálico (Fe^0).

A solução sólida de γ -Fe e carbono está presente em todos os compósitos preparados. O γ -Fe é uma fase de ferro formada a altas temperaturas (acima de 900 °C) e instável à temperatura ambiente. Durante o processo CVD até 900 °C, átomos de carbono (máximo 2%) ocupam interstícios da rede cristalina do γ -Fe e o estabilizam até à temperatura ambiente. A solução sólida γ -Fe(C) é uma fase intermediária da formação dos carbetos de ferro [92].

Capítulo 3: Síntese e caracterização dos Compósitos anfifílicos

Tabela 3.2 - Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os materiais anfifílicos de sílica

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	B_{hf} / T ($\pm 0,2$)	AR / % (± 1)
SFe5%	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,10	-	-	38
	Fe_2SiO_4	1,18	2,805	-	34
	Liga Fe-Si-C	1,68	1,75	-	28
SFe5%Mo0,5%	Fe_xC_y	0,19	0	23,6	16
		0,15	0	19,3	51
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,10	-	-	12
	Fe_xMo_y	0,18	0,62	-	21
SFe10%	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,15	-	-	50
	Fe_2SiO_4	1,23	2,59	-	39
	Liga Fe-Si-C	1,65	1,75	-	11
SFe10%Mo1%	Fe^0	0,00	0,00	33,0	20
	Fe_xC_y	0,15	0	19,7	55
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,20	-	-	13
	Fe_xMo_y	0,33	0,60	-	12

δ – desvio isomérico relativo ao $\alpha\text{-Fe}$; ε – deslocamento quadrupolar; Δ – desdobramento quadrupolar; B_{hf} – campo magnético hiperfino; AR – área subspectral relativa.

Observa-se uma nítida diferença na composição dos materiais, que está relacionada com a presença do molibdênio. Além da fase $\gamma\text{-Fe(C)}$, os compósitos que não contêm Mo apresentam apenas fases de Fe^{2+} , i.e. Fe_2SiO_4 e liga Fe-Si-C. Por outro lado, compósitos contendo Mo não apresentam fases de Fe^{2+} , mas sim de Fe^{3+} , i.e. Liga de Fe e Mo (Fe_xMo_y) e carbeto de ferro (Fe_xC_y). Sabe-se que o Mo favorece a formação de carbeto de ferro, porque promove a aromatização do metano sob elevadas temperaturas, alimentando as nanopartículas de Fe com espécies ativas de carbono [93].

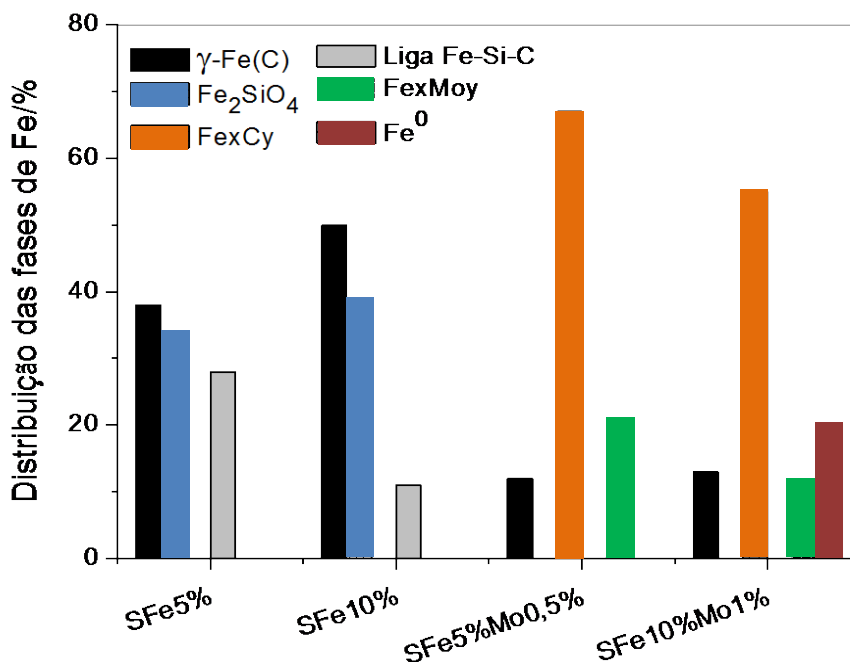


Figura 3-5 - Distribuição das fases de ferro dos materiais anfífilos de sílica obtida por espectroscopia Mössbauer.

3.1.1.4. Medidas de magnetização

A matriz sílica, bem como as estruturas de carbono formadas em sua superfície, não é magnética, no entanto, após o processo CVD, os materiais apresentam caráter magnético. O sal de ferro impregnado foi reduzido durante o processo TPCVD, gerando fases de ferro magnéticas, como Fe^0 e Fe_3C . Como Fe^0 possui grande magnetização de saturação ($\sim 218 \text{ emu g}^{-1}$), até mesmo os materiais anfífilos produzidos com apenas 1% de ferro exibem uma histerese magnética. E como esperado, quanto maior a quantidade de ferro, maior a magnetização de saturação dos compósitos. Na **Figura 3-6** estão apresentadas as curvas de magnetização para os materiais produzidos com Fe e Mo.

A magnetização de saturação de um material é a magnetização necessária para que este consiga alinhar completamente todos os seus momentos magnéticos. Trata-se de uma propriedade importante, que mostra o quanto um material é atraído por um campo magnético externo. Observa-se na **Figura 3-6** que a magnetização de saturação dos materiais (eixo y) é igual a 0,2, 2,5 e 4,8 emu g^{-1} para os compósitos SFe1%Mo0,1%, SFe5%Mo0,5% e SFe10%Mo1%, respectivamente.

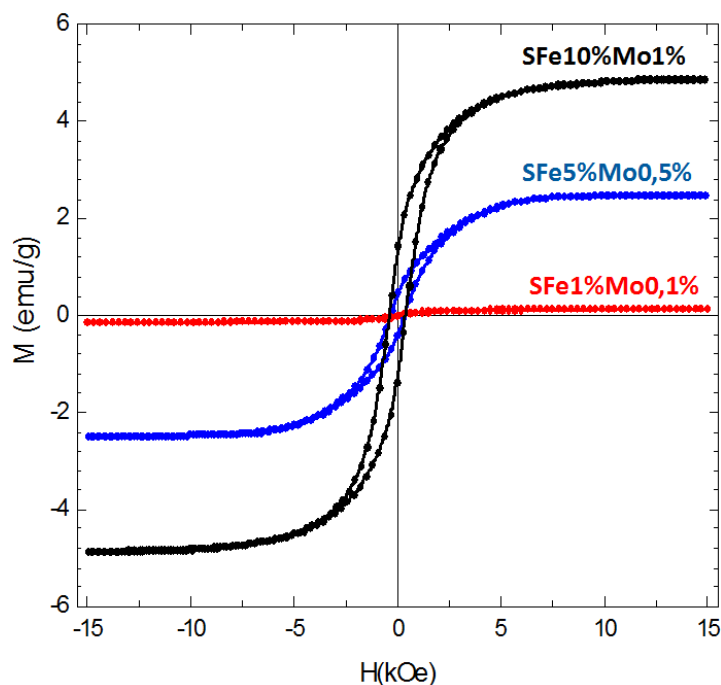


Figura 3-6 - Curvas de magnetização obtidas para os materiais anfífilos SFe1%Mo0,1%, SFe5%Mo0,5% e SFe10%Mo1%.

As propriedades magnéticas dos materiais anfífilos são estratégicas e muito importantes para as aplicações pretendidas. Sendo magnéticos, os materiais anfífilos podem ser removidos facilmente de um meio reacional após a sua aplicação (por exemplo, na formação de emulsões, na quebra de emulsões ou em reações bifásicas) por uma simples aproximação de um campo magnético externo. A **Figura 3.7** mostra imagens dos materiais anfífilos sob ação de um campo magnético externo.

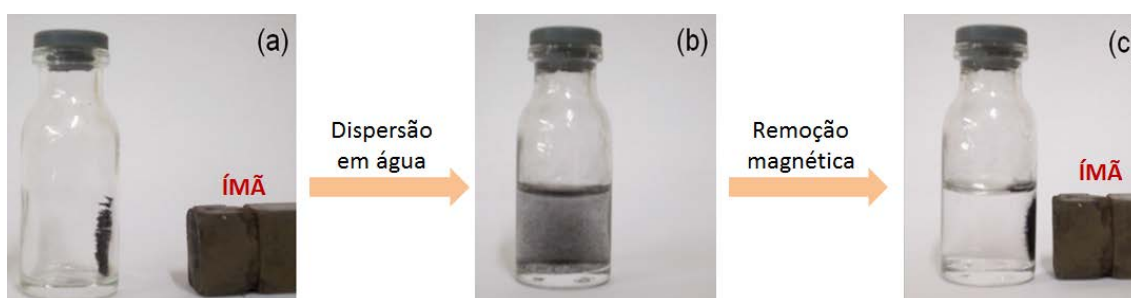


Figura 3.7 – Compósitos anfífilos sob ação de um campo magnético externo: (a) na ausência de água e (c) dispersos em água.

3.1.1.5. Análise térmica (TG)

Os compósitos anfífilos magnéticos sintetizados a partir de sílica foram submetidos a análise termogravimétrica (TG). As curvas TG foram obtidas em atmosfera de ar sintético. (**Figura 3-8**).

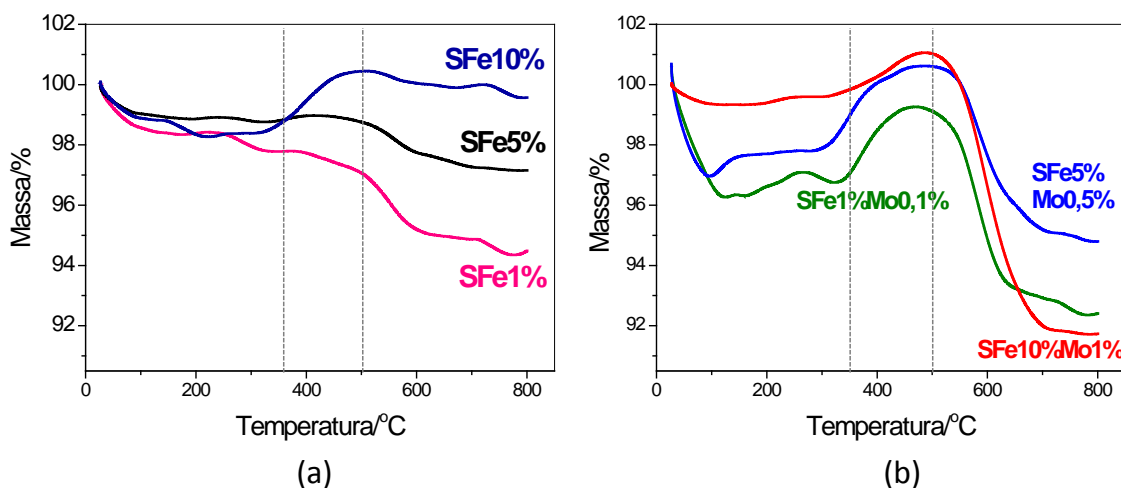


Figura 3-8 – TG dos compósitos (a) sem Mo e (b) com Mo.

As curvas TG mostram a variação da massa (ganho ou perda de massa) enquanto os compósitos são aquecidos até 800 °C sob atmosfera de ar sintético. As curvas TG obtidas para os materiais de sílica (**Figura 3-8**) mostram um ganho de massa na faixa de temperatura entre 350 e 500 °C. Esse ganho de massa deve-se à oxidação de fases reduzidas de ferro a Fe_2O_3 e fases reduzidas de molibdênio a MoO_3 . Como esperado, quanto maior o teor de ferro ou de molibdênio, maior o ganho de massa. As equações abaixo mostram as reações de oxidação dos metais:



O ganho de massa mostrado nas curvas obtidas para os materiais que contêm molibdênio é muito mais expressivo do que para aqueles que contêm apenas ferro. Essa diferença se dá principalmente devido a dois fatores: (i) sobreposição de eventos, i.e. oxidação de ferro e molibdênio ao mesmo tempo e (ii) o Mo consome o dobro de oxigênios para formação do seu óxido (ver **Equação 3-1** e **Equação 3-2**).

Ao contrário da oxidação dos metais, que geram ganho de massa, a oxidação de carbono, que pode ocorrer a partir de 350 °C, produz perda de massa, uma vez que o carbono é queimado e convertido em CO_2 (**Equação 3**).



Ainda na **Figura 3-8** são observados dois eventos de perda de massa. O primeiro deles desde a temperatura ambiente até 350 °C e o segundo após 500 °C. Na primeira perda de massa podem estar acontecendo dois eventos: até aproximadamente 100 oC estar associada a perda de umidade e à oxidação de carbono amorfo. Quanto mais organizado o carbono, mais estável e portanto mais alta a temperatura em que ele é oxidado pelo oxigênio do ar, como no segundo evento de perda de massa, a partir de 500 °C. Os materiais que possuem molibdênio na composição devem apresentar maior teor de carbono organizado, uma vez que suas curvas apresentam maiores perdas de massa, especialmente em temperaturas mais elevadas. Esta hipótese é fortemente fundamentada pela literatura [137, 138, 243].

É importante salientar que esses eventos de oxidação descritos separadamente podem se sobrepor ao longo da análise. Portanto, a análise térmica aplicada a esse conjunto de amostras fornece apenas informações semiquantitativas a respeito da composição dos materiais.

3.1.1.6. Análise elementar (CHN)

O teor de carbono dos materiais foi determinado por análise termogravimétrica (TG) e também por análise elementar (CHN). A **Figura 3-9** apresenta o teor de carbono para os compósitos produzidos a partir de SiO₂, Fe/Mo e CH₄.

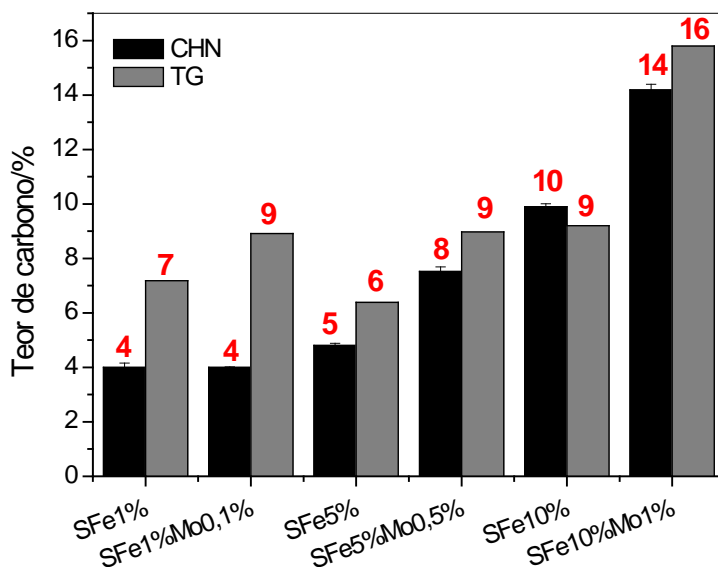


Figura 3-9 - Teor de carbono dos materiais de sílica obtido por análise elementar (CHN) e análise termogravimétrica (TG).

Observa-se no gráfico da **Figura 3-9** que há uma pequena discordância entre os valores determinados por TG e por CHN, especialmente para os compósitos com menor teor de Fe. Isso se deve à difícil separação dos eventos de oxidação que acontecem durante o experimento de termogravimetria. Como discutido anteriormente, tanto os metais quanto o carbono podem sofrer oxidação na mesma faixa temperatura e a oxidação dos metais gera ganho de massa e do carbono, perda de massa. Essa sobreposição de eventos não permite que o cálculo do teor de carbono por TG seja preciso.

Os teores de carbono dos compósitos anfífilicos de sílica variam de 4% (para SFe1% e SFe1%Mo0,1%) a 14% (SFe10%Mo1%). Baseando-se principalmente nos dados obtidos por CHN, observa-se que, de maneira geral, quanto maior o teor de metais (Fe e Mo) nos compósitos, maior a quantidade de carbono depositado. A influência do molibdênio se mostra mais significativa quanto maior o teor desde metal. Vários trabalhos da literatura mostram que o molibdênio atua como co-catalisador na formação de carbono na presença de Fe [92, 241, 244].

3.1.1.7. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar os depósitos de carbono formados após TPCVD de metano em SiO₂ impregnada com diferentes proporções de Fe/Mo. Esta técnica é uma importante ferramenta no estudo de materiais contendo carbono. As estruturas de carbono apresentam modos vibracionais característicos dependendo da organização e da estrutura, facilitando sua caracterização [244, 245]. A **Figura 3-10** apresenta os espectros Raman obtidos para os materiais anfífilicos de sílica com laser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) na região de 1100 a 1800 cm⁻¹.

Os espectros Raman (**Figura 3-10**) dos materiais anfífilicos preparados por TPCVD com metano mostraram bandas D e G intensas em aproximadamente 1340 e 1580 cm⁻¹, respectivamente. A presença de banda D intensa sugere a formação de estruturas carbônicas defeituosas, como filamentos retorcidos ou carbono amorfo. Por outro lado, uma banda G intensa está relacionada com a formação de estruturas organizadas de carbono, como grafite e nanotubos de carbono (NTC) [246]. Nos espectros da **Figura 3-10**, especialmente naqueles obtidos para as amostras SFe1%Mo0,1%, SFe5% e SFe5%Mo0,5%, observa-se que a banda G apresenta um ombro, provavelmente relacionado à presença da banda D', característica de filamentos de carbono bem grafitizados [247]. Para os compósitos SFe1%Mo0,1%, SFe5% e SFe5%Mo0,5% a banda G se apresenta nitidamente como duas

componentes. Estas componentes são chamadas G+ e G-. A componente G+ está relacionada a deslocamentos atômicos ao longo do eixo do tubo e G- está relacionada a modos de vibração com deslocamentos ao longo da direção perpendicular ao tubo [248]. A razão I_D/I_G indicada na **Figura 3-10** é a razão entre as intensidades das bandas D e G. Quanto menor esta razão, mais organizada a estrutura de carbono formada nos materiais. Nota-se que a razão I_D/I_G é consideravelmente menor para os compósitos com 5% de ferro, SFe5% e SFe5%Mo0,5%. As demais amostras exibem razões D/G muito similares e com valores mais elevados, sugerindo que boa parte dos filamentos de carbono formados possuem defeitos. No entanto, a presença de defeitos nas estruturas carbônicas pode ser uma propriedade desejável, já que vários trabalhos da literatura mostram que os defeitos são responsáveis por um aumento na atividade catalítica de materiais semelhantes [249, 250].

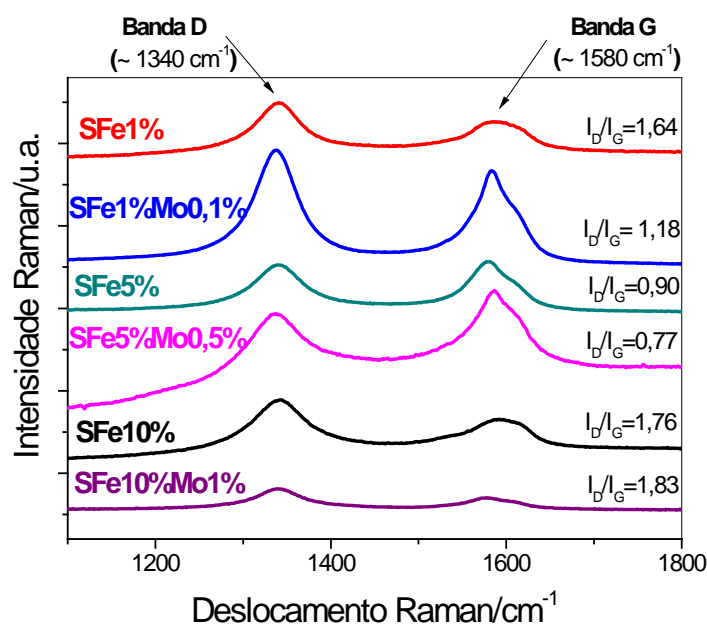


Figura 3-10 – Espectros Raman dos materiais anfífilicos de sílica ($\lambda = 532$ nm).

3.1.1.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens MEV dos compósitos de sílica são mostradas na **Figura 3-11**. Observa-se que a morfologia característica da matriz sílica é mantida após a reação, porém, as imagens mostram a formação de nanopartículas metálicas na superfície da sílica após reação com metano. Em algumas imagens é possível observar nanopartículas metálicas encapsuladas. Além disso, as imagens mostram claramente vários aglomerados de filamentos de carbono com diâmetro de 50 a 200 nm para todos os compósitos, exceto para SFe1%.

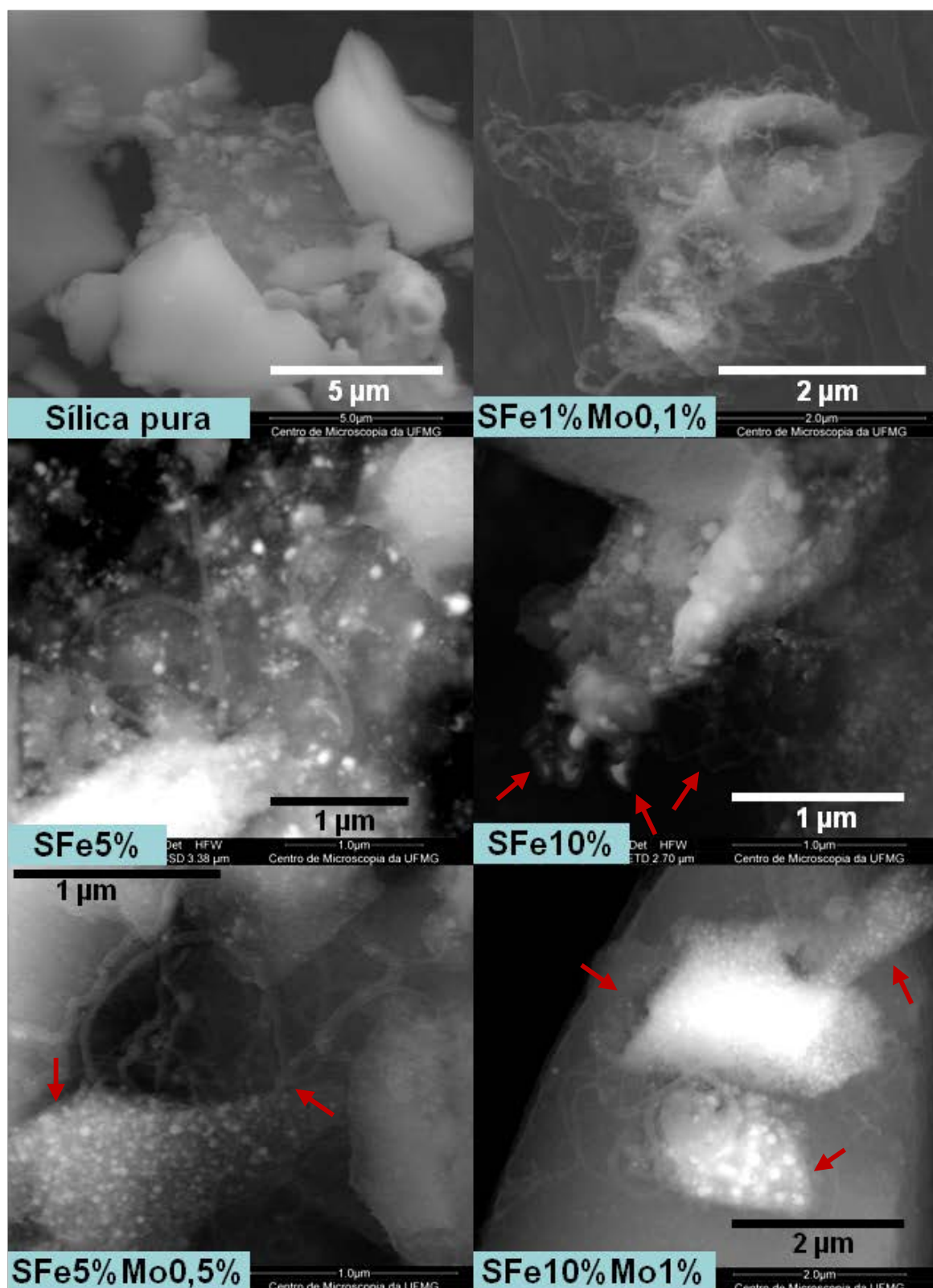


Figura 3-11 - Imagens obtidas por MEV para sílica pura e materiais anfífilos (setas indicam nanopartículas metálicas parcialmente recobertas).

3.1.1.9. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para melhor visualização das estruturas de tamanho nanométrico foram obtidas imagens MET para os materiais SFe10% e SFe10%Mo0,1% (**Figura 3-11**). A MET apresenta maior resolução frente à microscopia eletrônica de varredura – MEV [253].

Nas imagens da **Figura 3-11** observam-se nanopartículas metálicas de 10 a 20 nm de diâmetro encapsuladas e ainda a presença de grande quantidade de filamentos na superfície dos materiais. A distância interplanar do material que recobre as nanopartículas foi medida a partir da primeira imagem mostrada na **Figura 3-11** para o compósito SFe10%Mo1%. Com o auxílio do software *ImageJ* obteve-se a distância de 3,5 Å, que é a distância interplanar característica de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Além disso, observam-se também nanofilamentos de carbono com diâmetros de 5 a 50 nm. Esses nanotubos se apresentam em emaranhados, muitas vezes retorcidos, o que caracteriza regiões de defeitos. Esses defeitos contribuem para a intensidade da banda D mostrada nos espectros Raman (ver **Figura 3-10**).

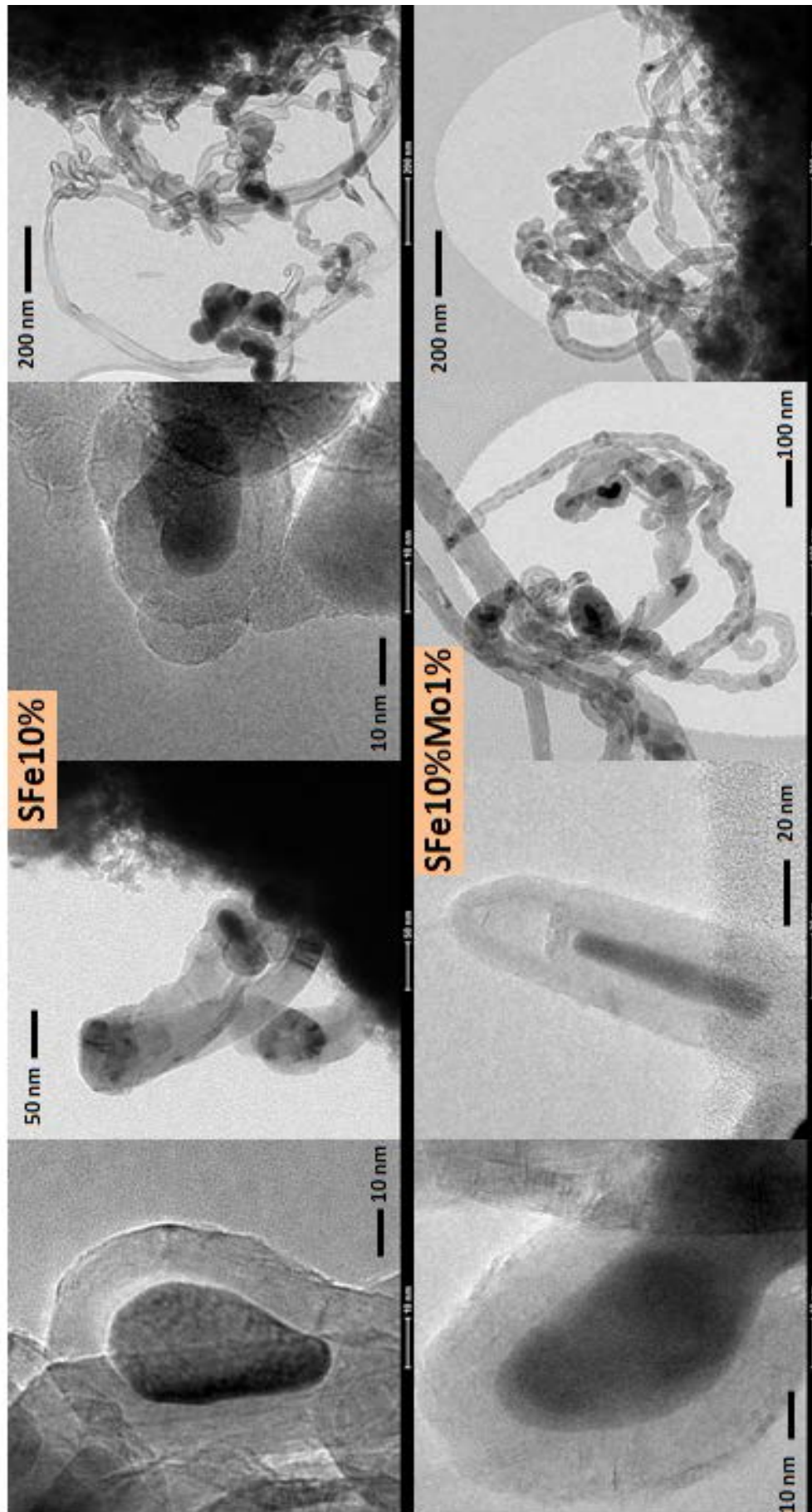


Figura 3-12 - Imagens obtidas por MET para materiais anfífilos de sílica

3.1.1.10. Área superficial específica e porosidade

O método mais utilizado para estudar as propriedades texturais de materiais porosos é baseado nos processos de adsorção física de gases pelos sólidos. Medidas de área superficial foram realizadas por adsorção/dessorção de N₂ para sílica porosa pura e seus produtos de TPR/TPCVD com metano (**Figura 3.13**).

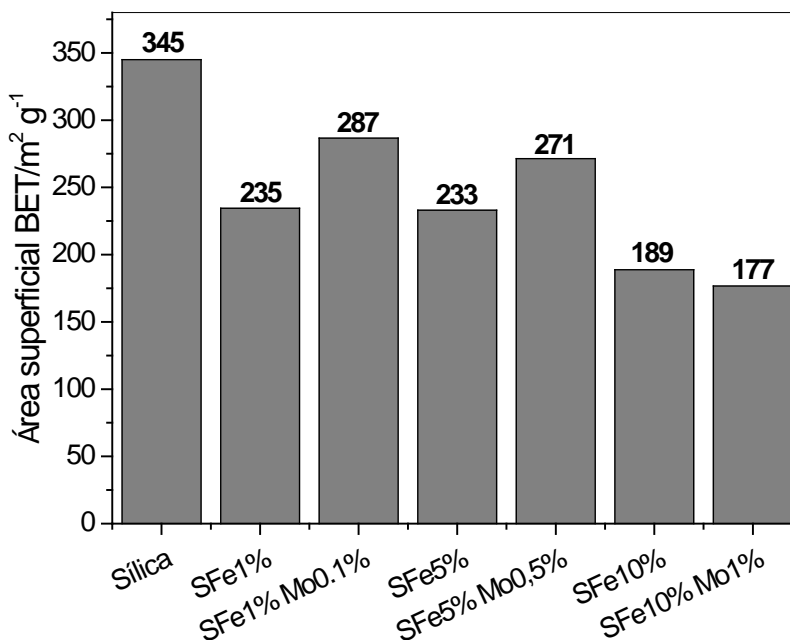


Figura 3.13 - Área superficial específica dos compósitos anfílicos de sílica, obtida por adsorção de N₂ pelo método BET.

Os valores de área superficial específica da **Figura 3.13** demonstram que a área específica da sílica é reduzida após o processo CVD. Essa redução pode se dar pela combinação de três fatores: (i) a matriz sílica sofre densificação devido ao tratamento térmico até 900 °C, (ii) nanopartículas de ferro ou molibdênio impregnadas previamente na matriz podem penetrar nos poros da sílica e (iii) o carbono depositado durante o processo CVD pode bloquear os poros da sílica. Observa-se que a área superficial específica da sílica pura é reduzida de 345 para 177 m² g⁻¹ no caso do Compósito SFe10%Mo1%. Interessante perceber que os compósitos contendo Mo, SFe1%Mo0,1% e SFe5%Mo0,5%, exibem área superficial maior do que seus correspondentes sem Mo. Isso se deve provavelmente à maior formação de nanotubos e nanofibras de carbono nos materiais que contêm Mo, como discutido anteriormente. Os valores de área superficial específica obtidos pelo método BET possuem boa confiabilidade, expressa pelos valores de constante entre 50 e 250, relacionados na **Tabela 3.3**.

Na **Figura 3.14** podem ser visualizadas as isotermas de adsorção de N_2 para a sílica pura e para os compósitos anfílicos de sílica. Essas isotermas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos.

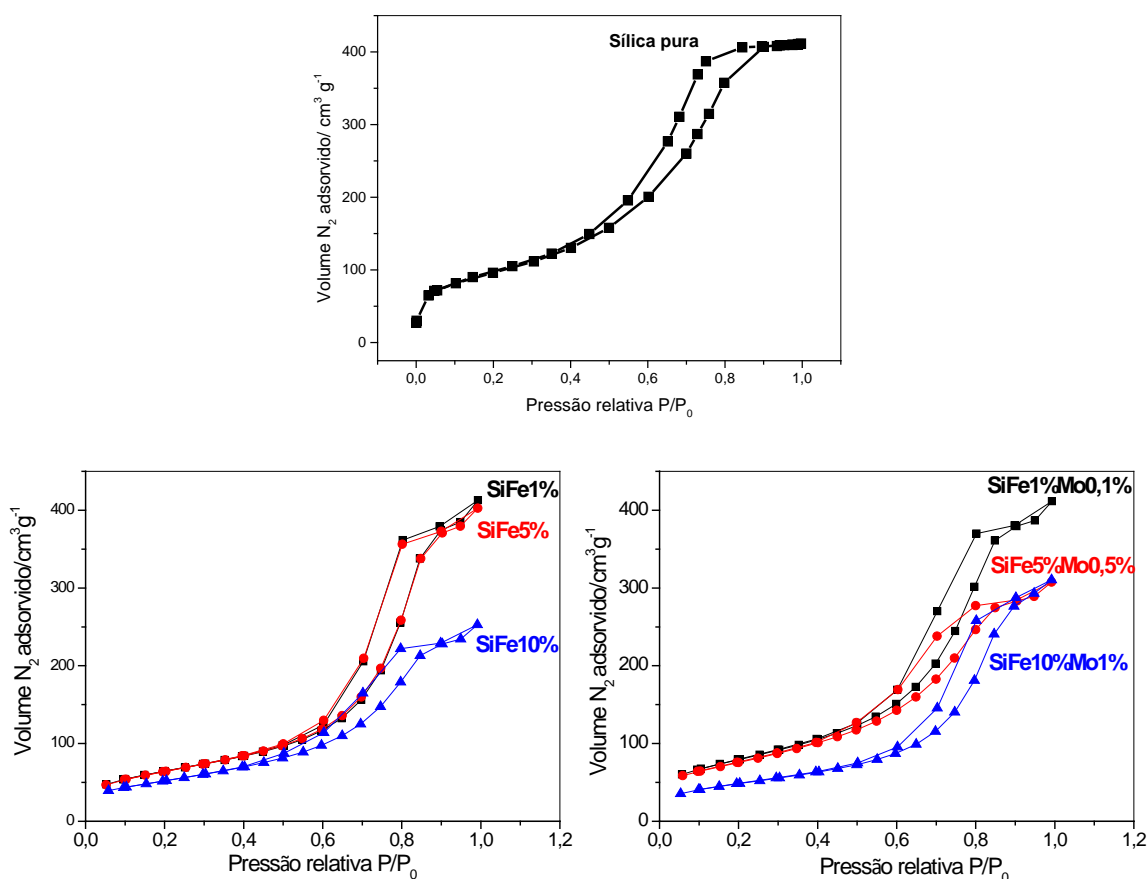


Figura 3.14 – Isotermas de adsorção de N_2 para a sílica pura e materiais anfílicos de sílica.

Observa-se na **Figura 3.14** que SFe1%, SFe1%Mo0,1% e SFe5% são os compósitos que apresentam maior adsorção de N_2 com o aumento da pressão relativa, o que sugere que esses materiais tenham maior volume de mesoporos (poros com diâmetros entre 20 a 500 Å). Os compósitos com 10% de Fe apresentam adsorções menos expressivas e são os compósitos com menores volumes de poros. As informações obtidas pelo método BJH a respeito do volume total e diâmetro médio dos poros podem ser visualizadas na **Tabela 3.3**. As distribuições de poros para a sílica pura e para os compósitos obtidos são mostradas no gráfico da **Figura 3.15**, confirmando que tanto a matriz quanto os compósitos apresentam essencialmente mesoporosos com diâmetros entre 20 e 200 Å. Observa-se que, de maneira geral, os compósitos apresentam poros com diâmetros ligeiramente maiores que a sílica pura, o que provavelmente está associado à formação das estruturas de carbono na superfície da matriz.

Tabela 3.3 – Propriedades texturais para os materiais anfífilos de sílica

Compósito	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Constante c obtida pelo método BET	Coefficiente de correlação
Sílica	0,6350	73,63	345	110,0	0,999979
SFe1%	0,5867	100,1	235	88,51	0,999995
SFe1%Mo0,1%	0,5883	82,11	287	100,9	0,999992
SFe5%	0,5769	99,02	233	87,25	0,999991
SFe5%Mo0,5%	0,4401	64,86	271	121,0	0,999976
SFe10%	0,3545	75,12	189	92,63	0,999959
SFe10%Mo1%	0,4448	100,7	177	84,18	0,999994

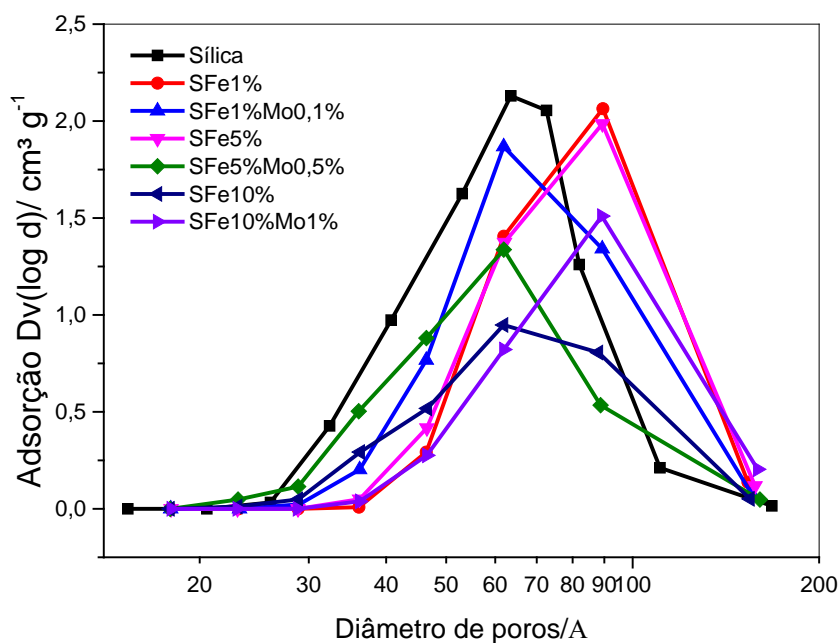


Figura 3.15 – Distribuição de poros da sílica pura e dos compósitos anfífilos de sílica obtidas pelo método BJH.

3.1.2. Síntese e Caracterização dos Compósitos de Nanoalumina

Compósitos anfifílicos magnéticos foram também preparados a partir de reação CVD de metano utilizando alumina nanoparticulada fase gama como suporte impregnada com Fe e Mo, como mostrado no esquema abaixo (Figura 3-16).

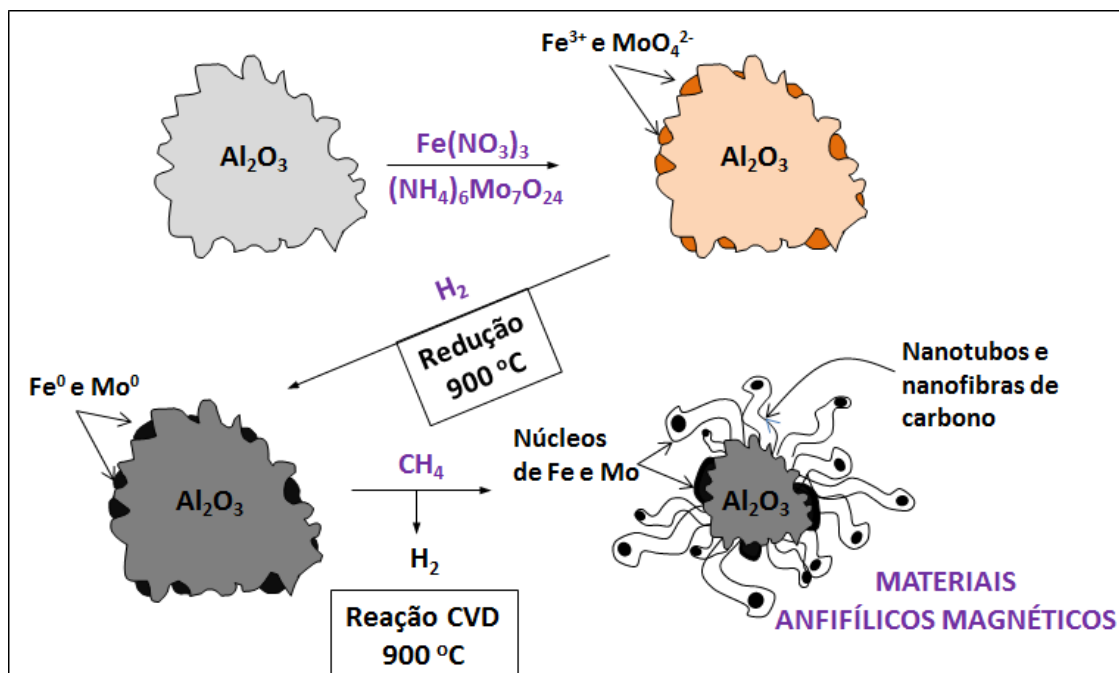


Figura 3-16 – Esquema de produção dos materiais anfifílicos de nanoalumina.

As reações à temperatura programada utilizadas na síntese dos materiais anfifílicos de sílica foram igualmente utilizadas na preparação dos materiais anfifílicos de nanoalumina (ver item 3.1.1). Foram obtidos registros referentes ao consumo de hidrogênio com o aumento da temperatura para redução dos íons metálicos na etapa TPR, assim como registros referentes à produção de hidrogênio com o aumento da temperatura para o experimento TPCVD com metano.

Os materiais produzidos por TPCVD de alumina nanoparticulada impregnada com Fe e Mo em diferentes proporções e metano também foram caracterizados por diversas técnicas, i.e. espectrometria de absorção atômica (EAA), espectroscopia Mössbauer, análise termogravimétrica (TG), análise elementar (CHN), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), medidas de magnetização (saturação de magnetização) e área superficial específica e porosidade pelo método BET. Estas técnicas de análises permitiram estudar as fases metálicas formadas durante a reação CVD e as estruturas de carbono depositadas na superfície da matriz, bem como a morfologia dos materiais.

3.1.2.1. Redução à temperatura programada (TPR)

As reações à temperatura programada utilizadas na síntese dos materiais anfífilos foram estudadas. Os registros da **Figura S3(a)** referem-se ao consumo de hidrogênio com o aumento da temperatura para redução dos íons metálicos. Já os registros da **Figura S3(b)** referem-se à produção de hidrogênio com o aumento da temperatura para o experimento TPCVD.

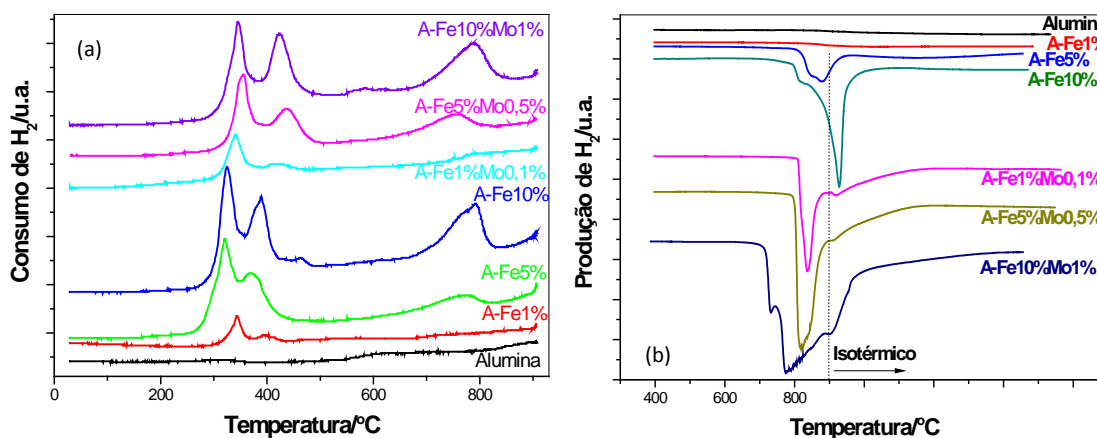


Figura S3 - Perfis (a) TPR e (b) TPCVD para as amostras preparadas a partir de alumina nanoparticulada, Fe/Mo e CH₄.

Análises TPR (**Figura S3(a)**) dos materiais preparados sem molibdênio mostraram perfis com três picos principais, relacionadas à redução de fases de ferro. Para o grupo de materiais que contém Mo, um deslocamento dos picos é observado no sentido de aumentar a temperatura de redução das fases de ferro, sugerindo que haja uma interação entre as espécies de Fe e Mo. A influência do teor de molibdênio nos perfis TPR é ligeira por causa do seu baixo teor na composição das amostras. No perfil TPR obtido para a amostra que contém mais molibdênio, AFe10%Mo1%, é possível observar um ombro antes do primeiro pico em cerca de 320 °C, um pico pouco intenso a 580 °C e um alargamento do pico entre 700 e 800 °C. O pico de temperatura mais baixa pode ser atribuído à redução parcial ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$) dos óxidos de Mo ou heteropolimolibdatos (espécies octaédricas de Mo) [2]. O pico de mais alta temperatura, em cerca de 800 °C, está relacionado à redução total de todas as espécies de Mo, incluindo espécies tetraédricas altamente dispersas. O pico a 580 °C pode ser atribuído a fases ortorrômbicas cristalinas de MoO₃ reduzidas parcialmente [2].

No processo TPCVD (**Figura S3(b)**), CH₄ reage com os metais na superfície do material, deposita carbono e libera H₂. Portanto, a área acima da curva (quantidade de

H₂ formado) é proporcional à quantidade de carbono depositada na superfície dos materiais. As fases Fe⁰ e Mo⁰ atuam como catalisadores na ativação e decomposição do CH₄ e formação de carbono, especialmente na forma organizada de filamentos e nanotubos. Portanto, quanto maior a concentração de Fe e Mo, maior a quantidade de carbono formada. A amostra A-Fe10%Mo0,1% apresenta um pico muito largo, abrangendo uma faixa de temperatura maior, devido provavelmente a formação de diferentes tipos de carbono de acordo com a temperatura de reação.

3.1.2.2. Espectrometria de absorção atômica (EAA)

A espectrometria de absorção atômica (EAA) foi utilizada novamente para determinar os teores de ferro e molibdênio dos compósitos anfífilicos de nanoalumina (**Tabela 3.4**). Os teores de Fe e Mo determinados por EAA são um pouco mais baixos do que os teores impregnados, pois expressam a proporção de ferro e molibdênio em relação à massa total de compósito, incluindo o carbono depositado durante o processo CVD. Portanto, os valores estão dentro do esperado e mantêm a proporção original de Fe e Mo entre os compósitos da mesma série.

Tabela 3.4 – Teores de Fe e Mo nos compósitos anfífilicos de nanoalumina, obtidos por EAA

Amostra	Ferro/%	Molibdênio/%
AFe1%	0,60	-
AFe1%Mo0,1%	0,75	0,34
AFe5%	2,83	-
AFe5%Mo0,5%	2,17	0,56
AFe10%	5,52	-
AFe10%Mo1%	6,51	0,8

3.1.2.3. Espectroscopia Mössbauer

A **Figura 3-17** apresenta os espectros Mössbauer obtidos para todos os materiais anfífilicos produzidos a partir de alumina nanoparticulada.

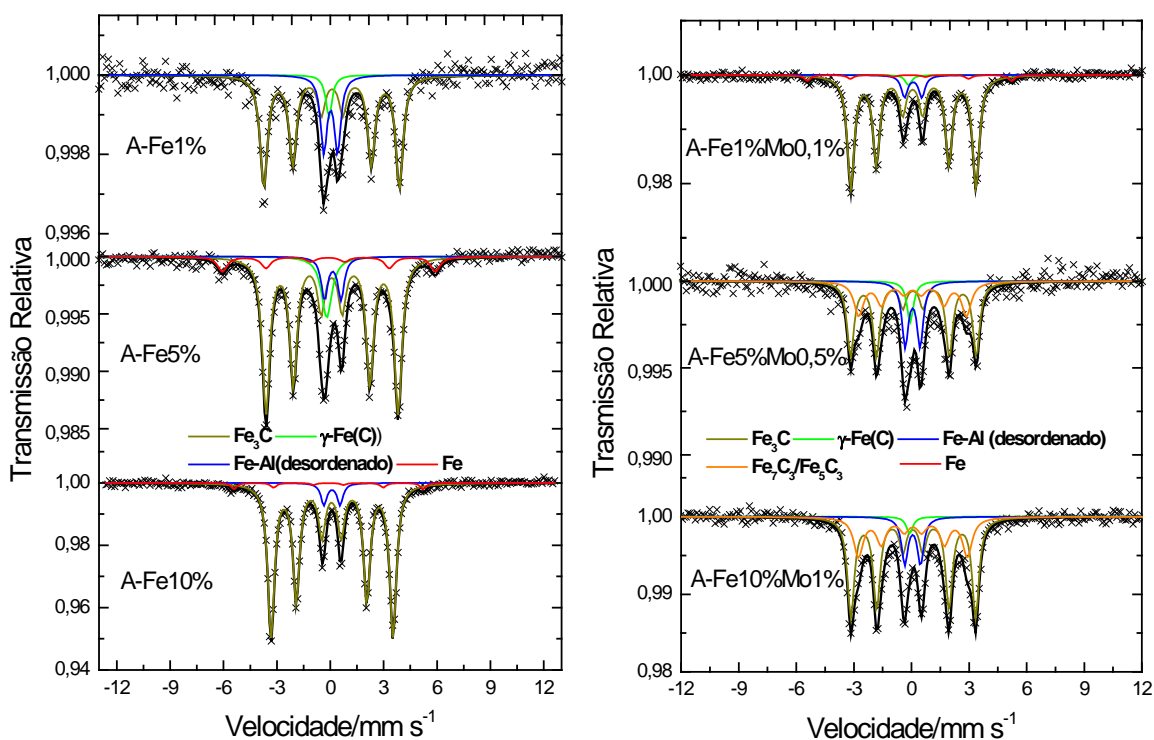


Figura 3-17 - Espectros Mössbauer para o conjunto de materiais anfífilicos de Al_2O_3 , obtidos em temperatura ambiente.

Na **Tabela 3.5** estão organizados os parâmetros hiperfinos utilizados para determinação das fases contendo ferro e a porcentagem relativa de cada fase presente nos diferentes compósitos.

A análise por espectroscopia Mössbauer mostrou a formação de grande quantidade de carbeto de ferro (Fe_xC_y – mistura de Fe_3C , Fe_5C_3 e Fe_7C_3) em todas as amostras, o que é esperado pela alta temperatura em que o processo TPCVD foi realizado, 900 °C. Nesta temperatura, as fases de ferro, na presença de carbono, devem ser reduzidas formando diferentes carbetos de ferro. O teor total de carbetos de ferro variou de 73 a 91% nos compósitos anfífilicos de nanoalumina. Além dos carbetos, também é possível observar a formação de solução sólida $\gamma\text{-Fe(C)}$ em quase todas as amostras analisadas, exceto para AFe10%. A solução sólida de ferro e carbono também é formada a altas temperaturas e é uma fase intermediária da formação dos carbetos de ferro. A amostra que não contém $\gamma\text{-Fe(C)}$, AFe10%, é também a que possui mais alto teor de carbetos (91%), sugerindo que a reação de ferro com carbono se processou completamente durante a síntese desse compósito.

Capítulo 3: Síntese e caracterização dos Compósitos anfílicos

Tabela 3.5 - Parâmetros hiperfinos utilizados na determinação das fases presentes em todas as amostras de materiais produzidos com alumina

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	$B_{hf} / T (\pm 0,2)$	Area Relativa / % (± 1)
AFe1%	Fe ₃ C	0,14	- 0,02	20.08	74
	Fe-Al	0,17	0,65	-	20
	γ -Fe(C)	-0,04	-	-	6
AFe1%Mo0,1%	Fe ₃ C	0,19	0,04	20,2	87
	γ -Fe(C)	0,05	-	-	2
	Fe-Al	0,19	0,89	-	7
	Fe ⁰	0,00	0,00	33	4
AFe5%	Fe ₃ C	0,17	0,07	20,2	73
	Fe-Al	0,16	0,85	-	9
	Fe ⁰	0,10	0,00	33	9
	γ -Fe(C)	0,00	-	-	9
AFe5%Mo0,5%	Fe ₃ C	0,19	0,03	20,3	50
	Fe ₅ C ₃ /Fe ₇ C ₃	0,16	0,00	17,4	27
	γ -Fe(C)	-0,05	-	-	6
	Fe-Al	0,16	0,78	-	17
AFe10%	Fe ₃ C	0,17	0,07	22,2	91
	Fe-Al	0,16	0,80	-	6
	Fe ⁰	0,00	0,00	33	3
AFe10%Mo1%	Fe ₃ C	0,18	0,03	20,3	59
	Fe ₅ C ₃ /Fe ₇ C ₃	0,17	0,10	17,6	28
	γ -Fe(C)	-0,04	-	-	2
	Fe-Al	0,16	0,80	-	11

δ – desvio isomérico relativo ao α -Fe; ϵ – deslocamento quadrupolar; Δ – desdobramento quadrupolar; B_{hf} – campo magnético hiperfino; AR – área subspectral relativa.

Os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer sugerem que os cátions Fe³⁺ suportados na superfície da nanoalumina por impregnação úmida formem uma liga com o alumínio da matriz. Essa fase é simplificada representada por Fe-Al e está presente em todos os compósitos (teores entre 6 e 20%). Análises Mössbauer

das matrizes impregnadas antes do processo CVD mostraram que a fase Fe-Al é formada durante a impregnação úmida.

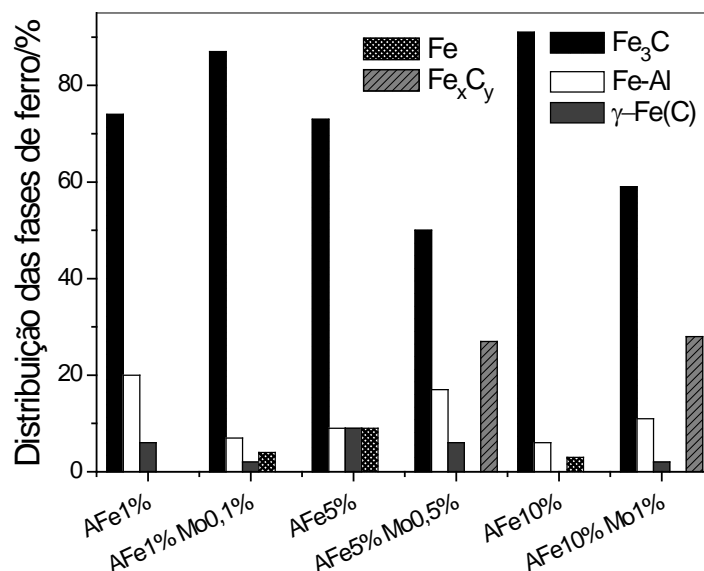


Figura 3-18 - Composição dos materiais em relação às fases contendo Fe obtida por Mössbauer.

Ferro metálico também faz parte da composição de alguns dos compósitos anfifílicos de nanoalumina, com 4, 9 e 3% para os materiais AFe1%Mo0,1%, AFe5% e AFe10%, respectivamente. O ferro metálico é formado durante a etapa de pré-redução dos metais, TPR. Observa-se maior formação dessa fase nos materiais que não possuem molibdênio, já que o molibdênio favorece a reação do Fe⁰ com C para produzir os carbetos de ferro [93]. O gráfico da **Figura 3-18** apresenta uma comparação entre as proporções das fases de ferro formadas em cada um dos compósitos anfifílicos de nanoalumina.

3.1.2.4. Medidas de magnetização

A alumina nanoparticulada, material de partida para produção dos compósitos anfifílicos, não é magnética. Entretanto, a síntese dos materiais anfifílicos passa pela impregnação da nanoalumina com ferro e molibdênio e posterior redução destes metais. Como Fe⁰ possui grande magnetização de saturação (~ 218 emu g⁻¹), até mesmo os materiais anfifílicos produzidos com apenas 1% de ferro exibem uma histerese magnética. As curvas de magnetização dos materiais anfifílicos mostraram que, como esperado, a magnetização de saturação aumenta com o teor de Fe. Na **Figura 3-19** são apresentadas as curvas de magnetização obtidas para os materiais anfifílicos de alumina contendo molibdênio, que ilustram a tendência geral de toda a

série. A magnetização de saturação dos compósitos varia de 1 emu g⁻¹ (AFe1% e AFe1%Mo0,1%) a 8 emu g⁻¹ (AFe10%).

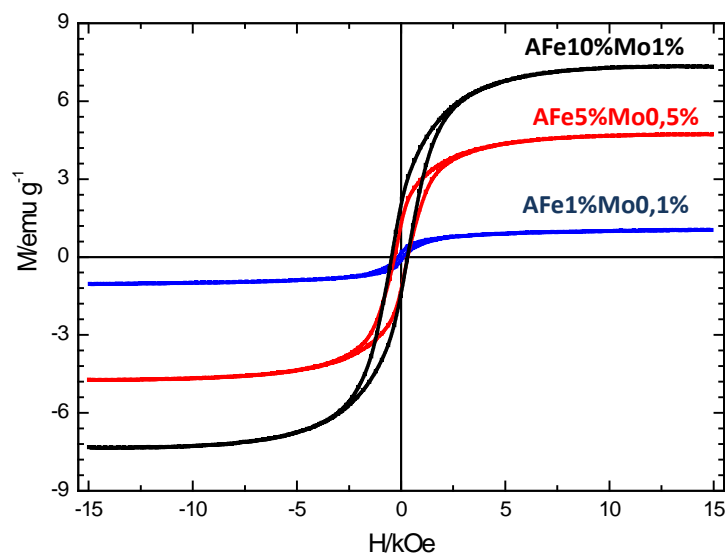


Figura 3-19 – Curvas de magnetização obtidas para os compósitos anfífilicos de nanoalumina contendo Mo.

No que diz respeito à remoção das partículas magnéticas de uma reação catalítica por meio da aplicação de uma força magnética, esta força magnética será proporcional ao gradiente do campo aplicado e ao momento magnético das partículas. Assim, a força magnética atuando na partícula será proporcional à sua susceptibilidade magnética. Em consequência, se o campo aplicado é suficiente para saturar a partícula, então a força magnética será proporcional à magnetização de saturação da partícula [254]. Por exibirem momentos magnéticos, estes materiais são capazes de seguir o gradiente de campo magnético e são puxados para a região de mais forte campo magnético, facilitando sua remoção de sistemas reacionais, como os testados no **Capítulo 4**.

3.1.2.5. Análise térmica (TG)

Os materiais anfífilicos produzidos a partir de nanoalumina foram submetidos a análise termogravimétrica, TG. As curvas TG da **Figura 3-20** mostram a variação da massa (ganho ou perda de massa) enquanto as amostras são aquecidas até 800 °C sob atmosfera de ar sintético. Para o conjunto de materiais anfífilicos produzidos a partir de nanoalumina, observa-se que existe um ganho de massa comum a todas as amostras entre 300 e 450 °C, que pode ser explicado pela oxidação das fases reduzidas de Fe e Mo presentes. A perda de massa que se inicia logo em seguida, a partir de 450 °C, é relativa à oxidação do carbono. A reação dos metais com o oxigênio

do ar produz óxidos sólidos, o que aumenta a massa do material analisado. Por outro lado, a oxidação do carbono produz CO e CO₂, compostos gasosos, que contribuem para a diminuição da massa do material analisado (**Equação 3-1**, **Equação 3-2** e **Equação 3-3**).

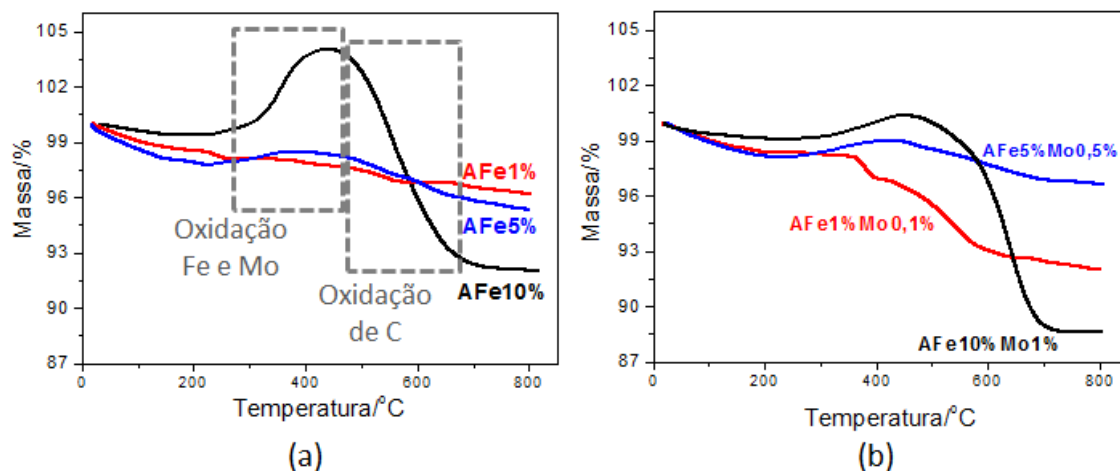


Figura 3-20 - Curvas TG obtidas para os compósitos de alumina (a) sem Mo e (b) com Mo.



Comparando-se as curvas TG para os compósitos com mesmo teor de ferro, observa-se que ambas as amostras com 1%Fe não apresentam ganho de massa expressivo na faixa de temperatura esperada, entre 300 e 450 °C, devido à pequena quantidade de Fe e Mo. Além disso, os eventos de ganho de massa podem acontecer ao mesmo tempo que a perda de massa referente à oxidação do carbono. Esses resultados sugerem que os núcleos de ferro reduzidos estão muito protegidos por carbono, em especial na forma de carbetos. Resultados de espectroscopia Mössbauer confirmam essa hipótese, principalmente para o compósito AFe10%. Nesse caso, o ferro reage com o ar sintético somente quando o carbono começa a reagir.

Compósitos com 5%Fe já começam a exibir curvas características de compósitos contendo ferro e carbono. O compósito com molibdênio apresenta maior ganho de massa entre 300 – 450 °C mas menor perda de massa que AFe5% após 450 °C. Espera-se que AFe5%Mo0,5% tenha maior teor de carbono que AFe5%,

porém núcleos de ferro menos recobertos, devido à ação do molibdênio como co-catalisador [93]. Além do ferro, fases reduzidas de molibdênio também sofrem oxidação na mesma faixa de temperatura para formar óxidos sólidos, o que pode provocar uma sobreposição de eventos e dificultar a análise de cada um desses separadamente.

A curva TG obtida para AFe10% apresenta o maior ganho de massa entre todos os compósitos, cerca de 4%, contra 1% da amostra AFe10%Mo1%. Por outro lado, ambas apresentam o mesmo percentual de perda de massa, aproximadamente 12%. Mais uma vez os resultados sugerem uma maior sobreposição de eventos nas curvas obtidas para os compósitos contendo molibdênio.

3.1.2.6. Análise elementar (CHN)

Os teores de carbono dos compósitos de alumina foram determinados por análise elementar (CHN) e análise termogravimétrica (TG) são apresentados na **Figura 3-21**.

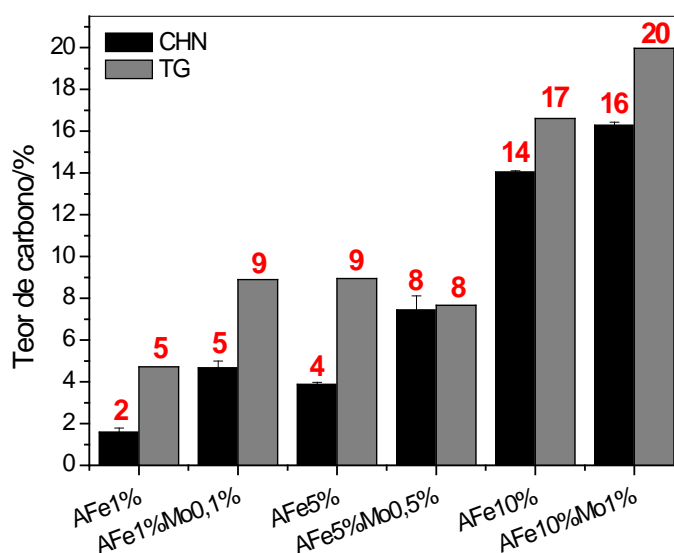


Figura 3-21 - Teores de carbono dos compósitos obtidos por CHN e TG.

Observa-se na **Figura 3-21** que o aumento da concentração de catalisadores (Fe/Mo) na superfície da alumina aumenta o teor de carbono depositado pela reação CVD com metano. Os teores de carbono determinados por análise elementar discordam um pouco dos teores determinados por TG. Isso acontece porque na TG os eventos de ganho e perda de massa acontecem simultaneamente e podem se sobrepor nas curvas TG, como discutido anteriormente. Dessa forma, é possível que haja interferência do ganho de massa relativo à oxidação dos metais na perda de

massa relativa à oxidação de carbono. Entretanto, observa-se que há uma tendência geral em ambos os conjuntos de dados. Os compósitos com molibdênio exibem maior %C que seus respectivos equivalentes, sem Mo. O teor de carbono varia de aproximadamente 2% (AFe1%) a 20% (AFe10%Mo1%).

3.1.2.7. Espectroscopia Raman

Para caracterizar os depósitos de carbono formados após TPCVD de nano- Al_2O_3 , Fe/Mo e CH_4 , espectros Raman foram obtidos para os compósitos produzidos com diferentes teores de Fe e Mo. A **Figura 3-22** apresenta os espectros Raman obtidos com laser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) para os materiais anfílicos de nanoalumina na região de 1100 a 1800 cm^{-1} .

As duas bandas importantes referentes ao carbono podem ser observadas nos espectros da **Figura 3-22**: a banda D ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$) e a banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$). A banda D é característica de estruturas carbônicas defeituosas, como aglomerados de filamentos de carbono, filamentos retorcidos ou carbono amorfo, por exemplo. Por outro lado, a banda G está relacionada à presença de estruturas gráficas bem organizadas, como por exemplo, nanotubos e nanofibras de carbono [246]. A razão I_D/I_G indicada na **Figura 3-22** é a razão entre as intensidades das bandas D e G. Quanto menor esta razão, mais organizada a estrutura de carbono formada nos materiais. Nota-se que a razão I_D/I_G é significativamente menor para as amostras com 5% de ferro, 0,10 e 0,13 com ou sem molibdênio, respectivamente. As demais amostras exibem razões I_D/I_G muito similares (ca. 0,40), com exceção de AFe1% que possui razão I_D/I_G igual a 1,26. Portanto, os resultados sugerem que os compósitos AFe5% e AFe5%Mo0,5% contêm maior teor de estruturas gráficas organizadas do que os demais.

A outra região importante no espectro Raman para caracterização de estruturas gráficas está em baixas frequências, entre 150 e 300 cm^{-1} . A **Figura 3-23** mostra os espectros obtidos para todos os materiais anfílicos de nanoalumina e metano na região de baixa frequência utilizando o laser vermelho ($\lambda = 785 \text{ nm}$).

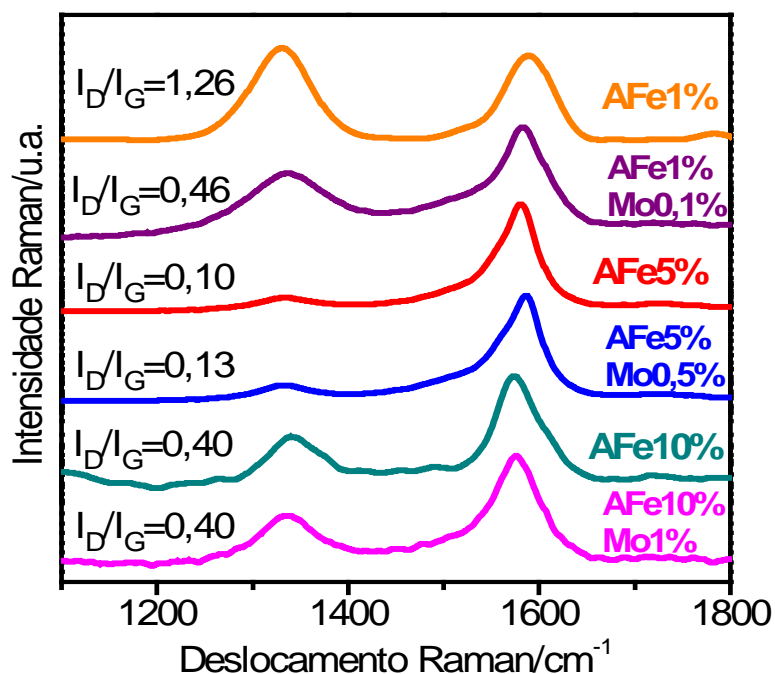


Figura 3-22 - Espectros Raman dos materiais preparados a partir de TPCVD de nanoaluminas e metano ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

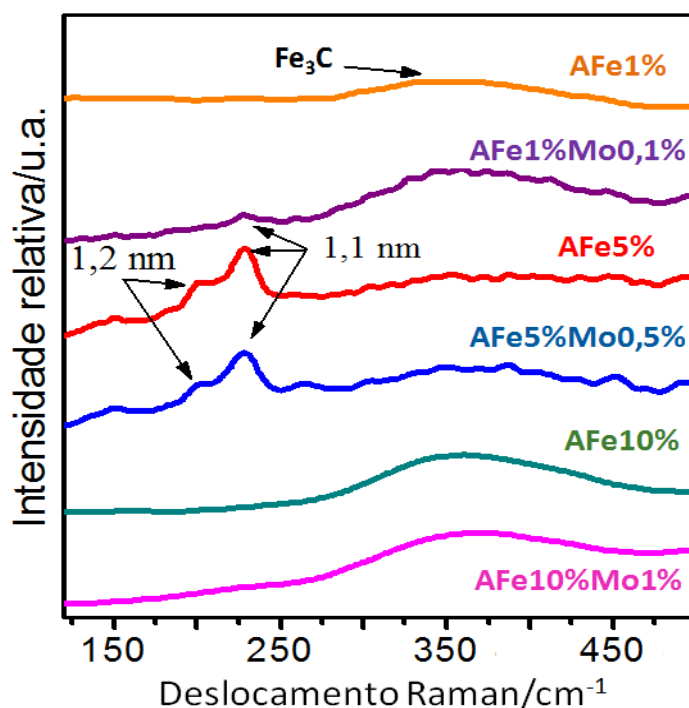


Figura 3-23 - Espectros Raman na região de baixa frequência para o conjunto de amostras produzidas a partir de alumina ($\lambda = 785 \text{ nm}$).

Nesta região podem ser encontradas bandas pouco intensas. Sugere-se que essas bandas sejam de RBM (Radial Breathing Mode), relacionadas ao movimento de todos os átomos de uma estrutura cilíndrica, (como um nanotubo) vibrando na direção

radial com a mesma fase (totalmente simétrico), como se o tubo estivesse respirando. Estas bandas só podem ser detectadas para nanotubos de paredes simples ou poucas paredes e também dão informações a respeito do diâmetro do tubo. A presença destas bandas sugere que parte dos depósitos de carbono seja de nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS).

Observando-se os espectros Raman da **Figura 3-23**, obtidos para AFe1%Mo0,1%, AFe5% e AFe5%Mo0,5%, pode-se sugerir indiretamente que o tamanho das partículas de Fe, ou FeMo são bem menores nestas amostras do que nas demais, já que nanotubos de paredes simples são produzidos apenas a partir de nanopartículas metálicas com diâmetros entre 1 e 5 nm [255]. Isto pode explicar uma melhor atividade destes compósitos na catálise de reações em sistemas bifásicos, como será descrito posteriormente no **Capítulo 4**. A banda larga e pouco intensa que aparece em todos os espectros em aproximadamente 350 cm^{-1} é atribuída à fase carvão de ferro [251].

3.1.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os compósitos anfífilicos preparados a partir de alumina nanoparticulada, bem como a matriz pura, foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta técnica é útil para observação das características morfológicas dos materiais e o tipo de estrutura de carbono formada. Imagens MEV da matriz pura, alumina nanoparticulada, e desta mesma matriz após passar por processo CVD com metano, sem ter sido impregnada com os catalisadores metálicos Fe e Mo também foram obtidas e analisadas. Como esperado, há deposição de carbono na forma amorfa durante o processo TPCVD na ausência de catalisadores metálicos. Porém, não é possível observar formação de estruturas carbônicas na forma de filamentos.

Imagens MEV das amostras preparadas por TPCVD catalisadas por diferentes teores de Fe e Mo mostram resultados interessantes quanto à formação dos depósitos de carbono. Na presença dos sítios catalíticos de Fe e Mo são geradas estruturas de filamento durante o processo CVD. A **Figura 3-23** mostra imagens obtidas dos materiais anfífilicos preparados a partir de nanoalumina.

A matriz, nanoalumina, se apresenta microscopicamente com uma morfologia fibrosa e esta característica é mantida, mesmo após reações TPR e TPCVD. Imagens MEV obtidas para os compósitos com Fe, Mo e C sugerem a existência de nanopartículas metálicas dispersas entre as fibras da nanoalumina (imagem de AFe10%, **Figura 3-23**) e outras nanopartículas metálicas na parte interna de

filamentos, provavelmente de carbono (imagem de AFe10%Mo1%, **Figura 3-23**). Além das nanopartículas, também podem ser observados filamentos de carbono com diâmetros próximos a 50 nm (imagens de AFe5%Mo0,5% e AFe10%Mo1%, **Figura 3-23**) e outros com diâmetros de cerca de 5 nm, caracterizando nanotubos de carbono, possivelmente nanotubos de carbono de parede simples (imagem de AFe5%, **Figura 3-23**).

Os compósitos preparados com 5% de ferro se destacam, pois exibem grande quantidade de filamentos de nanotubos de carbono, provavelmente de parede simples. Alguns nanotubos podem ser visualizados na **Figura 3-23**. O compósito AFe5%Mo0,5% também se destaca na formação de filamentos de carbono e nanopartículas encapsuladas, mas nesse compósito os filamentos formados possuem maior diâmetro.

Sabe-se que os metais Fe e Mo são catalisadores da formação de estruturas organizadas de carbono, como os NTC [92]. Por isso, as amostras AFe10% e AFe10%Mo1% foram analisadas com mais detalhes por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para verificar se houve formação de estruturas carbônicas de menor dimensão durante a síntese TPR + TPCVD.

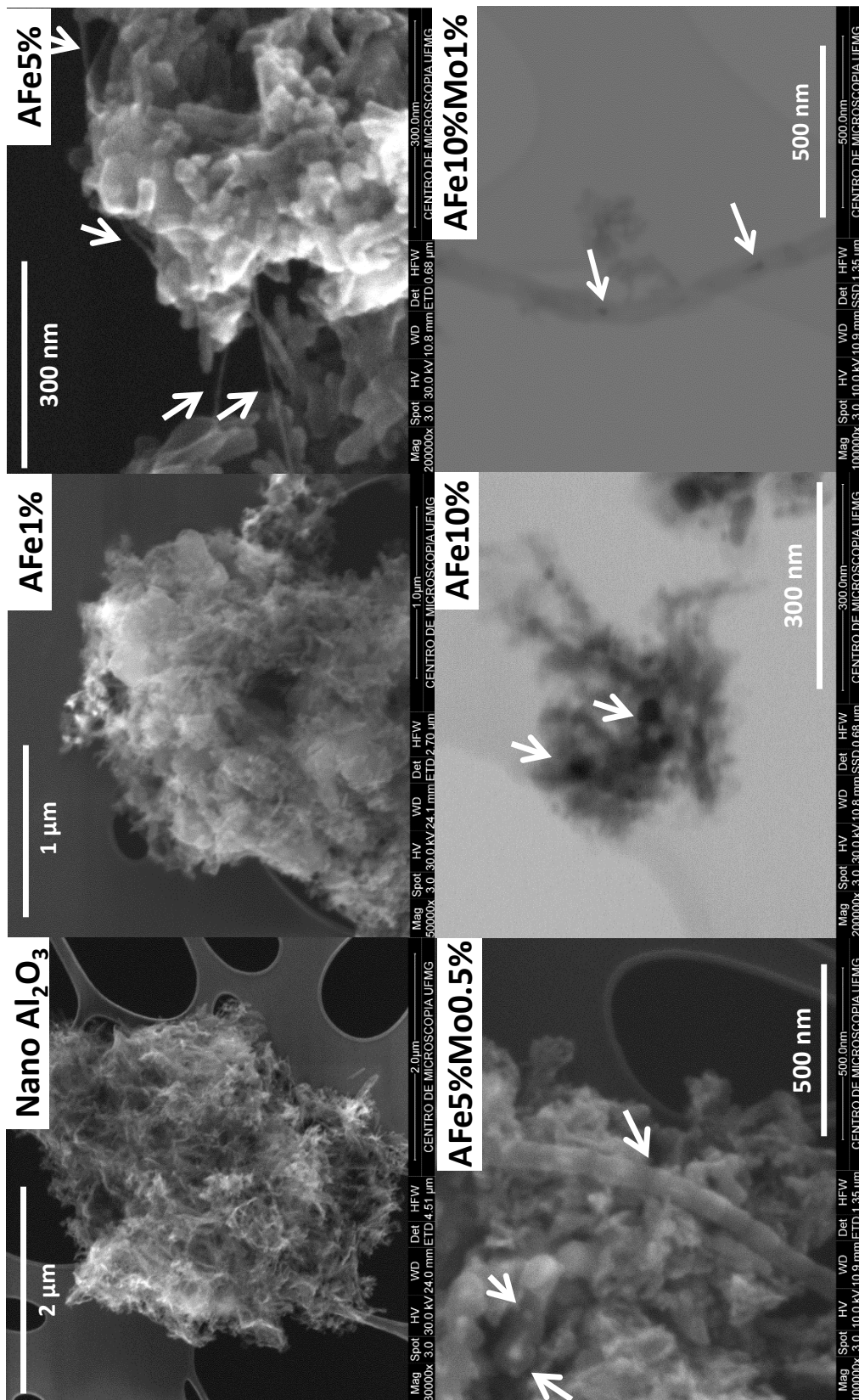


Figura 3-24 - Imagens MEV obtidas para compósitos anfílicos de alumina.

3.1.2.9. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica muito útil e poderosa para identificação de micro ou nanoestruturas. Enquanto a MEV tem resolução de 30 Å, a resolução da MET é de 3 Å [253].

Imagens MET obtidas para as amostras AFe10% e AFe10%Mo1% mostram nanotubos de carbono de paredes simples e duplas de aproximadamente 5 nm de diâmetro (**Figura 3-24**). Também são encontradas nanopartículas de aproximadamente 10 nm de diâmetro completamente recobertas. A segunda imagem MET mostrada na **Figura 3-24** para AFe10%1% foi utilizada para determinação da distância interplanar do recobrimento. Foi utilizado o software de imagens (*ImageJ*) e o valor obtido foi de 3,5 Å, coincidindo com a distância interplanar dos planos de grafeno em nanotubos de carbono de paredes múltiplas [256]. Observa-se que na presença do molibdênio, mais filamentos são produzidos. Estas estruturas de tamanho nanométrico não puderam ser visualizadas por MEV devido a sua resolução baixa quando comparada a MET [253].

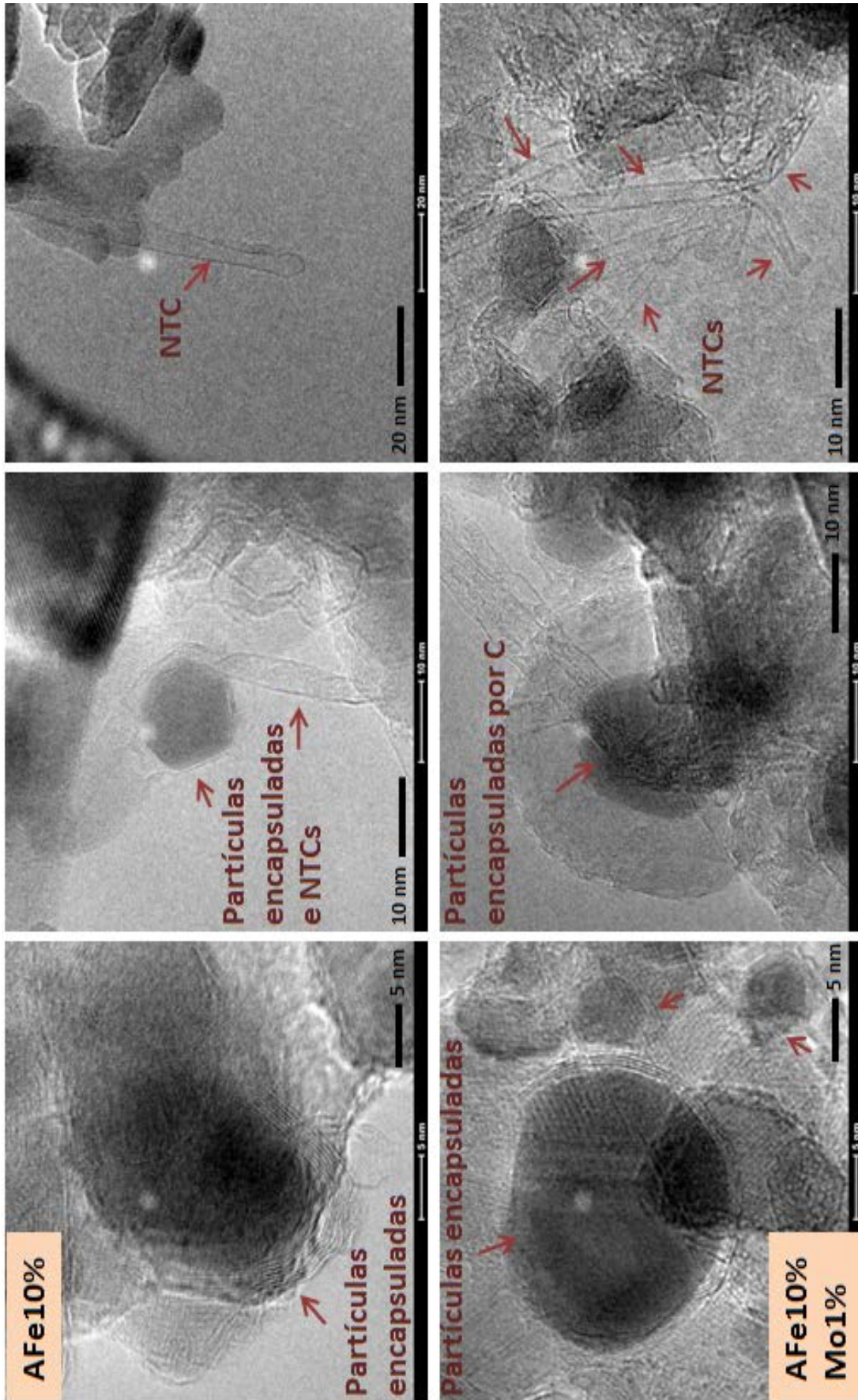


Figura 3-25 - Imagens obtidas por MET para AFe10% e AFe10%Mo1%.

3.1.2.10. Área superficial específica

Medidas de área superficial específica foram realizadas por adsorção/dessorção de N₂ para os materiais com diferentes proporções de Fe/Mo após TPCVD. Na **Figura 3-26** são apresentados os valores de área superficial específica determinados pelo método BET para esse conjunto de compósitos anfífilicos. Os valores da constante *c* obtidos para todos os experimento pelo método BET variam de 166 a 485, demonstrando boa confiabilidade dos resultados.

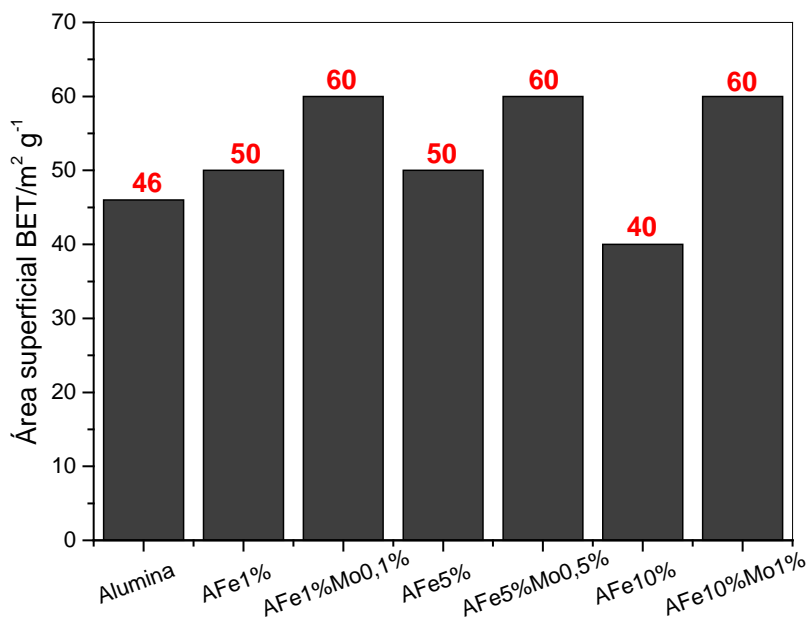


Figura 3-26 – Valores de área superficial obtidos pelo método BET para os compósitos de nanoalumina.

Observa-se que a área específica da matriz pura é baixa, apenas 46 m² g⁻¹, assim como a área de todos compósitos anfífilicos preparados a partir dela. Os compósitos contendo molibdênio na composição são aqueles que possuem valores de área superficial específica mais altos, 60 m²g⁻¹ para AFe1%Mo0,1%, AFe5%Mo0,5%, AFe10%Mo1%. Apesar de pequena, essa diferença nos valores de área superficial dos compósitos com e sem molibdênio pode estar relacionada à formação de estruturas porosas de carbono na superfície dos compósitos. Na **Tabela 3.6** são apresentados valores de área superficial específica, bem como os valores da constante *c* e coeficiente de correlação para a linearização do método BET.

Tabela 3.6 – Propriedades texturais para os materiais anfífilos de alumina

Compósito	Área superficial específica/m ² g ⁻¹	Constante c obtida pelo método BET	Coefficiente de correlação
Alumina	46	403,6	0,999985
AFe1%	50	484,7	0,999873
AFe1%Mo0,1%	60	485,9	0,999977
AFe5%	50	374,2	0,999867
AFe5%Mo0,5%	60	342,0	0,999765
AFe10%	40	166,7	0,998989
AFe10%Mo1%	60	255,4	0,999825

As constantes obtidas pelo método BET possuem, para muitos materiais, valores acima de 250, o que sugere que a interação dos materiais com o gás adsorvato (N₂), seja forte. Os coeficientes de correlação obtidos pela linearização do método BET são muito próximas de 1, comprovando a aplicação desse método.

A **Figura 3-27** apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas para os compósitos anfífilos de nanoalumina. Todos os materiais apresentam isotermas do tipo II, típicas de materiais não porosos, pois não apresentam adsorção significativa em pressões relativas abaixo de 0,9 [257]. Observa-se que a amostra AFe5%Mo0,5% apresenta um comportamento ligeiramente diferente dos outros materiais, exibindo uma pequena adsorção em todo o intervalo de pressão relativa analisada, o que pode explicar sua maior área superficial específica (**Figura 3-26**). Como observado em análises por microscopia eletrônica de varredura, a amostra AFe5%Mo0,5% apresenta grande quantidade de filamentos de carbono com diâmetros maiores que os demais materiais, o que pode justificar sua maior capacidade de adsorção de N₂.

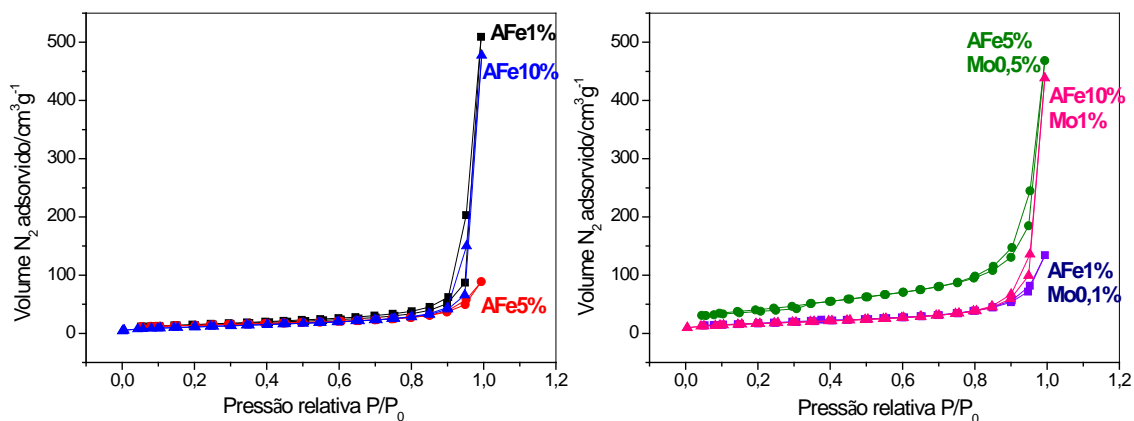


Figura 3-27 - Isotermas de adsorção dos materiais anfílicos de nanoalumina.

3.2. Síntese e caracterização dos compósitos produzidos a partir de matriz rejeito: lama vermelha

A lama vermelha foi utilizada como matriz inorgânica no processo CVD por se tratar de um rejeito ambiental sem aplicação, disponível em grandes quantidades e por possuir boa estabilidade térmica e alto teor de óxidos de ferro. Além disso, os demais óxidos presentes no rejeito devem atuar como suportes para o ferro, melhorando a reação deste com os gases fonte de carbono.

3.2.1. Síntese e Caracterização dos compósitos de lama vermelha com etanol

Compósitos anfílicos magnéticos foram preparados a partir de reação CVD de lama vermelha (Lv) com etanol em diferentes temperaturas. A principal vantagem de se utilizar o etanol como fonte de carbono no processo CVD é que o etanol atua simultaneamente na redução dos óxi-hidróxidos de ferro presentes na lama vermelha e na deposição de carbono na superfície da matriz inorgânica. Ou seja, a reação CVD pode ser realizada em uma única etapa. Além disso, o etanol é uma fonte renovável produzida em larga escala no Brasil.

Na Figura 3-24 é mostrado um esquema dos compósitos anfílicos de lama vermelha com etanol.

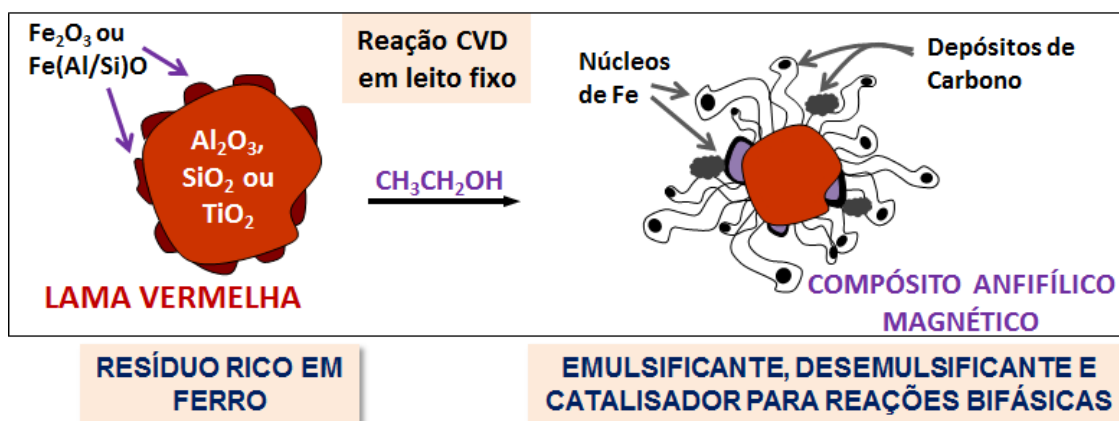


Figura 3-28 – Representação esquemática dos compósitos de Lv com carbono produzidos por CVD em leito fixo.

O consumo de etanol e a formação de sub-produtos durante as reações CVD foram acompanhadas por cromatografia gasosa. Os registros obtidos a partir da detecção por FID (detector por ionização de chama) referem-se à variação da área relativa do etanol ao longo da reação CVD. As curvas obtidas para a reação de etanol com lama vermelha e para um experimento branco (sem Lv) até 900 °C são apresentadas na **Figura 3.29**.

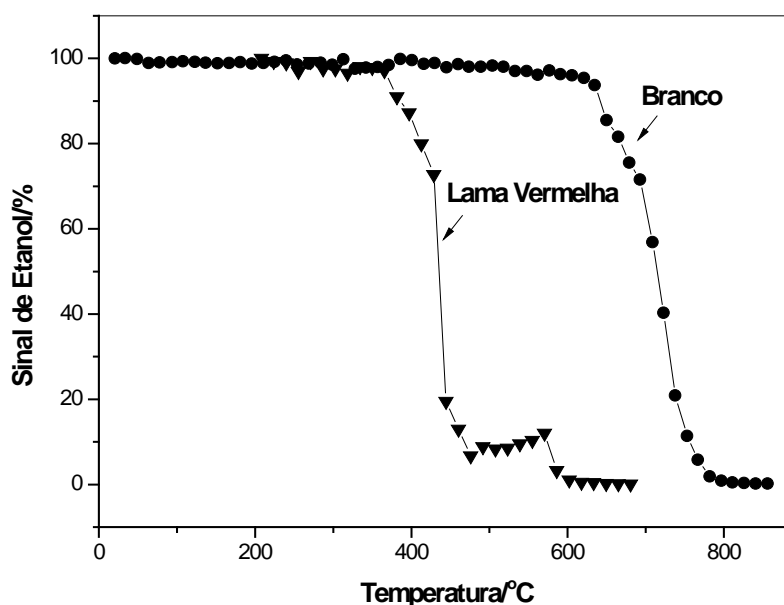


Figura 3.29 - Curvas ReTP com etanol até 900 °C para o experimento branco e para o experimento com lama vermelha.

Observa-se que o etanol começa a se decompor termicamente em fase gasosa, na ausência da lama vermelha, somente a temperaturas acima de 650 °C. A partir de 800 °C, todo o etanol que entra no reator é consumido. No experimento com

lama vermelha, é possível observar que o consumo de etanol se inicia aproximadamente a 380 °C, chegando a consumir 100% do etanol perto de 615 °C. Comparando os resultados, observa-se uma diminuição da temperatura de consumo do etanol na presença do rejeito. O principal produto primário de decomposição com origem na desidratação do etanol é o eteno (C₂H₄).

Os compósitos foram caracterizados por diversas técnicas, i.e. espectrometria de absorção atômica (EAA), difração de Raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer, microanálise EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), medidas de magnetização de saturação, termogravimetria (TG), análise elementar CHN, área superficial BET, espectroscopia Raman, testes de deposição, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Por espectroscopia Mössbauer (**Figura 3.30 e Tabela 3.7**), foi possível detectar a presença de hematita e silicato de ferro III na Lv.

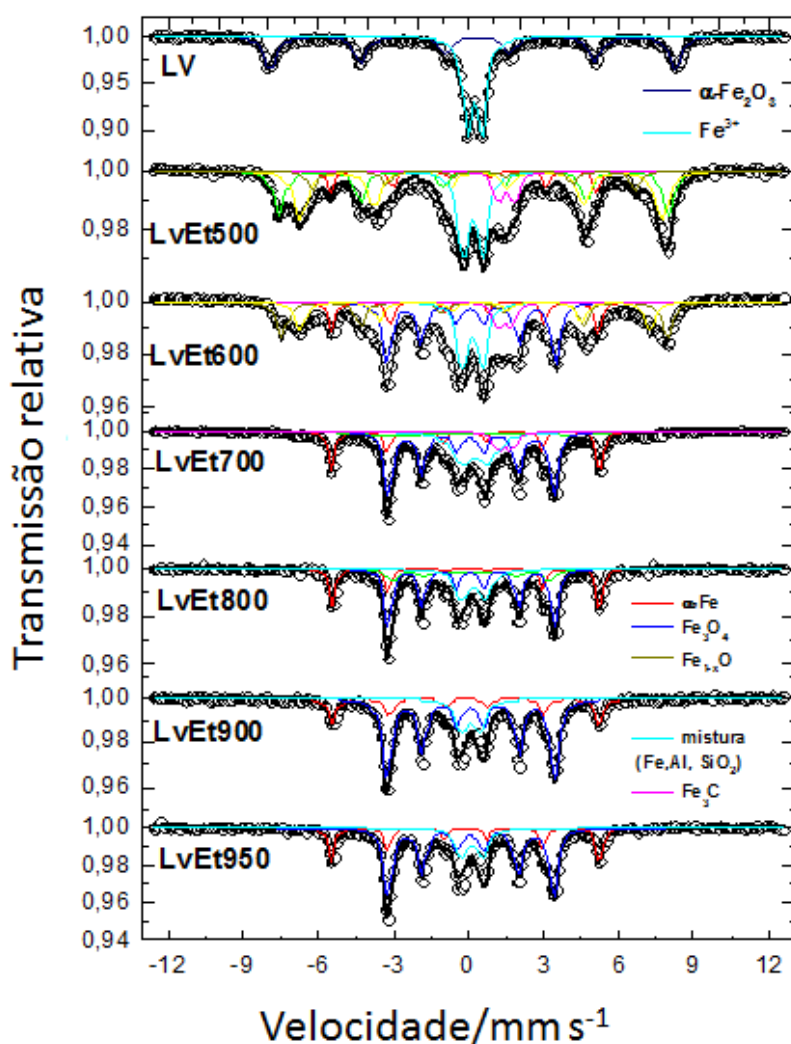


Figura 3.30 - Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a lama vermelha pura (Lv) e produtos de CVD da LV com etanol (LvEt).

Tabela 3.7 - Parâmetros hiperfinos determinados para Lv e produtos da reação CVD

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1} (\pm 0,05)$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1} (\pm 0,05)$	$B_{hf} / T (\pm 0,2)$	Area Relativa / % (± 1)
LV	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	- 0,21	51,4	52
	Fe^{3+}	0,36	0,58	-	48
LvEt500	Fe^0	0	0	33	9
	$\{\text{Fe}_3\text{O}_4\}$	0,33	0,02	48,5	27
	$[\text{Fe}_3\text{O}_4]$	0,56	0,01	44,8	34
	Fe_{1-x}O	1,1	0,62	-	8
	Fe^{3+}	0,27	0,77	-	22
LvEt600	Fe_3O_4	0,33	0,02	48,5	24
	Fe_3C	0,18	0,03	20,6	35
	Fe_{1-x}O	1,10	0,62	-	7
	Fe^0	0,00	0,00	33,00	14
	Fe^{3+}	0,25	0,80	-	20
LvEt700	Fe^0	0,00	0,00	33,00	22
	Fe_3C	0,17	0,03	20,60	48
	Fe^{3+}	0,40	0,80	-	30
LvEt800	Fe^0	0,00	0,00	33,00	25
	Fe_3C	0,18	0,01	20,6	59
	Fe^{3+}	0,25	0,8	-	16
LvEt900	Fe^0	0,00	0,00	33,00	18
	Fe_3C	0,18	0,03	20,8	65
	Fe^{3+}	0,18	0,70	-	17
LvEt950	Fe^0	0,00	0,00	33,00	23
	Fe_3C	0,19	0,03	20,60	60
	Fe^{3+}	0,15	0,84	-	17

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

Após o processo CVD com etanol a 500 °C, não há mais sinais referentes à fase hematita, a qual é totalmente reduzida a magnetita (Fe_3O_4). Além disso, já se observa a formação de ferro metálico (9%), wüstita Fe_{1-x}O (8%), e silicato/aluminato de ferro III, representado simplificadaamente como $\text{Fe}(\text{Al}/\text{Si})\text{O}$ (22%). Após CVD a 600°C, observa-se a presença de silicato/aluminato de ferro III (20%), magnetita (24%), wüstita (7%), carbeto de ferro, Fe_3C (35% de área) e ferro metálico (14% de área). O carbeto de ferro é formado a partir da reação de carbono, produzido pela decomposição do etanol, e da fase Fe^0 formada pela redução dos oxi-hidróxidos de ferro. A 700 °C ainda são produzidos 48% de carbeto de ferro, 22% de ferro metálico e 30% de silicato de ferro III. A partir de 800 °C, as únicas fases de ferro formadas após reação com etanol são ferro metálico, silicato de ferro III e carbeto de ferro.

A difração de raios X foi utilizada para comprovar os resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer. Os difratogramas obtidos para a Lv e para os compósitos

preparados a partir de CVD com etanol nas temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 e 950 são apresentados na **Figura 3.31**.

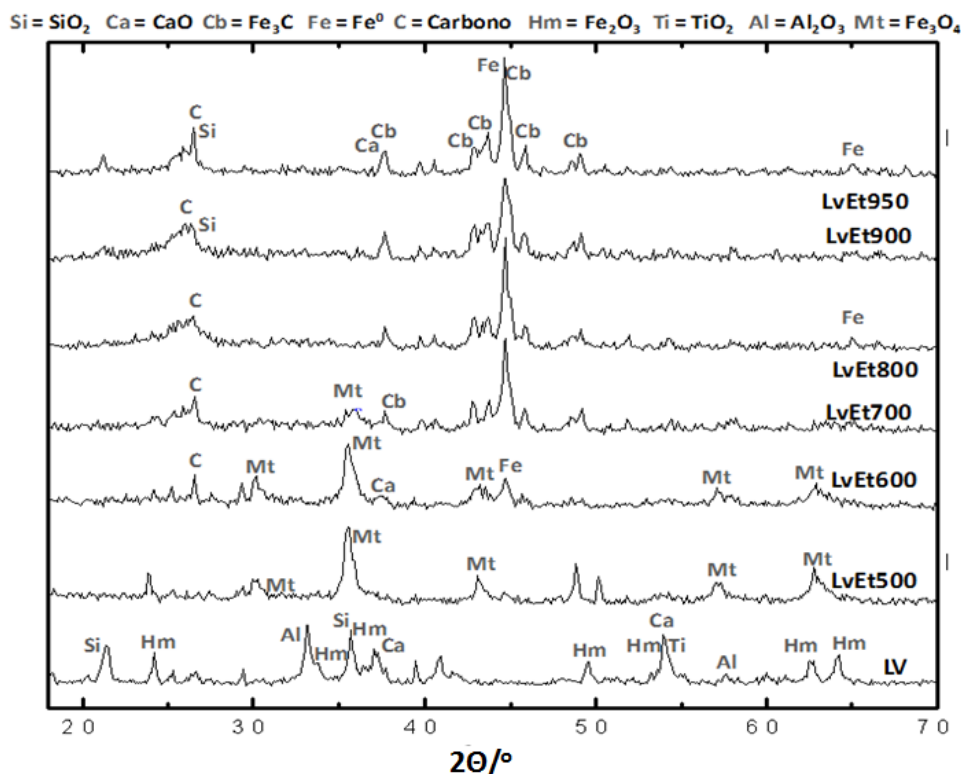
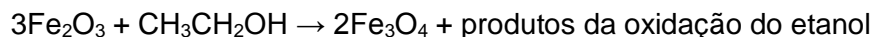
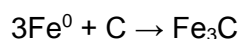
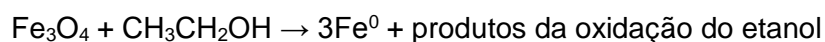


Figura 3.31 - Difractogramas de raios X obtidos para a lama vermelha (Lv) e produtos de CVD com etanol (LvEt) a 500, 600, 700, 800, 900 e 950 °C.

A lama vermelha foi caracterizada segundo os PDFs 1-1053, 10-414, 337-1497, 1-424 e 10-63, confirmando a presença das fases α - Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 e Ti_2O_3 , respectivamente. Observa-se que a fase hematita se converte na fase magnetita (Fe_3O_4 , PDF 1-1111) após reação com etanol a 500 e 600 °C. A magnetita é provavelmente formada segundo o esquema simplificado:



A partir de 600°C de reação CVD, já é possível identificar sinais correspondentes a depósitos de carbono na forma gráfica (C, PDF 26-1077), que se intensificam com o aumento da temperatura até 950 °C. Após CVD com etanol a 700, 800, 900 e 950 °C há formação de ferro metálico (Fe^0 , PDF 1-1267) e carbeto de ferro (Fe_3C , PDF 23-1113). Estes produtos são provavelmente formados segundo os esquemas simplificados mostradas abaixo:



A porcentagem de carbono determinada por TG e CHN para os compósitos preparados a 500, 600, 700, 800, 900 e 950 °C é de 7, 14, 27, 30, 42 e 30%, respectivamente.

Espectros Raman (**Figura 3.32**) dos compósitos preparados por CVD com etanol mostraram bandas D e G intensas a aproximadamente 1330 e 1580 cm^{-1} , respectivamente. A presença de banda D intensa sugere a formação de estruturas carbônicas mais defeituosas, como carbono amorfo. Por outro lado, uma banda G intensa representa a formação de formas mais organizadas de carbono, como grafite e nanotubos de carbono (NTC) [246]. As bandas G dos espectros obtidos podem estar associadas tanto a NTC de paredes múltiplas, quanto a carbono grafitico, pois ambos devem aparecer na frequência de 1580 cm^{-1} . Além disso, a banda G se apresenta assimétrica para todos os materiais, o que pode estar associado à presença de NTC de parede simples [247]. Para os materiais preparados a altas temperaturas, a banda G claramente se apresenta como duas componentes. Estas componentes são chamadas G+ e G-. A componente G+ está relacionada a deslocamentos atômicos ao longo do eixo do tubo e G- está relacionada a modos de vibração com deslocamentos ao longo da direção perpendicular ao tubo [258]. As razões I_D/I_G determinadas para LvEt600, 700, 800 e 900 foram próximas de 1 (1,5, 1,6, 1,0 e 1,2, respectivamente).

Na **Figura 3.33** estão apresentados os espectros Raman apenas na região de baixas frequências (100 – 400 cm^{-1}) obtidos para Lv e compósitos preparados.

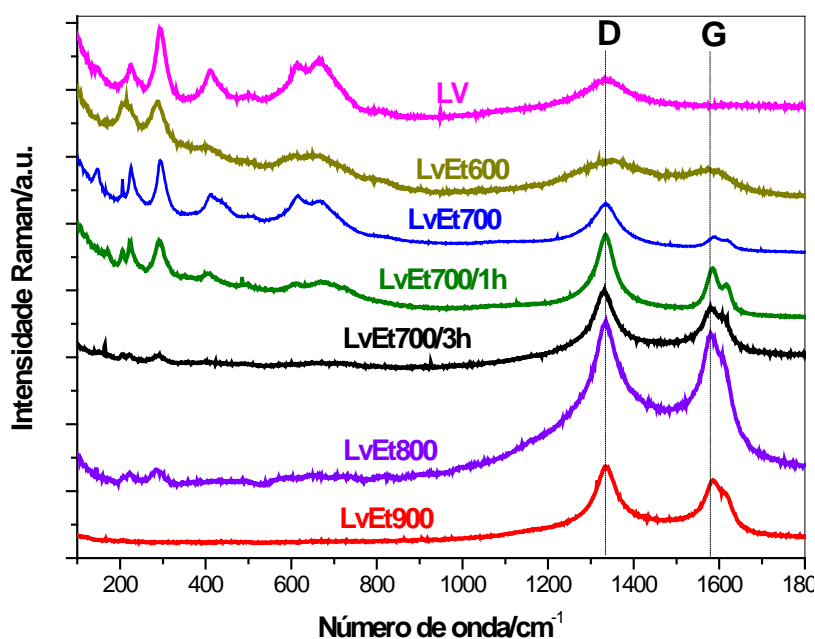


Figura 3.32 - Espectros Raman da Lv e compósitos preparados a partir de CVD com etanol a 600, 700, 700/1h, 700/3h, 800 e 900°C.

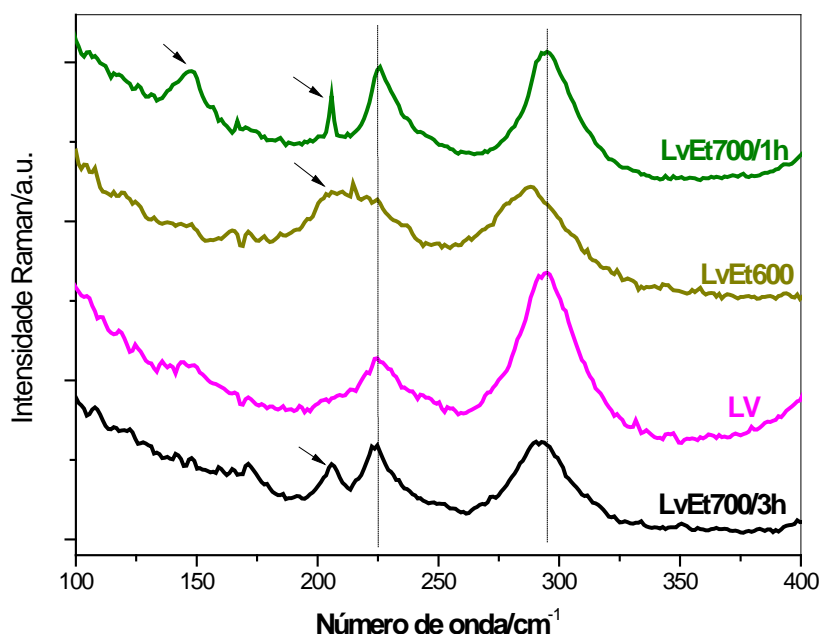


Figura 3.33 - Espectros Raman na região de baixas frequências.

Podem ser observados, nos espectros Raman, dois picos (225 e 294 cm^{-1}) relacionados aos óxidos, e.g. Fe, Si, Al, Ti, presentes na LV. Após reação com etanol a 600°C , estes picos são deslocados e possuem ombros, indicando a presença de novos picos e a superposição destes. Após reação a 700°C por 1h, observa-se claramente a presença de duas novas bandas a 147 e 205 cm^{-1} . Para os compósitos preparados a 700°C por 3h, a banda de 205 cm^{-1} também está presente no espectro Raman. Estas novas bandas podem estar relacionadas a modos de respiração de NTC de parede única ou poucas paredes, com diâmetros estimados entre $1,0$ - $1,6\text{ nm}$ [252].

Devido à formação de filamentos de carbono na superfície dos compósitos, a área superficial específica da lama vermelha aumenta após CVD com etanol. Os valores de área específica obtidos para cada um dos compósitos preparados são apresentados na **Figura 3.34**. Observa-se que lama vermelha (Lv) apresenta uma área superficial baixa, no valor de $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Este valor de área aumenta para os materiais preparados a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($36\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Um aumento mais pronunciado no valor da área superficial pode ser observado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($48\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e principalmente, a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($79\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), seguido de um decréscimo progressivo em amostras produzidas a temperaturas mais elevadas. O aumento da área superficial está provavelmente relacionado com a grande produção de depósitos de carbono, conforme mostrado por outras técnicas. Os valores de área superficial obtidos para as amostras LvEt800, LvEt900 e LvEt950 são 68 , 67 e $61\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, respectivamente. É importante ressaltar

que, mesmo que a área superficial diminua com a temperatura a partir de 800°C, todos os compósitos produzidos neste trabalho possuem área superficial bem maiores do que a lama vermelha pura.

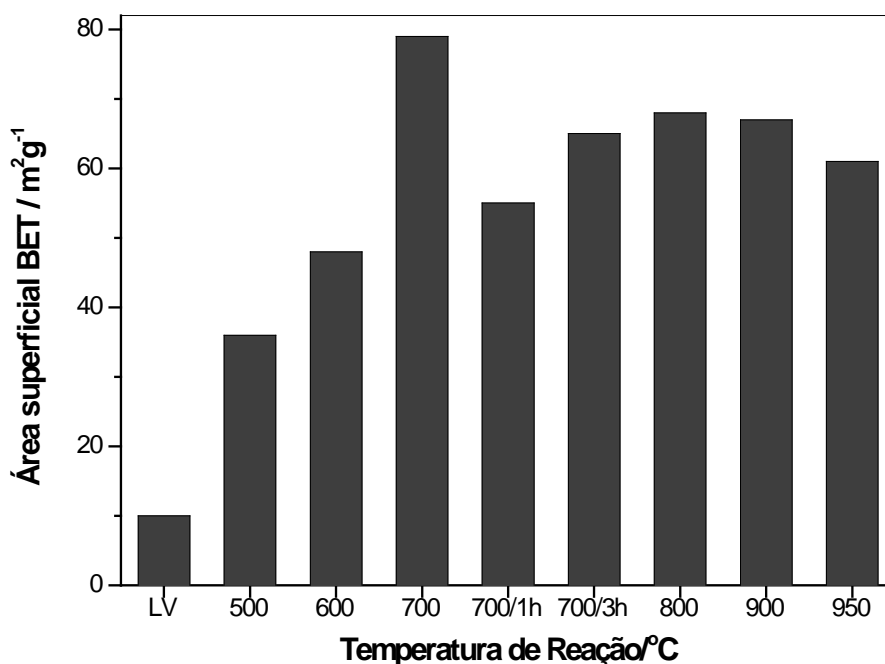


Figura 3.34 - Valores de área superficial BET para LV e materiais obtidos após CVD com etanol a 500, 600, 700, 700/1h, 700/3h, 800, 900 e 950°C.

Imagens obtidas por MEV e MET mostradas na **Figura 3-35** confirmam que o carbono está distribuído especialmente na forma de nanotubos e nanofibras. Em geral, os filamentos possuem extensão média de 20 μm e diâmetros variando de 10 a 100 nm. As imagens mostram ainda partículas metálicas encapsuladas com carbono. Pequenas partículas nanométricas de ferro são observadas dentro de filamentos de carbono, enquanto grandes aglomerados metálicos aparecem cobertos com mais carbono grafítico e amorfo.

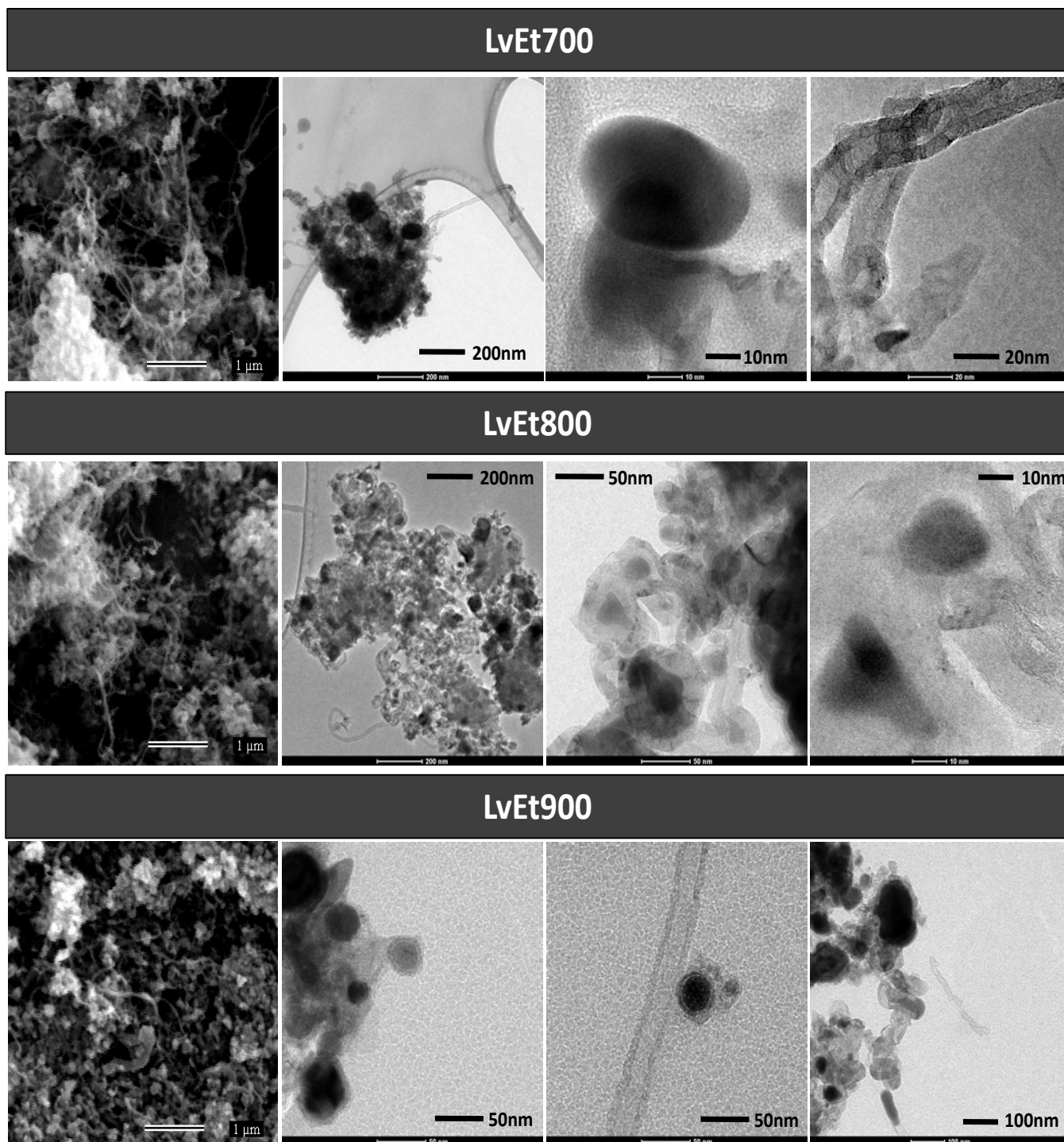


Figura 3-35 – Imagens MEV e MET de compósitos anfífilos de Lv e etanol preparados a 700, 800 e 900 °C.

3.2.2. Síntese e caracterização dos compósitos de lama vermelha com etileno e/ou acetonitrila (nanotubos de carbono dopados com N)

Outra série de compósitos anfífilos utilizando lama vermelha foi produzida por CVD, porém agora em leito fluidizado com etileno e/ou acetonitrila, na tentativa de se obter nanotubos de carbono (NTC) dopados com nitrogênio, com o objetivo de modificar as propriedades dos NTC.

A inclusão de heteroátomos, i.e. nitrogênio [259-261], boro [262] e fósforo [263], na estrutura das lâminas de grafeno que formam os NTC tem sido reportada na literatura. Átomos desses elementos substituem átomos de carbono nos grafenos, conferindo diferentes propriedades físico-químicas às nanoestruturas.

Uma das propriedades que a dopagem dos nanotubos produz é a modificação da polaridade e molhabilidade do material [259]. Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio, boro e fósforo apresentam afinidade por solventes polares, como a água, podendo ser facilmente dispersos nesses meios.

Foram obtidos quatro materiais diferentes, como esquematizado de forma bastante simplificada na **Figura 3-36**.

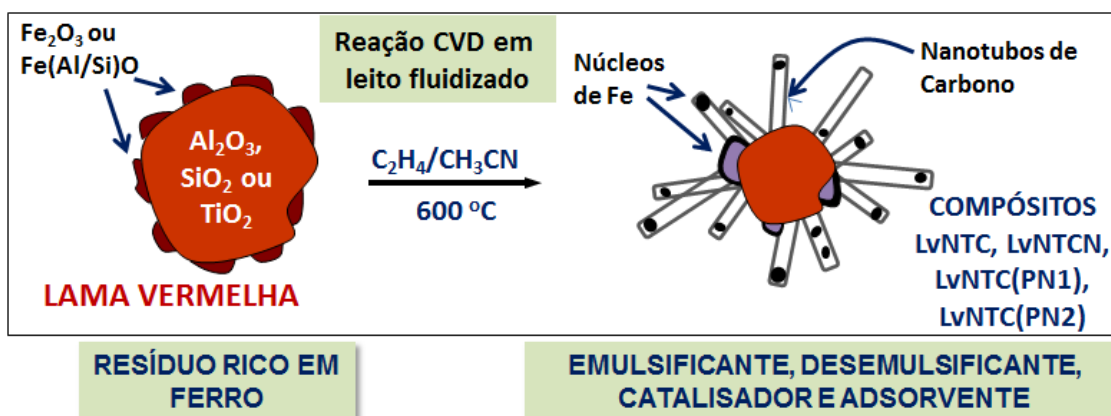


Figura 3-36 – Representação esquemática dos compósitos de Lv e nanotubos de carbono produzidos por CVD em leito fluidizado.

Os quatro compósitos de lama vermelha produzidos na nova série foram nomeados como LvNTC, LvNTCN, LvNTC(PN1) e LvNTC(PN2). O primeiro compósito, LvNTC, preparado apenas com etileno como fonte de carbono, possui nanotubos chamados de não dopados com N. Os nanotubos do compósito LvNTCN, produzido com acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio, serão chamados de nanotubos completamente dopados com N. Os demais compósitos, LvNTC(PN1) e LvNTC(PN2),

contêm nanotubos de carbono chamados de parcialmente dopados com acetonitrila, pois foram sintetizados em duas etapas, com etileno/acetonitrila e acetonitrila/etileno, respectivamente.

O objetivo de sintetizar compósitos com nanotubos de carbono parcialmente dopados com nitrogênio é de produzir materiais anfífilos com parte do nanotubos composto apenas por carbono e outra parte com alguns átomos de nitrogênio substituindo átomos de carbono na estrutura do mesmo (**Figura 3.37**). Dessa forma, propõe-se que a parte do nanotubo com nitrogênio seja mais hidrofílica e responsável por uma melhor dispersão do compósito em água. Por outro lado, a parte do nanotubo sem nitrogênio seria hidrofóbica, mantendo a afinidade dos nanotubos por substâncias orgânicas apolares.

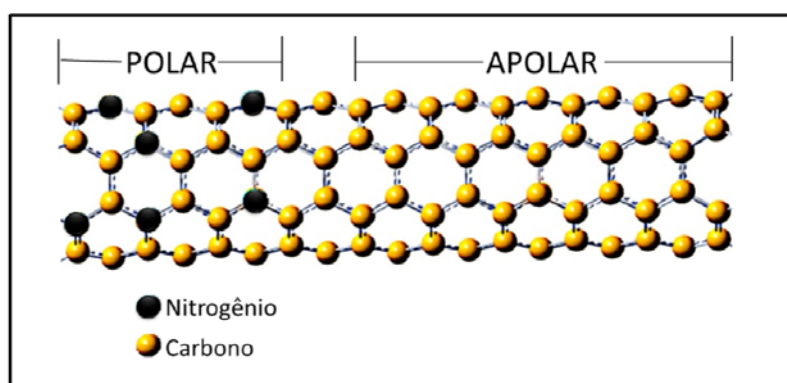


Figura 3.37 – Esquema proposto para os nanotubos de carbono parcialmente dopados com nitrogênio [216].

3.2.2.1. Análise elementar (CHN)

A dopagem dos nanotubos de carbono com nitrogênio por meio da inserção de acetonitrila no sistema CVD foi realizada com o objetivo de produzir compósitos anfífilos de lama vermelha com propriedades diferenciadas.

O teor de nitrogênio dos compósitos anfífilos de lama vermelha foi inicialmente determinado por análise elementar CHN (**Figura 3.38**). Esse teor é importante para avaliar a dopagem dos nanotubos de carbono pelas três metodologias testadas.

O teor de nitrogênio determinado para os compósitos LvNTC, LvNTC(PN1), LvNTC(PN2) e LvNTCN foi de 2, 3, 6 e 9%, respectivamente. O nitrogênio presente no compósito com nanotubos não dopados, LvNTC, sintetizado apenas com etileno, é provavelmente da composição natural da lama vermelha, como mostrado no gráfico da **Figura 3.38**. Observa-se que quanto maior o tempo de CVD com acetonitrila, maior o

teor de N. Interessante observar que o compósito produzido com acetonitrila na primeira etapa, LvNTC(PN2) apresenta o dobro de N do compósito produzido com acetonitrila após etileno, LvNTC(PN1), o que significa que a dopagem foi mais eficiente com a introdução da fonte de N no início do processo CVD. A amostra totalmente dopada com N, aquela produzida com acetonitrila durante todo o processo CVD, como fonte de C e N (LvNTCN) possui três vezes mais N que LvNTC(PN1) e quase cinco vezes mais do que a amostra produzida apenas com etileno (LvNTC).

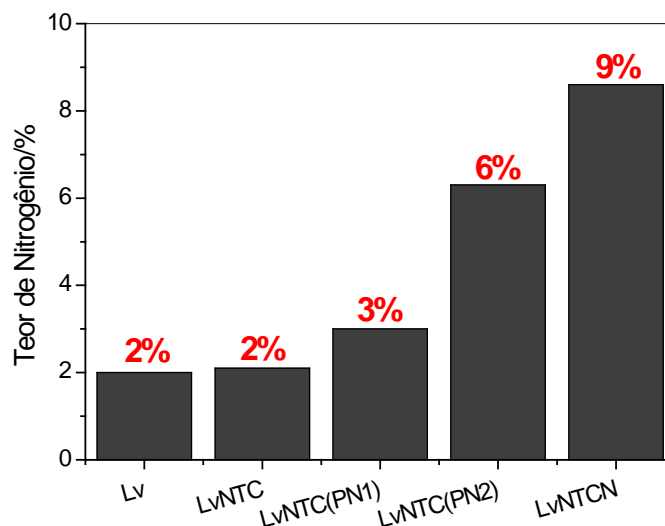


Figura 3.38 -Teor de nitrogênio dos compósitos de Lv com nanotubos, obtido por análise elemental CHN.

O teor de carbono dos compósitos anfílicos de lama vermelha preparados com etileno e/ou acetonitrila também foi determinado por análise elemental CHN (Figura 3.39).

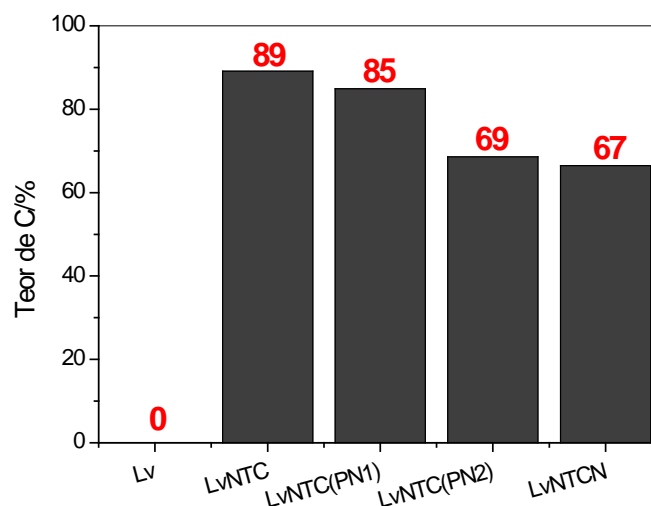


Figura 3.39 -Teor de carbono dos compósitos de Lv com nanotubos, obtido por análise elemental CHN.

Observa-se na **Figura 3.39** que todos os compósitos possuem alto teor de carbono, entre 67 e 90%. O compósito que contém nanotubos de carbono não dopados (LvNNTC) é o que apresenta maior teor, cerca de 90%, como esperado. Em seguida o material LvNNTC(PN1) com aproximadamente 83% de carbono, material esse parcialmente dopado com N pela reação com etileno/acetonitrila. LvNNTCN e LvNNTC(PN2) foram produzidos principalmente com acetonitrila e por isso possuem maior teor de N e conseqüentemente menor teor de carbono (< 70%).

3.2.2.2. Espectroscopia Mössbauer

As fases de ferro formadas nos compósitos preparados a partir de Lv e etileno e/ou acetonitrila foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer. A **Figura 3-17** apresenta os espectros obtidos para os compósitos LVNNTC(PN1), LVNNTC(PN2), LVNNTC e LVNNTCN.

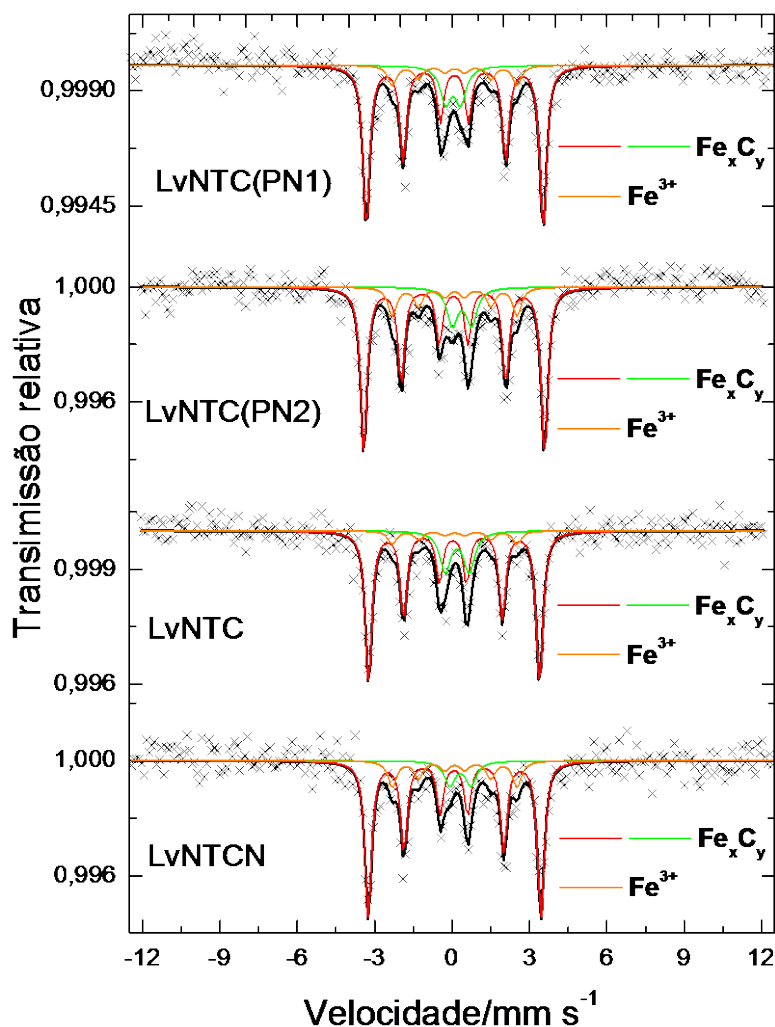


Figura 3-40 – Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para o conjunto de compósitos a base de Lv e nanotubos de carbono.

Capítulo 3: Síntese e caracterização dos Compósitos anfífilicos

Na **Tabela 3.8** estão organizados os parâmetros hiperfinos utilizados para determinação das fases de ferro presentes nas amostras analisadas por espectroscopia Mössbauer.

Tabela 3.8 - Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para os compósitos anfífilicos de Lv e nanotubos

Amostra	Sítio/Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	B_{hf} / T ($\pm 0,2$)	Área Relativa / % (± 1)
LV	Fe ₂ O ₃	0,36	-0,21	51,4	52
	Fe ³⁺	0,36	0,58	-	48
LVNTC	Mix Fe _X C _Y (X = 3,5,7 e Y = 1,3,5)	0,16	0,01	21,7	74
		0,19	0,02	15,0	9
	Fe ³⁺	0,30	0,92	-	17
LVNTCN	Fe _X C _Y	0,19	0,01	21,5	74
		0,20	0,02	15,2	16
	Fe ³⁺	0,42	0,81	-	10
LVNTC(PN1)	Mix Fe _X C _Y (X = 3,5,7 e Y = 1,3,5)	0,19	0,01	21,2	74
		0,20	0,02	15,2	12
	Fe ³⁺	0,32	0,57	-	14
LVNTCN(PN2)	Mix Fe _X C _Y (X = 3,5,7 e Y = 1,3,5)	0,17	0,01	21,7	70
		0,19	0,02	15,0	16
	Fe ³⁺	0,48	0,73	-	14

δ – desvio isomérico relativo ao α -Fe; ε – deslocamento quadrupolar; Δ – desdobramento quadrupolar; B_{hf} – campo magnético hiperfino; AR – área subspectral relativa.

A partir da **Tabela 3.8** também é possível obter informações sobre a porcentagem relativa de cada fase presente nas diferentes amostras. Por

espectroscopia Mössbauer é possível observar que a lama vermelha é composta por hematita (Fe_2O_3 – 52 %) e por Fe^{3+} , que provavelmente se encontra em uma estrutura de silicato ou aluminato, representado simplificada por $\text{Fe}(\text{Al}/\text{Si})\text{O}$ [41]. Nos compósitos preparados a partir da Lv após CVD com etileno e/ou acetonitrila, determinou-se a formação de apenas duas fases de ferro: mistura de carbetos de ferro (Fe_xC_y) e ferro III. Esses resultados confirmam a estrutura de silicato para o Fe^{3+} , uma vez que o ferro III da hematita é totalmente reduzido e a fase identificada como Fe^{3+} permanece estável durante todo o processo CVD. Os carbetos de Fe do tipo Fe_xC_y podem conter Fe e C em diferentes proporções, i.e. $x = 3, 5, 7$ e $y = 1, 3, 5$, e cada proporção gera um conjunto de parâmetros hiperfinos, como pode ser visto na **Tabela 3.8**.

O gráfico da **Figura 3-41** mostra a distribuição de fases de ferro da nova série de compósitos de Lv produzida. Observa-se que não há grande diferença de composição entre os quatro compósitos em relação às fases de ferro formadas. A proporção de carbeto de ferro varia pouco, 83% para o compósito com nanotubos não dopados LVNTC e 90% para o compósito de nanotubos dopado completamente com N, LVNTCN. Os compósitos com nanotubos parcialmente dopados, LVNTC(PN1) e LVNTC(PN2), possuem ambos 86% de Fe_xC_y . Consequentemente, o silicato de ferro, que está presente na Lv pura na proporção de 48%, reduz para 10% em LVNTCN, 14% nos compósitos com nanotubos parcialmente dopados LVNTC(PN1) e LVNTC(PN2) e para 17% no compósito com nanotubos obtidos apenas com etileno, LVNTC.

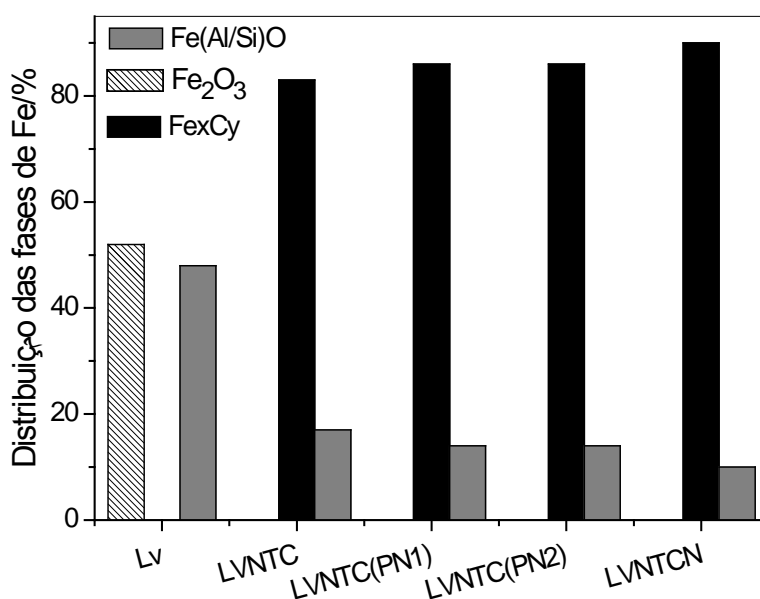


Figura 3-41 - Distribuição das fases de ferro dos compósitos anfífilos de Lv e nanotubos de carbono, obtida por espectroscopia Mössbauer.

3.2.2.3. Difração de Raios X

Para caracterizar os tipos de fases cristalinas formadas nos compósitos LvNNTC(PN1), LvNNTCN, LvNNTC(PN2) e LvNNTC foi utilizada a difração de raios X (DRX). A **Figura 3-42** mostra os padrões de DRX obtidos para os quatro compósitos.

A **Figura 3-42** mostra apenas três picos de difração nos padrões DRX obtidos para os materiais anfífilos de Lv com etileno e/ou acetonitrila. Os picos foram identificados por meio de comparação com fichas do banco de dados do software *Crystallographica-Search Match* [264]. O primeiro pico, mais intenso e bem definido, possui ângulo de difração característico da fase carbono grafítico ($\Theta = 26^\circ$ - ficha PDF 26-1077). Comparando-se os diferentes compósitos, observa-se que o compósito contendo nanotubos não dopados (LvNNTC) apresenta o pico mais intenso e estreito, como esperado, por possuir uma fase mais cristalina de carbono, ou seja, nanotubos com menos defeitos, não dopados. O compósito que mais se assemelha a este é LvNNTC(PN1). Pela mesma razão, o compósito com nanotubos completamente dopados com N (LvNNTCN) é o que apresenta o pico de carbono grafítico menos intenso e mais alargado, como também LvNNTC(PN2). Em ângulos próximos a 45° são observados picos pouco intensos que podem ser relacionados à fase carbeto de ferro (Fe_xC_y - PDF 23-1113). Estes resultados concordam com a caracterização realizada por espectroscopia Mössbauer.

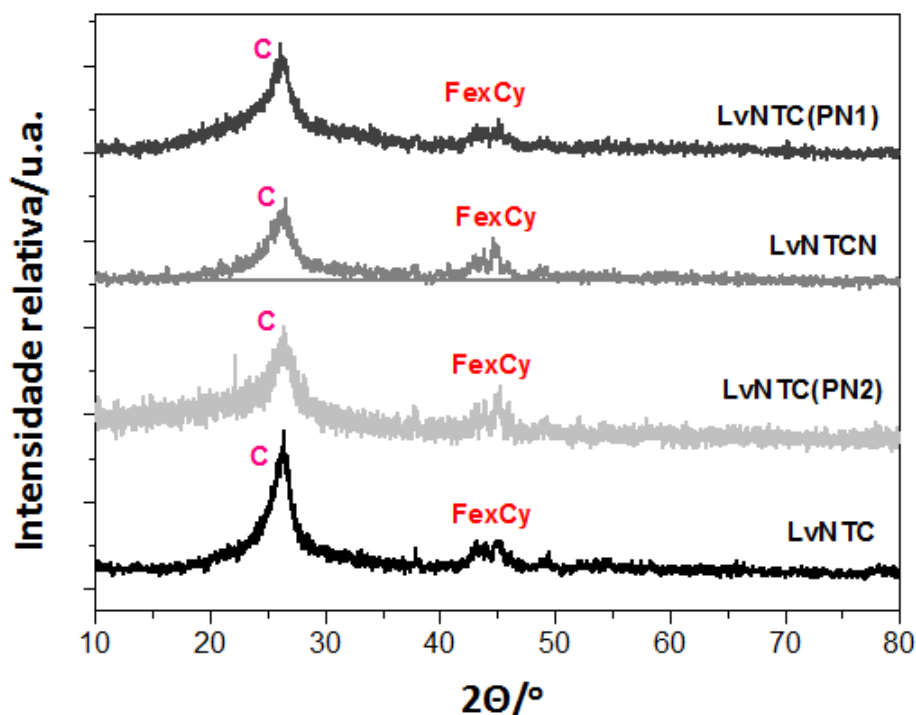


Figura 3-42 - Padrões de difração de raios X obtidos para os compósitos produzidos com matriz Lv e nanotubos de carbono dopados.

3.2.2.4. Análise térmica (TG)

Os compósitos produzidos a partir do crescimento de nanotubos de carbono na superfície da lama vermelha foram submetidos à análise termogravimétrica, TG. Os resultados são apresentados na **Figura 3-43**.

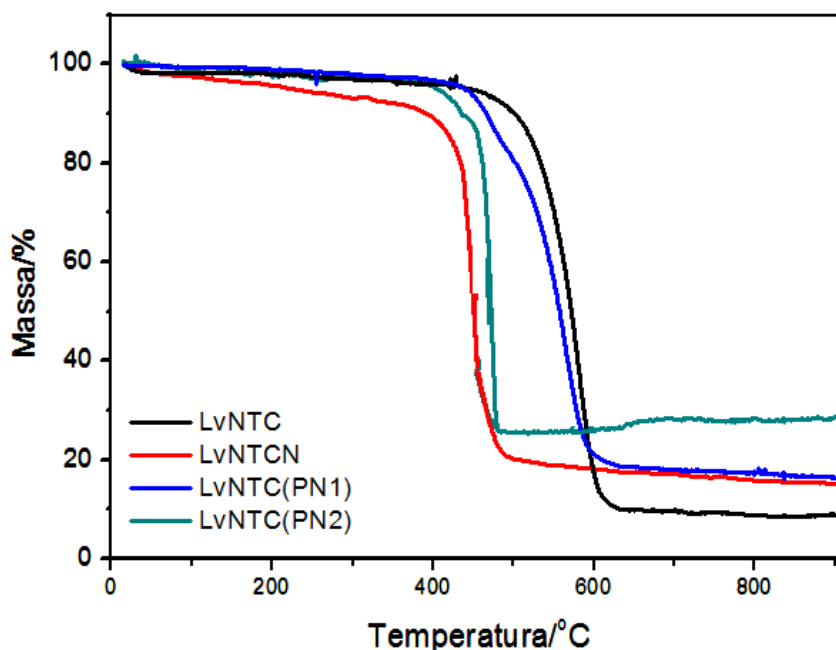
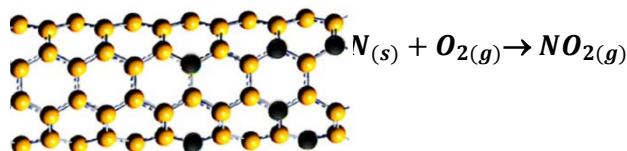


Figura 3-43 - Curvas TG obtidas para os compósitos de Lv e nanotubos de carbono, em atmosfera de ar sintético.

Observa-se nas curvas TG da **Figura 3-43**, entre 400 e 600 °C, eventos de perda de massa dos compósitos devido à oxidação de carbono. As temperaturas de início seguem a seguinte ordem crescente: LvNNTCN < LvNNTC(PN2) < LvNNTC(PN1) < LvNNTC. Essa diferença nas temperaturas de perda de massa pode estar associada à presença de nitrogênio na estrutura dos nanotubos de carbono. A reação do N presente nos nanotubos com o oxigênio do ar forma NO e NO₂ (**Equação 3-4**).

Equação 3-4



Quanto maior o teor de N, menor a temperatura em que o compósito começa a ser consumido, pois sabe-se que a dopagem com N provoca defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono e esses defeitos reduzem sua estabilidade térmica [265].

A faixa de temperatura em que a perda de massa acontece pode dar informações a respeito da estrutura de carbono presente nos materiais. Por exemplo, a temperatura de oxidação do carbono amorfo varia de 250 a 300 °C, de 300 a 350°C para grafeno, 400 a 450°C para nanotubos de carbono com defeitos e de 590 a 650°C para nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), mais cristalinos [266].

Partindo-se do pressuposto de que o carbono defeituoso (temperatura de queima próxima a 450 °C) está associado com a presença de átomos de nitrogênio como dopante e, ainda, que o carbono grafítico (queima entre 590 e 650 °C) está relacionado à NTCPM livres de nitrogênio, supõe-se que as amostras LvNTC(PN1) e LvNTC(PN2) representam materiais híbridos, apresentando parte dos nanotubos dopados e parte não.

As curvas TG da **Figura 3-43** são diferentes daquelas obtidas para os compósitos de sílica ou nanoalumina principalmente em dois aspectos: (i) não é possível observar ganho de massa inicial referente à oxidação de fases reduzidas de ferro e (ii) a perda de massa é muito mais intensa, chegando a 90% para o compósito LvNTC até 650 °C. Esse perfil diferente mostra que grande quantidade de carbono é depositado na superfície da lama vermelha durante a síntese CVD desses compósitos. Como pode ser observado pelo CHN, com valores que variam de 65 a 89% de carbono (**Figura 3.39**).

3.2.2.5. Espectroscopia Raman

Os nanotubos de carbono formados durante o processo CVD com etileno e/ou acetonitrila nos diferentes compósitos de lama vermelha foram caracterizados por espectroscopia Raman. Espectros obtidos para todos os compósitos com laser em comprimento de onda de 633 nm são mostrados na **Figura 3-44**.

Observa-se que os espectros Raman gerados para essa série de compósitos são bem diferentes daqueles gerados para os compósitos de sílica e nanoalumina, que possuem, além de nanotubos, grande quantidade de carbono grafítico, nanofibras e carbono amorfo. As condições de síntese, o fluxo de gases, o tipo de reator, o gás fonte de carbono, a temperatura de reação, o tempo de reação, o suporte, o catalisador, todas essas variáveis contribuem para uma maior seletividade no tipo de carbono depositado durante o processo CVD.

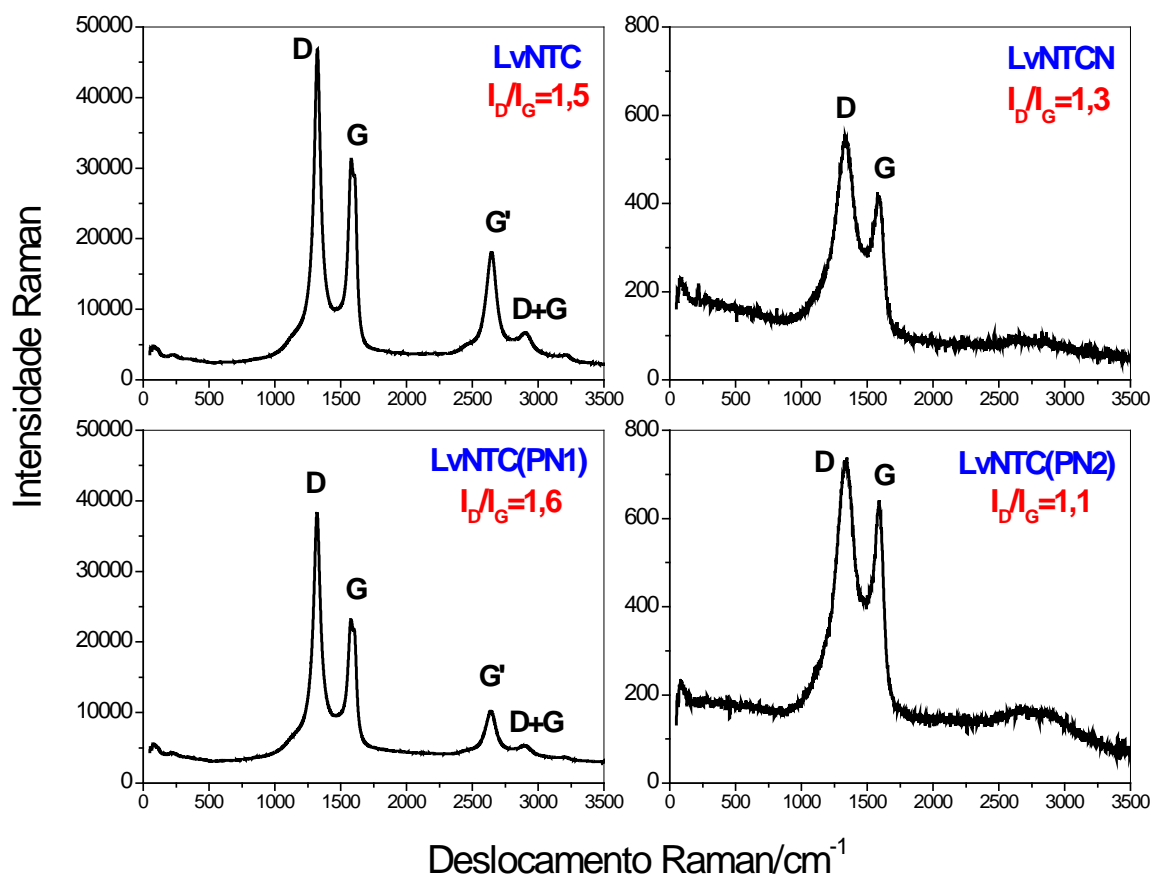


Figura 3-44 – Espectros Raman obtidos para os compósitos produzidos com Lv e nanotubos de carbono dopados ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

Inicialmente observa-se nos espectros da **Figura 3-44** que há uma similaridade entre os espectros obtidos para os compósitos LvNTC/LvNTC(PN1) e LvNTCN/LvNTC(PN2). A semelhança entre esses pares de compósitos vem sendo relatada com base em resultados de diversas técnicas de caracterização apresentados até aqui. Os espectros obtidos para LvNTC e LvNTC(PN1) apresentam picos intensos, bem definidos e simétricos. Por outro lado, os espectros gerados pelos materiais LvNTCN/LvNTC(PN2) possuem bandas de menor intensidade e menor simetria, características de estruturas de carbono pouco cristalinas. Apesar da semelhança entre os pares, é visível que a qualidade dos espectros (LvNTC>LvNTC(PN1)>LvNTC(PN2)>LvNTCN) é inversamente proporcional ao teor de N, o que sugere que o nitrogênio influencie na organização das estruturas de carbono, como mostrado pela literatura [259-261].

As principais bandas de primeira ordem observadas nos espectros da **Figura 3-44** correspondem às bandas D (em 1350 cm^{-1}) e G (em 1580 cm^{-1}). As razões entre as intensidades das bandas D e G podem indicar a qualidade das estruturas de

carbono produzidas. Quanto menor a razão I_D/I_G , menos defeituosas as estruturas de carbono presentes no material. As amostras analisadas apresentam relações I_D/I_G grandes e semelhantes entre si, apontando, de uma forma geral, para a presença de quantidades importantes de defeitos nas estruturas carbonáceas formadas.

Bandas de segunda ordem menos intensas também aparecem nesses espectros: G' (2705 cm^{-1}) e D+G (em 2945 cm^{-1}) [267]. A banda G' segue a mesma tendência da banda G, ou seja, quanto maior sua intensidade, maior a qualidade do material carbonáceo [248]. Porém, a banda G' é extremamente afetada pela presença de nitrogênio como dopante. A presença de nitrogênio afeta sua intensidade, posicionamento e forma [266]. Observa-se que nos espectros gerados para os compósitos com maior teor de nitrogênio, LvNTCN e LvNTC(PN2), não são observados picos bem definidos correspondentes a modos G' e D+G, mas uma banda larga e pouco intensa, conseqüente da sobreposição dessas bandas, entre 2500 e 3000 cm^{-1} .

Para confirmar a cristalinidade do material, calculou-se a relação $I_{G'}/I_G$ dividindo-se a intensidade da banda G' pela intensidade da banda G (**Tabela 3.9**). Considerando que a banda G', ao contrário da banda G, é muito influenciada pelo teor de nitrogênio, espera-se que amostras com menor teor de nitrogênio apresente maior relação $I_{G'}/I_G$ [268].

Tabela 3.9 - Razão $I_{G'}/I_G$ obtidas por espectroscopia Raman para os compósitos de Lv com nanotubos de carbono dopados com nitrogênio.

Compósito	Razão $I_{G'}/I_G$
LvNTC	0,58
LvNTC(PN1)	0,44
LvNTCN(PN2)	0,25
LvNTCN	0,22

De acordo com a **Tabela 3.9**, observa-se que quanto maior a quantidade de nitrogênio, menor a razão $I_{G'}/I_G$. Logo, menor a qualidade do material carbonáceo.

As bandas G identificadas em todos os espectros Raman obtidos para os compósitos de Lv da **Figura 3-44** foi ampliada em detalhe na **Figura 3-45**.

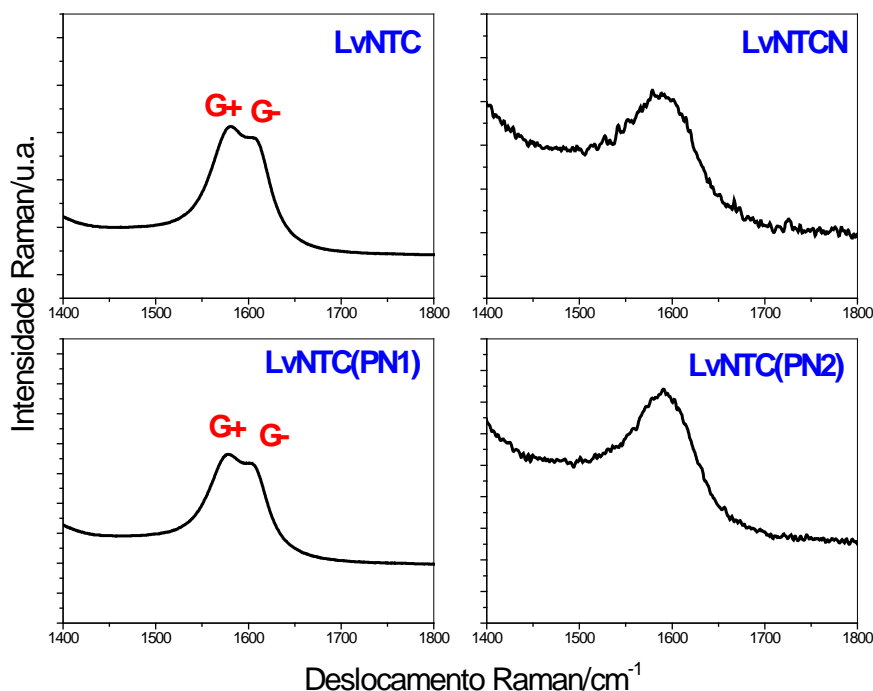


Figura 3-45 – Detalhes da banda G nos espectros Raman obtidos para os compósitos de Lv e nanotubos de carbono.

Analisando as bandas G em detalhe (**Figura 3-45**), percebe-se que nas amostras com pouco N (LvNTC e LvNTC(PN1)), a banda G se mostra claramente desdobrada nas componentes G+ e G-, componentes características de NTC com poucos defeitos [268]. Por outro lado, o desdobramento da banda G não é observado nos espectros obtidos para LvNTCN e LvNTC(PN2)

3.2.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os compósitos preparados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na **Figura 3-46** observa-se a formação de grande quantidade de filamentos de carbono em todos os compósitos produzidos. Os filamentos visualizados por MEV possuem diâmetros menores que 50 nm. Em algumas imagens são indicadas nanopartículas metálicas encapsuladas de aproximadamente 100 nm de diâmetro, provavelmente nanopartículas de ferro encapsuladas por carbono.

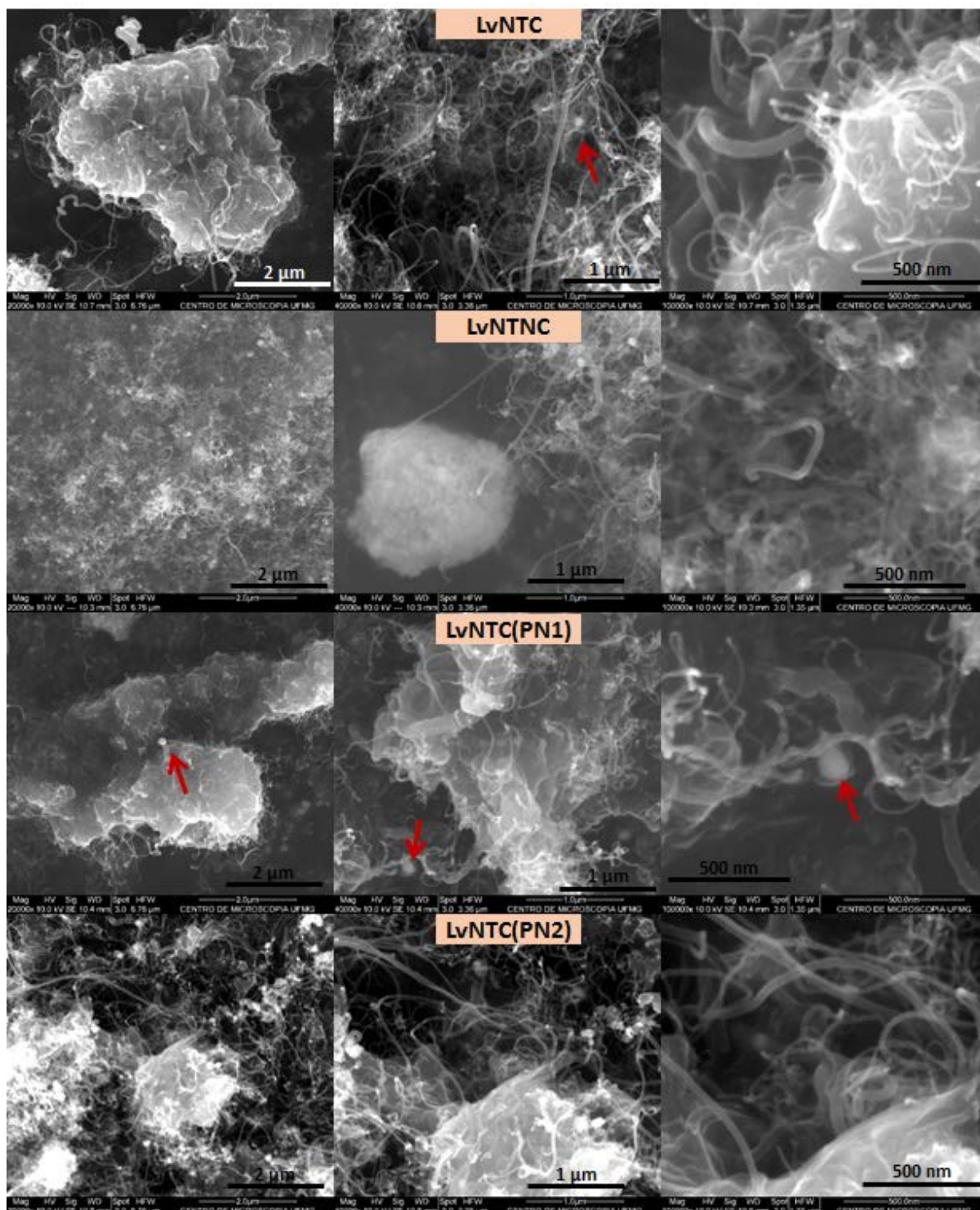


Figura 3-46. Imagens obtidas por MEV dos compósitos de Lv e NTC dopados com N.

3.2.2.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) também foi utilizada para caracterizar os compósitos de Lv e nanotubos de carbono. As imagens são apresentadas na Figura 3-47.

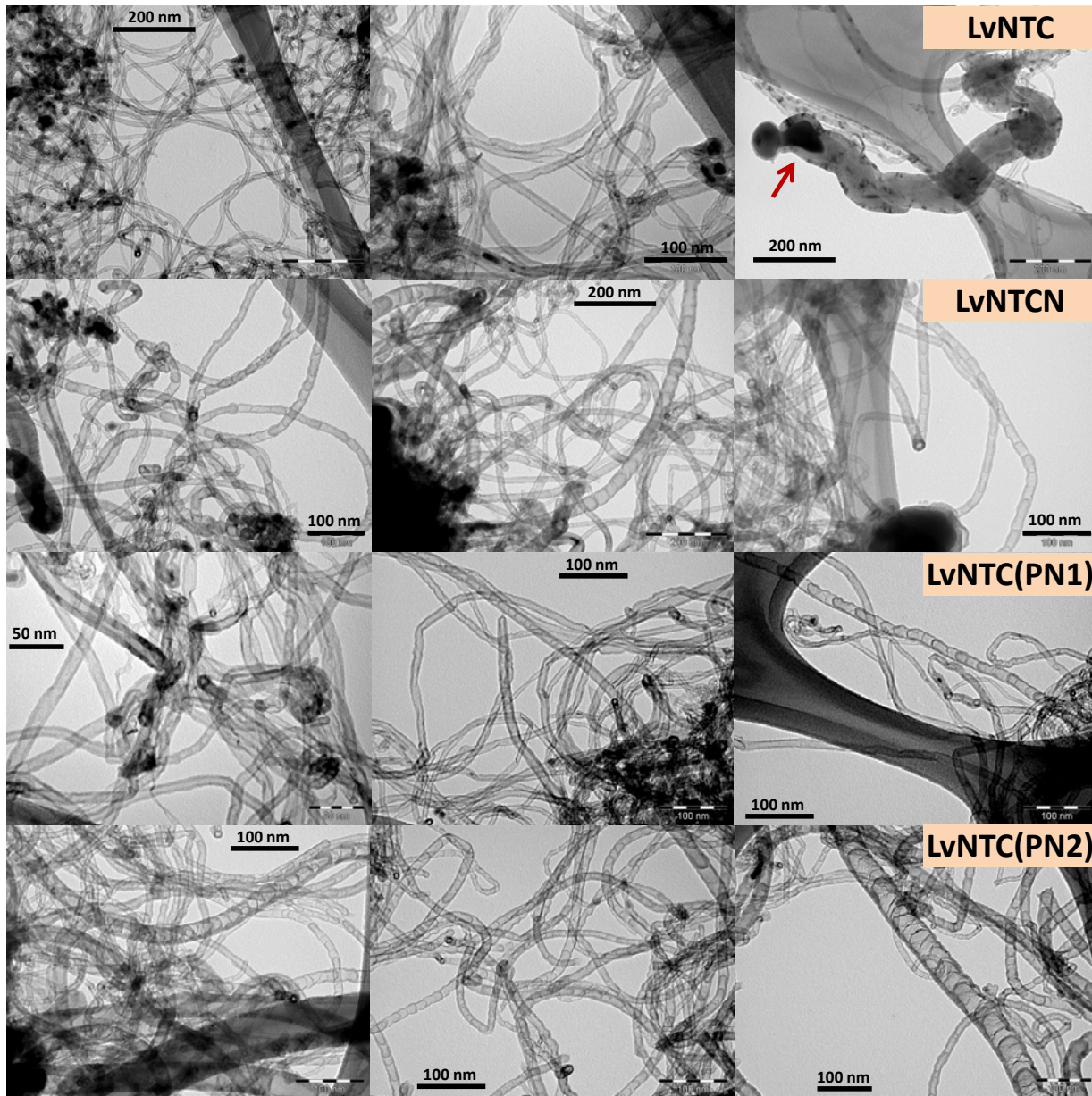


Figura 3-47. Imagens obtidas por MET dos compósitos LVNTC, LVNTCN, LVNTC(PN1) e LVNTC(PN2).

As imagens MET da **Figura 3-47** mostram os filamentos de carbono com mais detalhes. São imagens com maior aumento do que aquelas obtidas por MEV, que mostram que os filamentos possuem diâmetros de aproximadamente 10 nm, caracterizando nanotubos de carbono. Observa-se que os nanotubos formados no compósito LvNNTC possuem estruturas bem regulares e com poucos defeitos, ao passo que os nanotubos dopados com N são segmentados, formando estruturas semelhantes a bambus. Esses segmentos são tipicamente observados como defeitos inseridos na estrutura dos nanotubos de carbono pela introdução de N [43, 265, 269].

A **Figura 3-48** mostra um esquema dos tipos de nanotubos formados nos compósitos com lama vermelha.

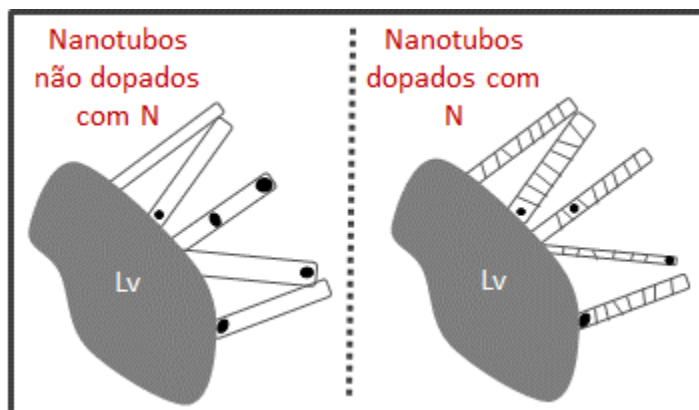


Figura 3-48. Esquema dos tipos de nanotubos formados nos compósitos com lama vermelha.

As imagens sugerem ainda que os nanotubos parcialmente dopados do compósito LvNTC(PN2) (CVD com acetonitrila/etileno) se assemelham mais aos nanotubos totalmente dopados do compósito LvNTCN (CVD com acetonitrila) que aqueles do material LvNTC(PN1) (CVD com etileno/acetonitrila). Esse resultado sugere que a dopagem parcial com N é mais eficiente quando a síntese dos nanotubos acontece inicialmente com a acetonitrila e depois com etileno. Resultados de EAA, DRX, TG e teor de nitrogênio discutidos anteriormente reforçam esta hipótese.

3.2.2.1. Microanálise EDS

Análises por microanálise EDS (Espectroscopia de energia dispersiva) foram realizadas para investigar a composição dos anfífilos de lama vermelha e nanotubos de carbono dopados. A **Figura 3.49** apresenta espectros EDS obtidos durante análise por microscopia eletrônica de varredura de duas regiões diferentes do compósito LvNTC(PN1).

O primeiro espectro da **Figura 3.49** é gerado de uma região representativa da amostra, por isso ele mostra a composição geral do compósito. Observa-se a presença de carbono, ferro, oxigênio e alumínio como principais componentes, além de sódio, silício, titânio e cálcio. Com exceção do carbono, que é depositado durante a síntese CVD do compósito, os demais componentes são característicos da matriz, lama vermelha.

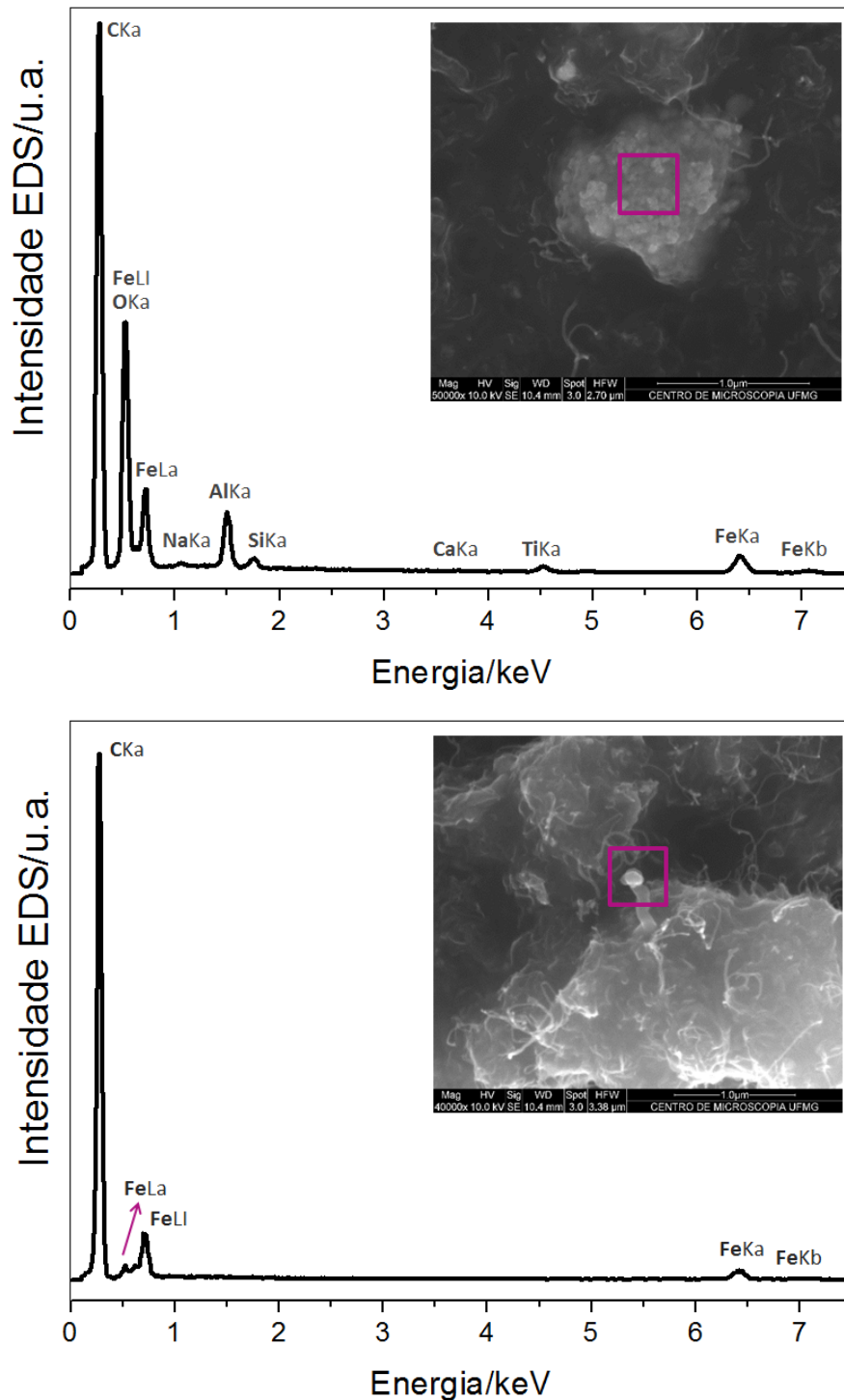


Figura 3.49 – Espectros EDS com imagens das regiões analisadas – LvNTC(PN1).

O segundo espectro da **Figura 3.49** se refere à região da partícula que se encontra na ponta do filamento de carbono, marcada na imagem MEV. Pelo espectro EDS sua composição é de apenas ferro e carbono, o que sugere que as nanopartículas metálicas visualizadas em imagens MEV sejam compostas por ferro e recobertas por carbono.

3.2.2.2. Área superficial específica e porosidade

Medidas de área superficial foram realizadas por adsorção/dessorção de N₂ pelo método BET para os compósitos produzidos com Lv e nanotubos de carbono. As isotermas de adsorção são mostradas na **Figura 3.50**.

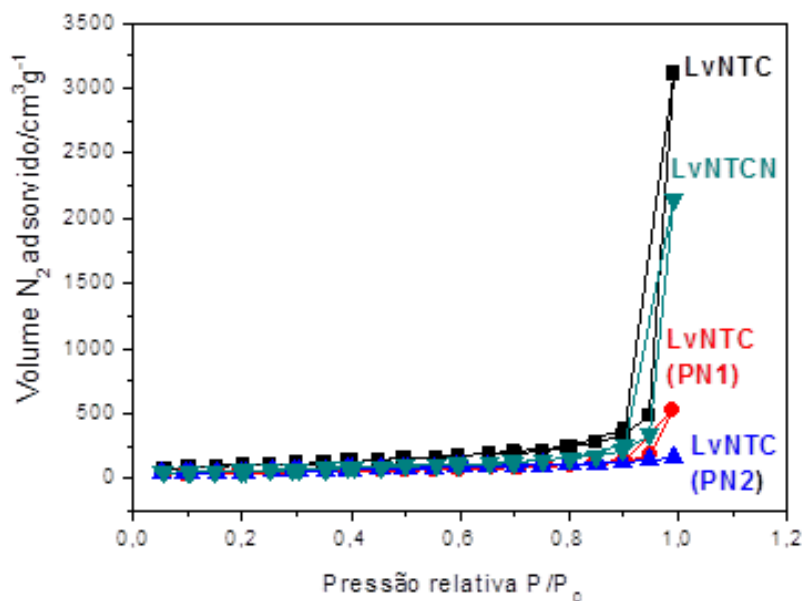


Figura 3.50 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas para os compósitos de Lv e nanotubos de carbono LvNTC, LvNTCN, LvNTC(PN1) e LvNTC(PN2).

As isotermas obtidas são típicas de materiais não porosos, uma vez que não há adsorção significativa de N₂ em pressões relativas menores que 0,9 [257]. Os valores de área superficial específica obtidos para a lama vermelha e para os compósitos preparados com nanotubos são mostrados na **Figura 3.51**. Observa-se que todos os compósitos exibem valores de área superficial BET muito maiores do que a lama vermelha pura, que possui área de 10 m² g⁻¹. O compósito produzido com nanotubos de carbono não dopados (LvNTC - CVD com etileno) se destaca em relação aos demais compósitos por apresentar valor de área superficial superior (363 m² g⁻¹). O compósito com nanotubos totalmente dopados com N (LvNTCN - CVD com acetonitrila) exibe o menor valor de área superficial, 156,4 m² g⁻¹, menor que a metade da área superficial específica de LvTNC. Os compósitos com nanotubos parcialmente dopados LvNTC(PN1) (CVD com etileno/acetonitrila) e LvNTC(PN2) (CVD com acetonitrila/etileno) possuem áreas superficiais intermediárias, sendo que o material produzido inicialmente com acetonitrila apresenta maior área, 188,6 e 219,5 m² g⁻¹, respectivamente.

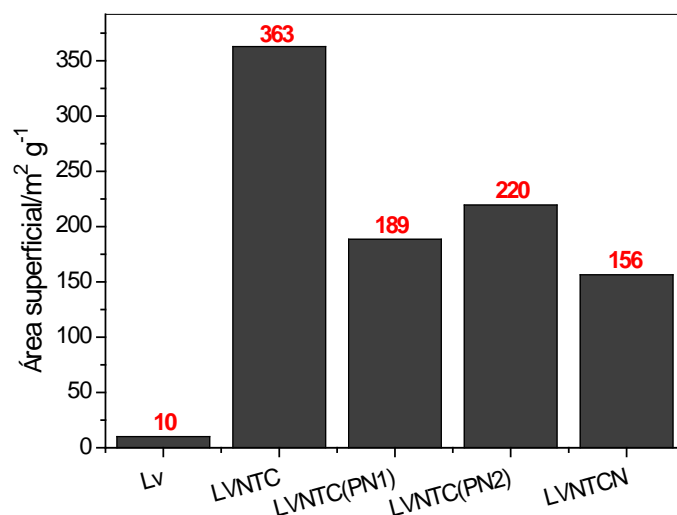


Figura 3.51 – Área superficial BET para Lv e compósitos com nanotubos de carbono.

3.3. Comparação entre as propriedades dos compósitos produzidos

Na Tabela 3.10 é apresentada uma comparação entre as propriedades dos compósitos estudadas e discutidas durante o Capítulo 3.

Tabela 3.10 – Comparação entre as propriedades dos compósitos produzidos neste trabalho.

	Compósitos de sílica	Compósitos de nanoalumina	Compósitos de Lv e carbono	Compósitos de Lv e NTCs dopados
Teor de ferro antes do CVD/%	1 - 10	1 - 10	32,7	32,7
Fases de ferro	Fe ₂ SiO ₄ , Fe-Si-C, γ-Fe(C), Fe _x Cy, Fe _x Mo _y , Fe ⁰	γ-Fe(C), Fe-Al, Fe _x Cy, Fe ⁰	Fe ₃ O ₄ , Fe(Al/Si)O, FeO, Fe ₃ C, Fe ⁰	Fe ₃ C, Fe(Al/Si)O
Magnetismo	Sim	Sim	Sim	Sim
Teor de C/%	3 – 16	2 – 20	7 - 42	65 - 90
Teor de N/%	0	0	0	2 - 9
Razão I_D/I_G por Raman	0,8 – 1,8	0,1 – 1,3	1,0 – 1,6	1,1 – 1,6
Área superficial BET/m² g⁻¹	177 - 287	39 - 129	36 - 79	156 - 363

Neste trabalho foram estudados quatro conjuntos de compósitos, sendo dois a partir de matrizes sintéticas inertes (sílica e nanoalumina) e outros dois a partir de um rejeito da indústria do alumínio, a lama vermelha. Ao todo foram estudados 24 compósitos diferentes dentro destes quatro conjuntos. Os compósitos são similares em vários aspectos, mas também apresentam suas particularidades. Algumas observações podem ser feitas em relação à comparação das propriedades dos compósitos apresentadas na **Tabela 3.10**.

- Sílica e nanoalumina foram impregnadas com sais de ferro em concentrações de 1 a 10%. A lama vermelha não foi impregnada por já conter mais de 30% de ferro em sua composição.

- Diferentes fases de ferro são determinadas na composição dos materiais produzidos. Nos compósitos de sílica e nanoalumina observam-se fases oriundas da interação do ferro impregnado com o suporte, como $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Fe-Si-C}$ e Fe-Al , respectivamente. Nos compósitos de lama vermelha, o silicato de ferro da matriz pura resiste à reação a altas temperaturas e pode ser encontrado em todos os materiais preparados. Além de fases relacionadas ao suporte, as fases predominantemente encontradas são os carbetos de ferro (Fe_xC_y), principais produtos da reação de ferro metálico com carbono a altas temperaturas e solução sólida de ferro e carbono (Fe(C)), uma fase intermediária da formação dos carbetos de ferro [92].

- Todos os compósitos sintetizados, de todas as séries, possuem propriedades magnéticas devido à presença de fases de ferro reduzidas, como Fe_3O_4 , Fe^0 ou Fe_3C . De maneira geral, quanto maior o teor de ferro, maior a magnetização dos compósitos.

- O teor de carbono nos compósitos de matrizes inertes é baixo, menor que 16 e 20% para compósitos de sílica e nanoalumina, respectivamente. Já para os compósitos de lama vermelha a porcentagem de carbono chega a 42% para os compósitos de CVD com etanol e 90% para os compósitos com nanotubos de carbono produzidos em leito fluidizado. Observa-se que o teor de carbono está diretamente relacionado ao teor de ferro, quanto maior a porcentagem de ferro, maior a porcentagem de carbono, pois o ferro catalisa a deposição de carbono por CVD. Portanto, a %C dos compósitos de lama é maior do que a %C dos compósitos de matrizes inertes, onde foram impregnadas quantidades de ferro bem menores do que a quantidade presente na Lv. Comparando-se os materiais de lama, o teor de carbono está relacionado ao método de preparação e à fonte de carbono utilizada (ver **Tabela 2.1**). Os primeiros compósitos são produzidos por CVD com etanol em leito fixo e fluxo

de 30 mL min. Os materiais novos são produzidos por CVD com etileno/acetonitrila em leito fluidizado e fluxo de 600 mL min. Com o fluxo maior, há conseqüentemente maior disponibilidade de carbono na síntese e sua deposição é mais homogênea pelo leito fluidizado.

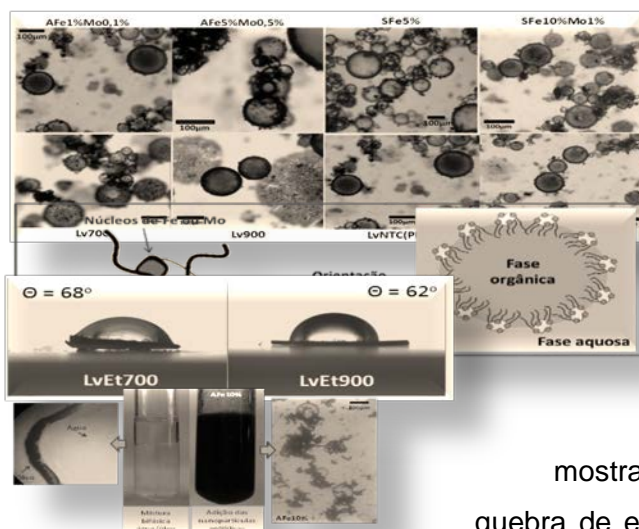
- O Nitrogênio não é um componente das matrizes inertes testadas. A lama vermelha apresenta teor de nitrogênio muito baixo (~2%). Os compósitos de lama vermelha contendo nanotubos apresentam teor de nitrogênio devido ao gás utilizado na síntese, acetonitrila. O objetivo de se utilizar esse gás é justamente dopar os nanotubos de carbono com átomos de N.

- A razão I_D/I_G determinadas para os compósitos por espectroscopia Raman indicam o nível de organização das estruturas carbônicas depositas na superfície dos suportes. Comparando-se os diferentes grupos de compósitos sintetizados, os resultados sugerem que a razão está relacionada à dispersão das partículas de Fe e ou Fe/Mo nas diferentes matrizes. As razões I_D/I_G determinadas para as duas séries de compósitos de lama vermelha foram muito semelhantes (1,0 a 1,6). A dispersão de valores foi maior para os compósitos de sílica, variando de 0,8 a 1,8. Já o grupo de compósitos de nanoalumina teve as menores razões I_D/I_G , 0,1 a 1,3. Nos compósitos com I_D/I_G igual a 0,1 pode-se dizer que houve formação predominante de estruturas de carbono sem defeitos.

- A área superficial determinada para os compósitos pelo método BET pode estar associada à área do suporte, efeitos de sinterização causados pela temperatura e formação de estruturas de carbono porosas na superfície durante a reação CVD. A área dos compósitos de sílica é maior que dos compósitos de nanoalumina, que por sua vez é maior que dos compósitos de lama vermelha com etanol, essencialmente por efeito do suporte. A sílica pura apresenta área de $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a alumina de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e a lama vermelha de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A área dos compósitos de lama só não é menor devido à formação de grandes quantidades de filamentos de carbono nestes materiais. Por este mesmo motivo, os compósitos de lama vermelha com nanotubos de carbono apresentam área superficial muito mais elevada.

RESULTADOS

4. Aplicações dos compósitos produzidos



Os compósitos preparados foram aplicados na formação e quebra de emulsões e ainda na catálise de reações de oxidação bifásicas, devido às suas propriedades anfífilas e magnéticas. Os resultados mostram que, em geral, todos os compósitos preparados se mostraram eficientes na formação e na quebra de emulsões. Além disso, os materiais se mostraram muito promissores na catálise de oxidações bifásicas com H_2O_2 , especialmente de compostos sulfurados característicos do petróleo. Os compósitos atuam de duas formas: (i) intensificando a interface entre a fase orgânica contaminada e o oxidante aquoso e (ii) catalisando a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila, oxidantes muito ativos. A aplicação dos compósitos em sistemas bifásicos gerou as seguintes publicações:

- Artigo publicado: “Magnetic amphiphilic composites based on carbon nanotubes and nanofibers grown on an Inorganic Matrix: effect on water-oil interfaces” – Journal of the Brazilian Chemical Society 21 (2010) 2184-2188.

- Artigo publicado: “Biphasic oxidation promoted by magnetic amphiphilic nanocomposites undergoing a reversible emulsion process” - Journal of Materials Chemistry A 1 (2013) 10203 – 10208.

- Artigo publicado: “Biphasic oxidation reactions promoted by amphiphilic catalysts based on red mud residue” - Applied Catalysis B: Environmental 144 (2014) 144 – 151.

Os materiais preparados com Lv e nanotubos de carbono dopados com N foram aplicados também na adsorção dos contaminantes emergentes etinilestradiol e bisfenol A. A partir dessa nova aplicação, um novo artigo se encontra em preparação:

- “Adsorption of emerging contaminants in water by nitrogen-doped carbon nanotubes grown on the surface of red mud residue” - (2014).

4.1. Promoção de interface em sistemas bifásicos

Os materiais anfífilos produzidos a partir da sílica, nanoalumina e lama vermelha foram utilizados como emulsificantes e desemulsificantes sólidos em testes de formação e quebra de emulsões, respectivamente, para avaliação de seus efeitos na intensificação da interface de sistemas bifásicos.

A medida do ângulo de contato entre os diferentes materiais e uma gota de água pode fornecer informações sobre a interação entre o material e fase polar. Quanto maior o ângulo de contato com uma gota de água, menor a interação do material e, conseqüente, maior seu caráter hidrofóbico. A imagem da **Figura 4-1** foi obtida em goniômetro para o material SFe10%Mo1%.

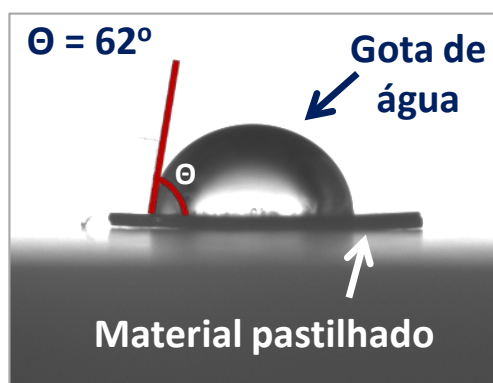


Figura 4-1 – Imagens de ângulo de contato entre SFe10%Mo1% e uma gota de água.

A hidrofobicidade dos compósitos pode ser controlada pelo teor de carbono, que influencia na interação do compósito com a fase orgânica. Por exemplo, pode-se observar na **Figura 4-2** que o aumento no ângulo de contato pode ser diretamente relacionado ao teor de carbono dos compósitos de sílica.

A sílica pura é muito hidrofílica e por isso possui ângulo de contato com água de aproximadamente 0°. A matriz somente impregnada com sais de Fe e Mo, antes de passar por CVD com metano, também é completamente hidrofílica (ângulo de contato próximo a 0°). Por outro lado, os compósitos preparados por reação CVD de sílica, Fe/Mo e metano, apresentam ângulos de contato maiores, i.e. 20° para SFe1%, 18 para SFe1%Mo0,1%, 43 para SFe5%, 53 para SFe5%Mo0.5%, 68 para SFe10% e 62 para SFe10%Mo1%. Esse aumento no caráter hidrofóbico pode estar relacionado com os depósitos de carbono na superfície dos compósitos, especialmente na forma de nanotubos e nanofibras.

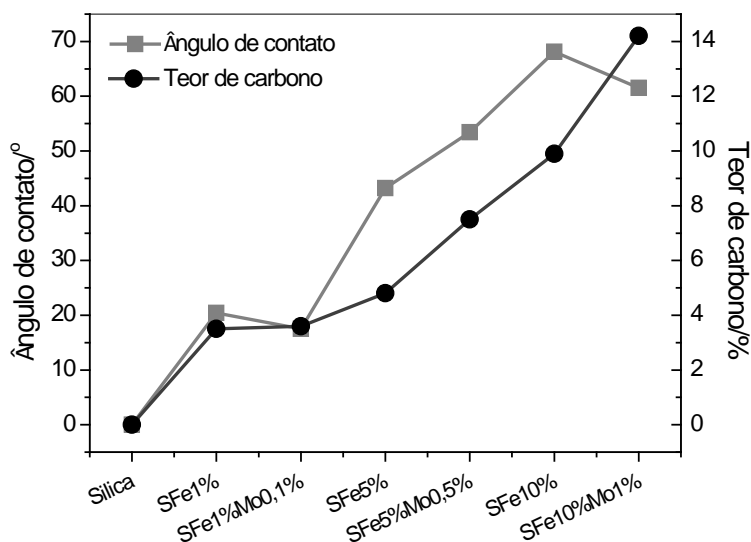


Figura 4-2 – Medidas de ângulo de contato e teor de carbono determinados para os compósitos anfílicos de sílica.

De acordo com a literatura, o padrão no qual emulsificantes se adsorvem na interface de sistemas bifásicos é bem definido, devido à afinidade das diferentes partes do material pelas fases aquosa e oleosa. Assim, as extremidades hidrofílicas devem se alinhar à fase aquosa, enquanto as lipofílicas se alinham à fase oleosa, formando uma película orientada e estabilizada [270]. Desta maneira, espera-se que, enquanto estão adsorvidos na superfície das gotículas dispersas na emulsão, os materiais se orientem preferencialmente de acordo com a afinidade de cada parte. Ou seja, filamentos de carbono em maior contato com a fase orgânica e a matriz em contato preferencial com a fase aquosa. Na **Figura 4-3** há um esquema da estrutura proposta para os materiais anfílicos a partir de imagens obtidas por MEV e MET e uma proposta de orientação para os compósitos em emulsões.

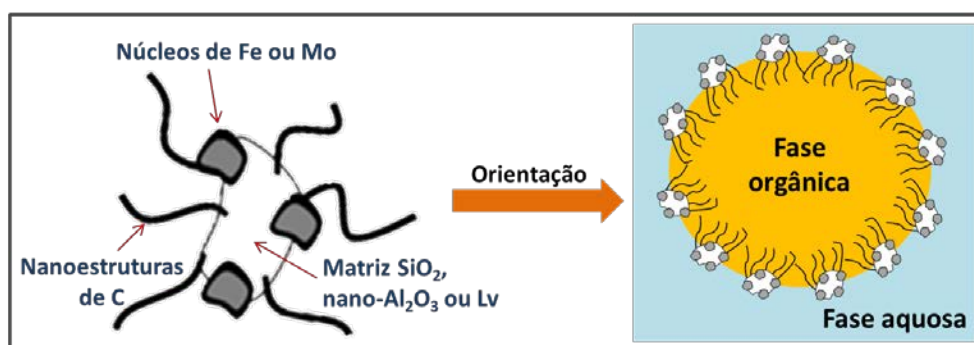


Figura 4-3 – Esquema de estrutura para os materiais anfílicos e sua orientação em emulsões do tipo o/a.

Neste trabalho, os materiais anfífilos foram empregados na formação de emulsões que simulam ou se aproximam de emulsões reais de petróleo-água com o interesse em reações bifásicas, especialmente naquelas de remoção de contaminantes sulfurados e nitrogenados do petróleo. Também foram testados como desemulsificantes na quebra de emulsões reais, exibindo potencial para serem aplicados na separação da água que é extraída de muitas reservas emulsionada com o petróleo e, principalmente, na quebra de emulsões após as reações bifásicas.

4.2. Formação de emulsões

A **Figura 4-4** ilustra simplificada a metodologia utilizada nos experimentos de formação de emulsões com os materiais anfífilos magnéticos.

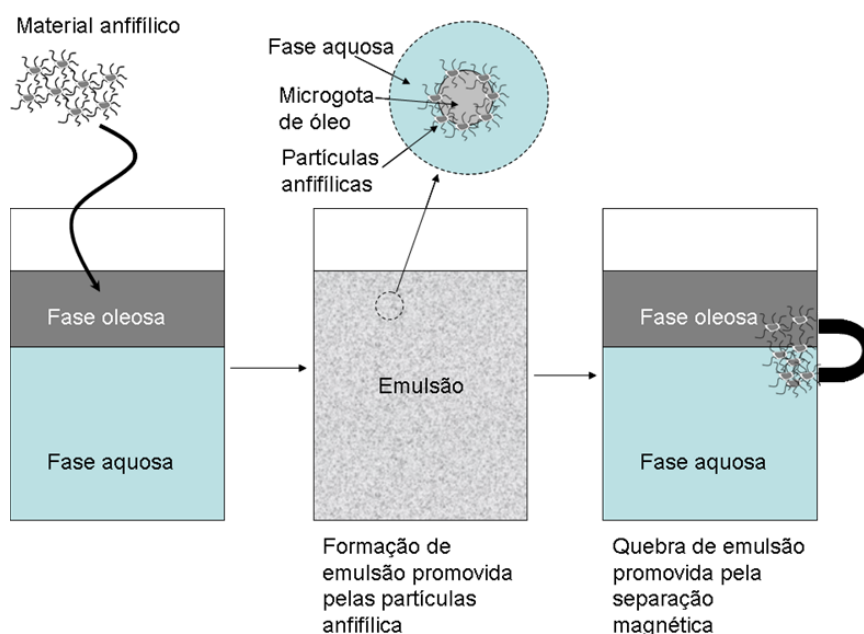


Figura 4-4 – Metodologia simplificada para estudos de formação de emulsões.

Com o objetivo de testar a capacidade dos materiais anfífilos em formar emulsões, foram utilizadas inicialmente misturas de óleo de soja ou decalina em água. As misturas bifásicas de óleo de soja/água e decalina/água foram agitadas em banho de ultrassom por 1 min. Sem a presença dos materiais anfífilos, as misturas são naturalmente heterogêneas, ou seja, as fases permanecem separadas mesmo após agitação (**Figura 4-5(a)**). Entretanto, na presença dos materiais anfífilos magnéticos, emulsões estáveis de óleo de soja/água e decalina/água são formadas (**Figura 4-5(b)**).

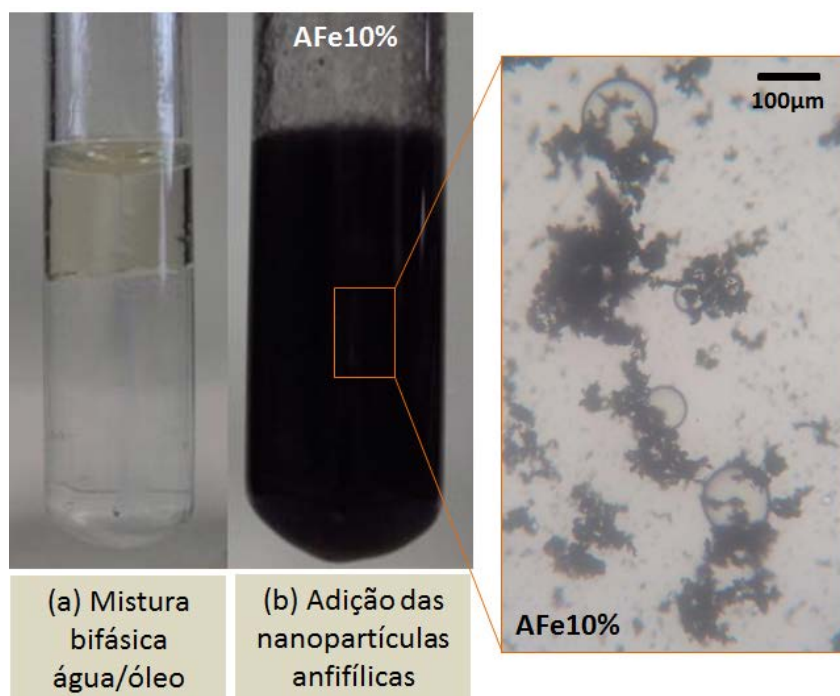


Figura 4-5 - Imagens de mistura bifásica de óleo de soja/água e emulsão formada com o compósito AFe10%.

A estabilidade das emulsões formadas varia de acordo com anfifilicidade do material utilizado, de sua proporção no sistema e da agitação a que é submetido. Os materiais favorecem a formação e a estabilização de gotículas de óleo na fase aquosa, porque se adsorvem na interface água/óleo, evitando a coalescência das gotas. A **Figura 4-6** mostra uma comparação entre uma imagem real, obtida por microscopia óptica de emulsão óleo de soja/água estabilizada pelos compósitos anfílicos e uma figura esquemática que mostra a barreira mecânica promovida por emulsificantes sólidos.

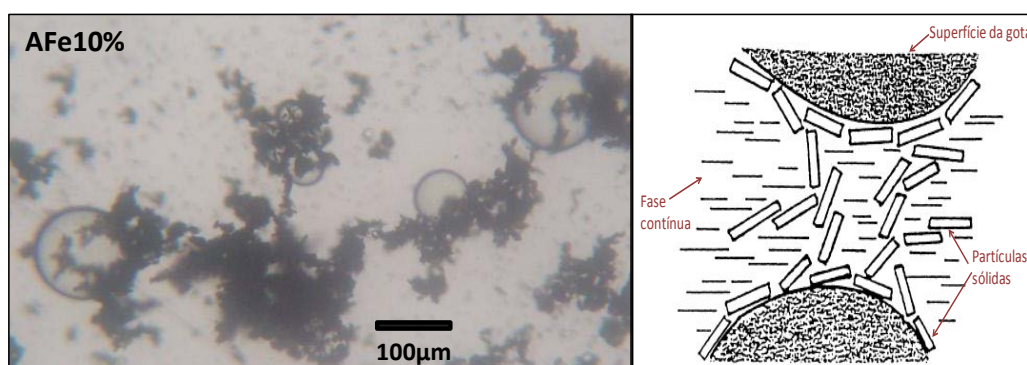


Figura 4-6 – Barreira mecânica de estabilização de emulsões: (a) imagem microscópica real e (b) figura esquemática.

Imagens obtidas por microscopia óptica comprovam a formação de emulsões com todos os compósitos produzidos atuando como emulsificantes sólidos (compósitos obtidos a partir de matriz alumina, sílica e lama vermelha), tanto com óleo de soja (Figura 4-7) quanto com decalina (Figura 4-8).

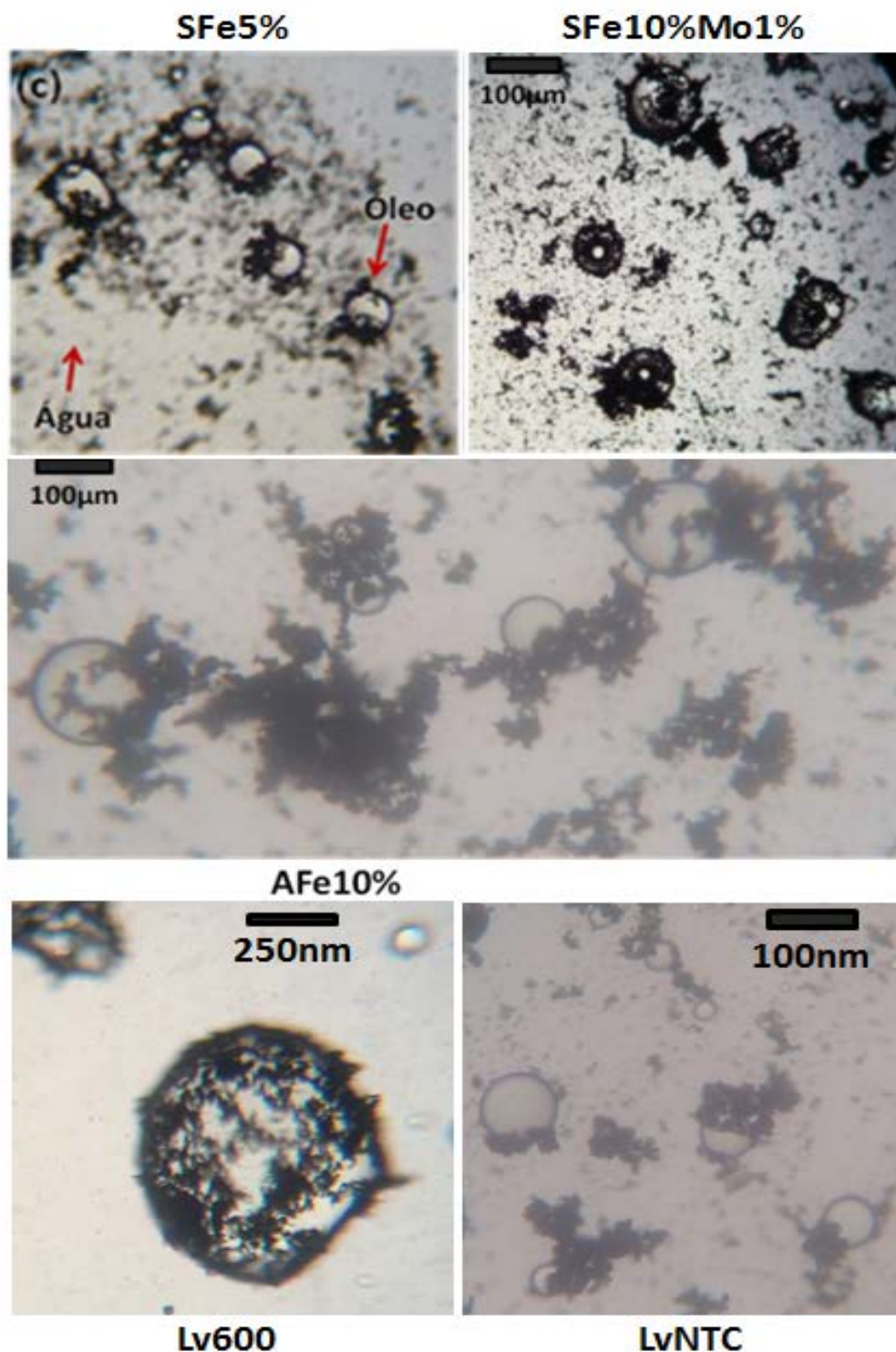


Figura 4-7 - Imagens microscópicas de emulsões de óleo de soja em água estabilizadas pelos diferentes compósitos anfílicos.

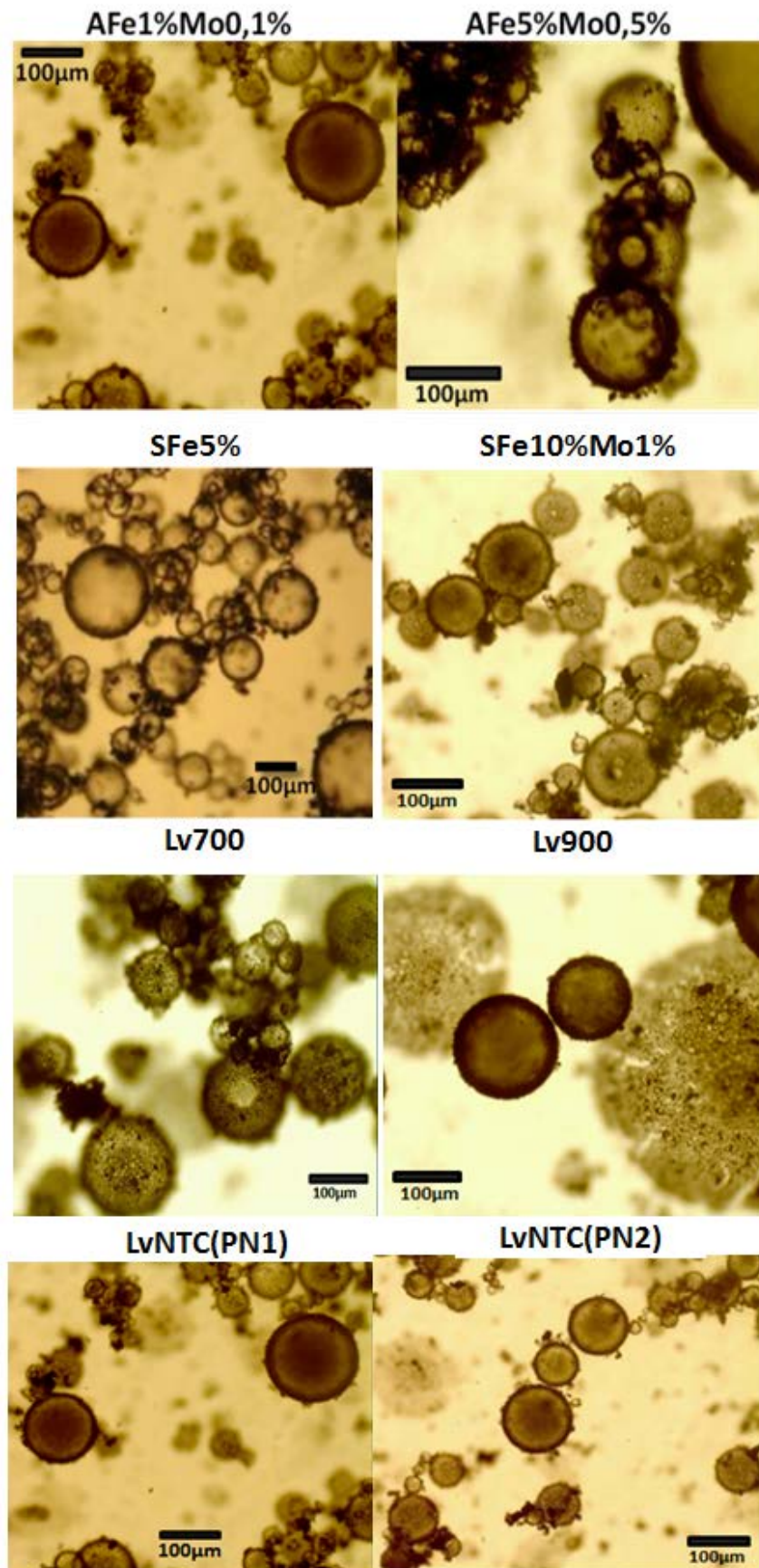


Figura 4-8 - Imagens microscópicas de emulsões de decalina em água estabilizadas pelos diferentes compósitos anfílicos.

Testes com o corante lipofílico Sudan-IV (vermelho) ou com o corante hidrofílico azul de metileno, mostraram que as emulsões formadas são todas do tipo O/A, ou seja, gotículas da fase orgânica se encontram dispersas na fase aquosa. A distribuição por tamanho de gotículas, tanto em emulsões de óleo de soja quanto de emulsões de decalina em água, mostrou baixa dispersão de tamanho, com mais de 60% das gotículas na faixa que compreende diâmetros entre 0 e 20 μm , o que caracteriza macro-emulsões. Segundo Villalobos [271], macro-emulsões são definidas como sistemas heterogêneos, consistindo de pelo menos um líquido imiscível disperso em outro em forma de gotas, em geral, com diâmetros maiores que 0,1 μm . Esses sistemas possuem estabilidade mínima, podendo melhorar com a adição de agentes ativos de superfície, como sólidos finamente divididos. As micro-emulsões seriam emulsões transparentes ou translúcidas, com gotas menores que a longitude de onda da luz visível, por exemplo entre 0,001 e 0,01 μm .

Depois de formar emulsões estáveis, a simples aproximação de um ímã atrai as partículas dos compósitos anfífilicos magnéticos, levando à coalescência das gotículas de fase dispersa e à separação das fases óleo e água com todos os materiais testados. A **Figura 4-9** abaixo mostra imagens que exemplificam a formação e a quebra de uma emulsão de decalina/água com o material anfífilico SFe10%.

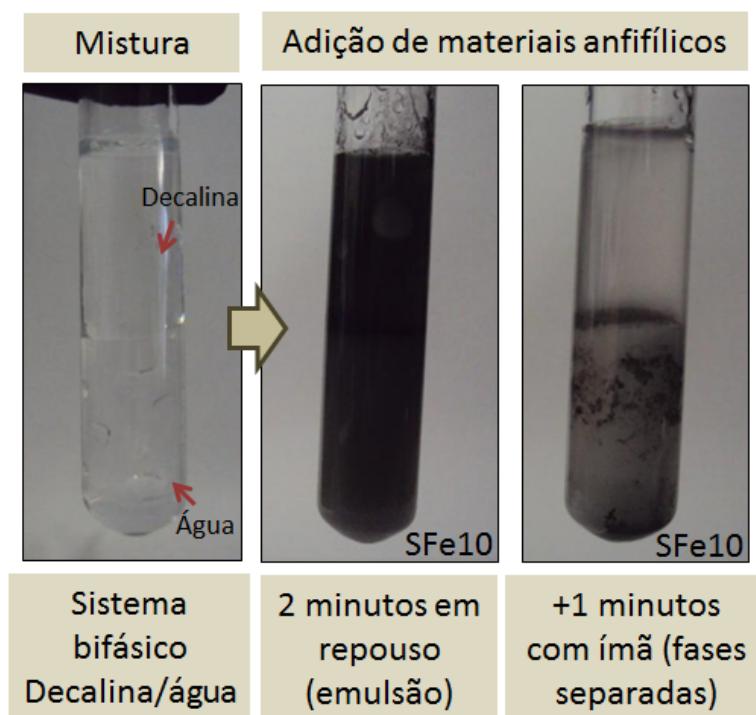


Figura 4-9 – Imagens de formação e quebra de emulsão de decalina e água com o compósito SFe10%.

Estudos de reutilização dos materiais foram realizados. Os materiais foram usados e reutilizados com eficiência em testes de formação de emulsões de óleo de soja ou decalina em água. Não foi observada diferença significativa no tipo de emulsão formada ou na distribuição do tamanho de gotículas da fase dispersa.

A interação de todos os compósitos produzidos com sistemas bifásicos do tipo cicloexano/água foi investigada. Nas reações de oxidação bifásicas estudadas, o cicloexano foi utilizado como solvente do substrato orgânico e a água como solvente do reagente oxidante. Os compósitos anfífilos produzidos com sílica ou nanoalumina mostraram comportamento muito semelhantes nesses sistemas, com formação de emulsões entre as duas fases imiscíveis. A **Figura 4-10(a)** mostra uma imagem macroscópica do aspecto da mistura água/cicloexano logo após a adição dos materiais anfífilos, que se localizam na interface. As imagens seguintes da **Figura 4-10(b,c)** foram obtidas por microscopia óptica de emulsões formadas entre cicloexano e água com os materiais AFe5% e SFe5%, respectivamente.

Observa-se na **Figura 4-10(a)** que os materiais anfífilos se localizam exatamente na interface entre as fases aquosa e orgânica, imediatamente após sua adição ao sistema bifásico. Após agitação em banho de ultrassom são formadas emulsões estáveis, em que gotículas de cicloexano se dispersam em água (fase contínua). Nas imagens microscópicas (**Figura 4-10(b,c)**) é possível observar que os materiais anfífilos se localizam preferencialmente na interface das gotas, impedindo que estas coalesçam.

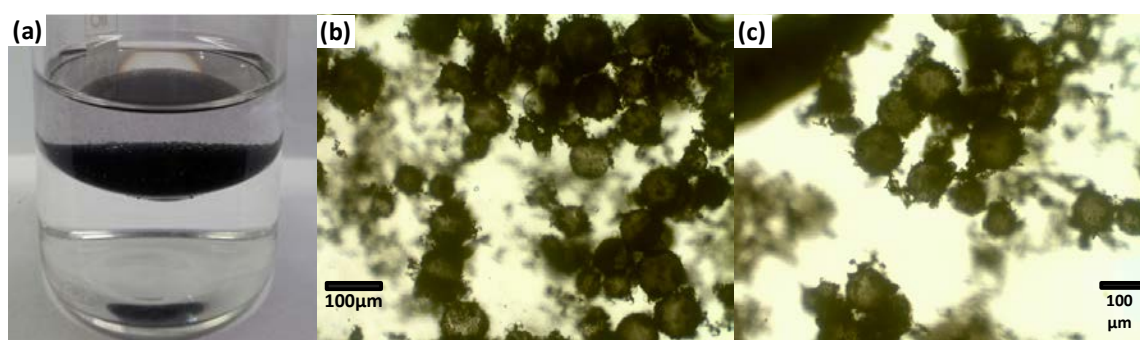


Figura 4-10 – (a) Mistura água/cicloexano antes da agitação e (b,c) imagens microscópicas de emulsões formadas com os materiais AFe5% e SFe5%, respectivamente.

Os compósitos anfífilos de lama vermelha com nanotubos de carbono dopados com N mostraram um comportamento um pouco diferente daqueles preparados com sílica ou nanoalumina. Da mesma forma, ao serem adicionados ao sistema bifásico, esses compósitos se localizam preferencialmente na interface **Figura**

4-11(a). Porém, após agitação, não se observa a formação de uma única fase emulsionada, como mostrado anteriormente para o compósito AFe10% na **Figura 4-5** e SFe10% na **Figura 4-9**. As imagens da **Figura 4-11(b)** sugerem que o compósito LvNTC interage muito pouco com a fase aquosa após agitação, permanecendo predominantemente na interface, ou seja, esse compósito possui baixa polaridade. Com o aumento do teor de nitrogênio, os compósitos parecem interagir melhor com a fase aquosa, provavelmente por se tornarem mais hidrofílicos. Observa-se que o compósito LvNTCN, que possui maior teor de N (9%), se dispersa totalmente na fase aquosa após agitação do sistema. Essa observação está totalmente de acordo com a literatura, que mostra que a dopagem de nanotubos de carbono com nitrogênio aumenta sua polaridade e molhabilidade [216, 259].

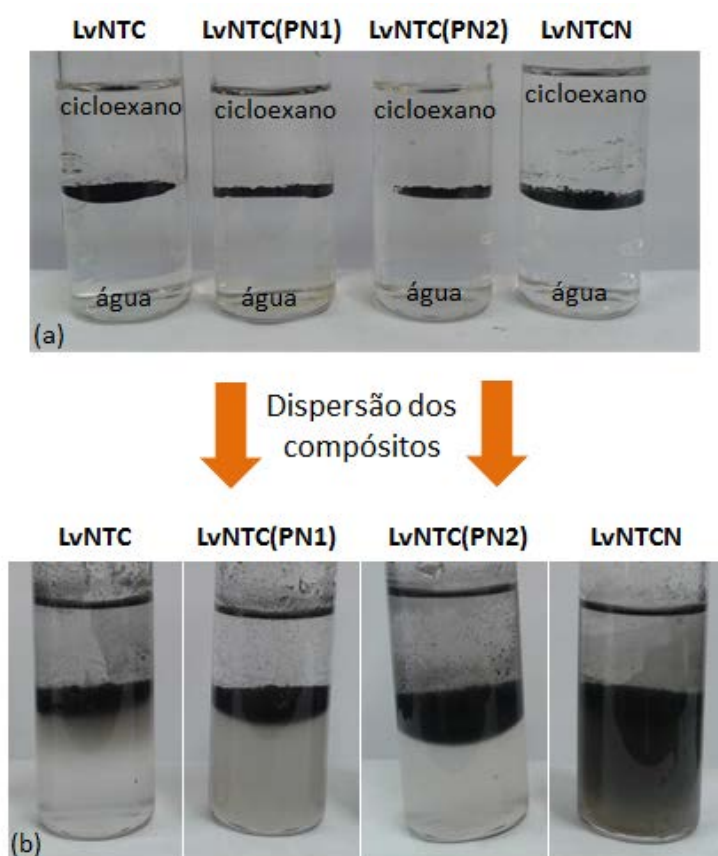


Figura 4-11 – Interação dos compósitos de Lv e nanotubos de carbono com sistema cicloexano/água.

Espectros Raman foram obtidos de materiais localizados na interface de gotículas de óleo em emulsão com água. A **Figura 4-12(a)** apresenta uma imagem microscópica da gota de óleo em emulsão escolhida para análise, na **Figura 4-12(b)** é mostrada uma ampliação das regiões na superfície da gota que foram analisadas e a **Figura 4-12(c)** mostra os espectros Raman obtidos em cada uma destas regiões.

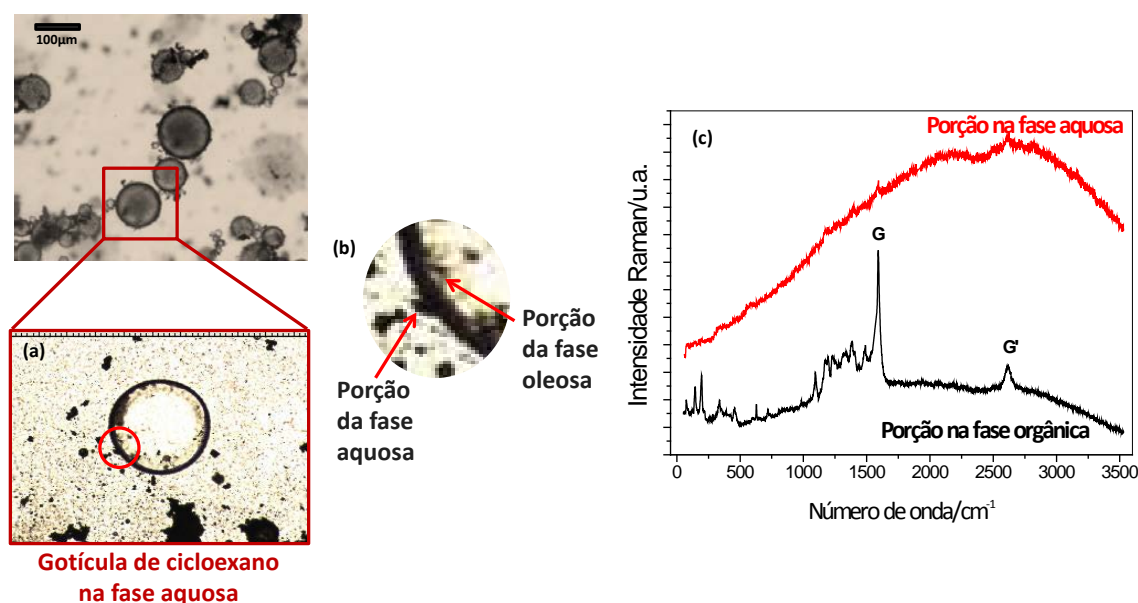


Figura 4-12 - Orientação dos compósitos anfílicos em emulsões óleo/água, obtida por espectroscopia Raman.

Observa-se na **Figura 4-12** que o espectro Raman obtido da parte do material anfílico localizada dentro da gota de óleo sugere a formação de estruturas de carbono como NTC, principalmente por apresentar bandas G e G' intensas em torno de 1580 e 2600 cm^{-1} , respectivamente. Ao passo que o espectro obtido para a parte do material em fase aquosa não mostra nenhum tipo de organização de material carbonáceo, sugerindo a mesma orientação dos materiais mostrada no esquema da **Figura 4-3**. Porém estes resultados ainda são preliminares e uma análise mais detalhada precisa ser realizada para avaliar efeitos de interferência dos solventes utilizados nas análises por espectroscopia Raman.

4.3. Quebra de emulsões

As emulsões formadas pelos materiais anfílicos apresentadas no item anterior podem ser quebradas pela simples separação magnética dos materiais (**Figura 4-13**).

Os compósitos anfílicos também podem ser usados para quebrar emulsões originalmente estáveis (formadas sem adição dos compósitos), como por exemplo, emulsões de biodiesel/água, formadas durante o processo de produção do biodiesel, ou emulsões de petróleo/água, que podem ser formadas durante a extração de petróleo (petróleo bruto). A **Figura 4-14** ilustra os processos envolvidos na quebra de emulsões.

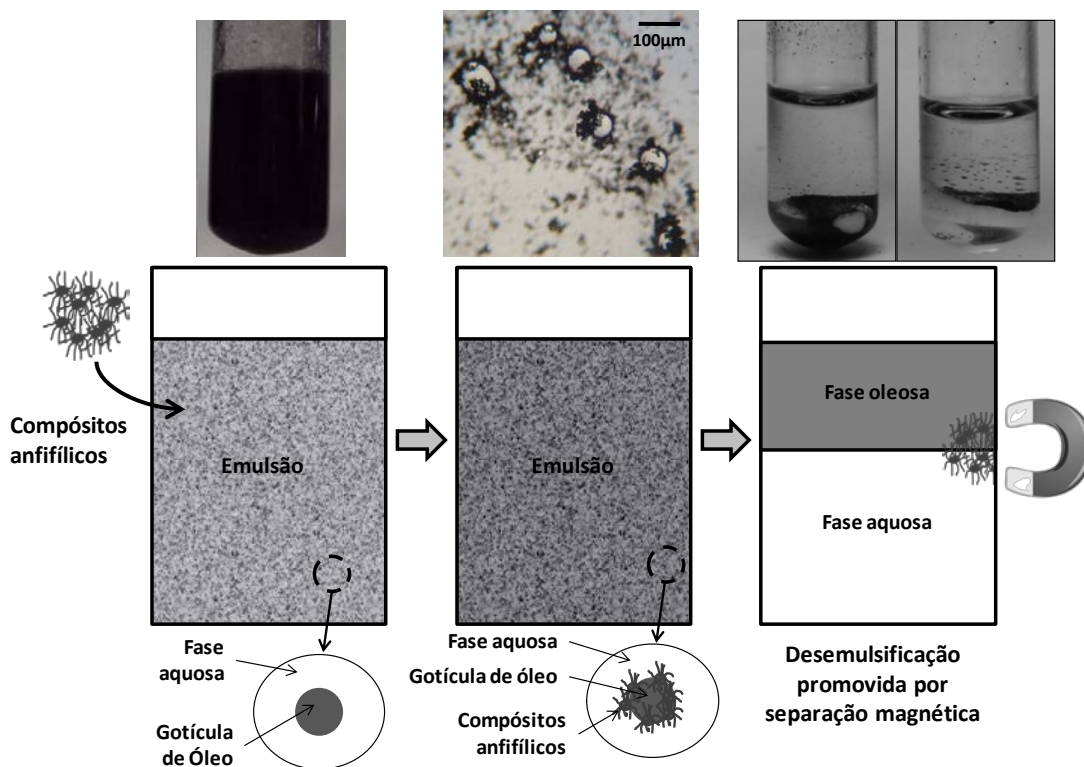


Figura 4-13 – Esquema de quebra de emulsão promovida pelos materiais anfífilicos.

A emulsão preparada com biodiesel e água destilada (30%v/v) se apresenta muito estável (Figura 4-14) e sua estabilidade não é alterada pela adição de alumina nanoparticulada, sílica pura ou lama vermelha.



Figura 4-14 – Imagens do processo de quebra de emulsão natural de biodiesel promovida pelos materiais anfífilicos magnéticos.

O processo de desemulsificação foi acompanhado ao longo do tempo. Após adição de cada um dos materiais à emulsão, os sistemas foram acompanhados por 30 minutos em repouso, 10 minutos sob a ação de um campo magnético e mais 30 minutos após o teste. Em repouso, os materiais não desestabilizaram a emulsão. A **Figura 4-15** mostra imagens do processo de quebra de emulsões biodiesel/água promovido por diferentes materiais anfífilos.

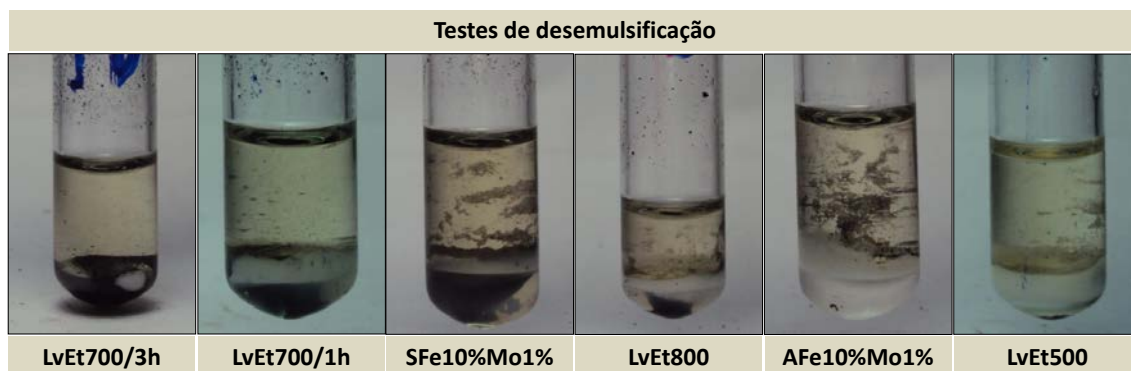


Figura 4-15 - Imagens de sistemas biodiesel/água após adição, dispersão e remoção magnética dos compósitos anfífilos (1000 mg L^{-1}).

Os materiais anfífilos se dispersam facilmente pelas emulsões, devido ao pequeno tamanho de suas partículas e à sua boa interação com as duas fases. Em presença de um ímã, estes materiais são fortemente atraídos e se sedimentam rapidamente. Como as partículas se localizam preferencialmente na interface das gotas, quando estas são movidas, a barreira mecânica da interface é rompida. Desta forma, ocorre a coalescência das gotas e, conseqüentemente, a separação das fases óleo e água. Ao longo do tempo, as fases separadas se tornam ainda mais límpidas, como é possível comparar nas imagens da **Figura 4-14**.

Os materiais foram testados em vários ciclos de reutilização e permaneceram eficientes no processo de desemulsificação. Os compósitos foram recuperados por simples separação magnética e imediatamente usados em testes com novas emulsões. A reutilização dos materiais foi testada três vezes. Os resultados mostram que os compósitos anfífilos magnéticos são capazes de quebrar emulsões com eficiência em todos os ciclos de reutilização.

4.4. Reações de oxidação bifásicas

Inicialmente foram apresentados resultados relacionados à atuação dos materiais anfífilos na formação e quebra de emulsões devido à sua capacidade de interagir com fases polares e apolares simultaneamente. Assim, os materiais

apresentam uma localização estratégica quando estão presentes em sistemas bifásicos, permanecendo na interface entre as duas fases imiscíveis. Quando o sistema é agitado, os materiais atuam na formação de uma emulsão, se localizando na superfície das gotas dispersas na fase contínua, aumentando a interface entre as duas fases. Com o aumento da interface, reações que acontecem na presença de duas fases imiscíveis (reações bifásicas) são favorecidas. Um exemplo importante de reação que acontece na interface de sistemas bifásicos é a oxidação de compostos orgânicos com peróxido de hidrogênio, um oxidante extremamente hidrofílico. A proposta de mecanismo para oxidação catalítica bifásica promovida pelos materiais anfífilos produzidos está esquematizada na **Figura 4-16**.

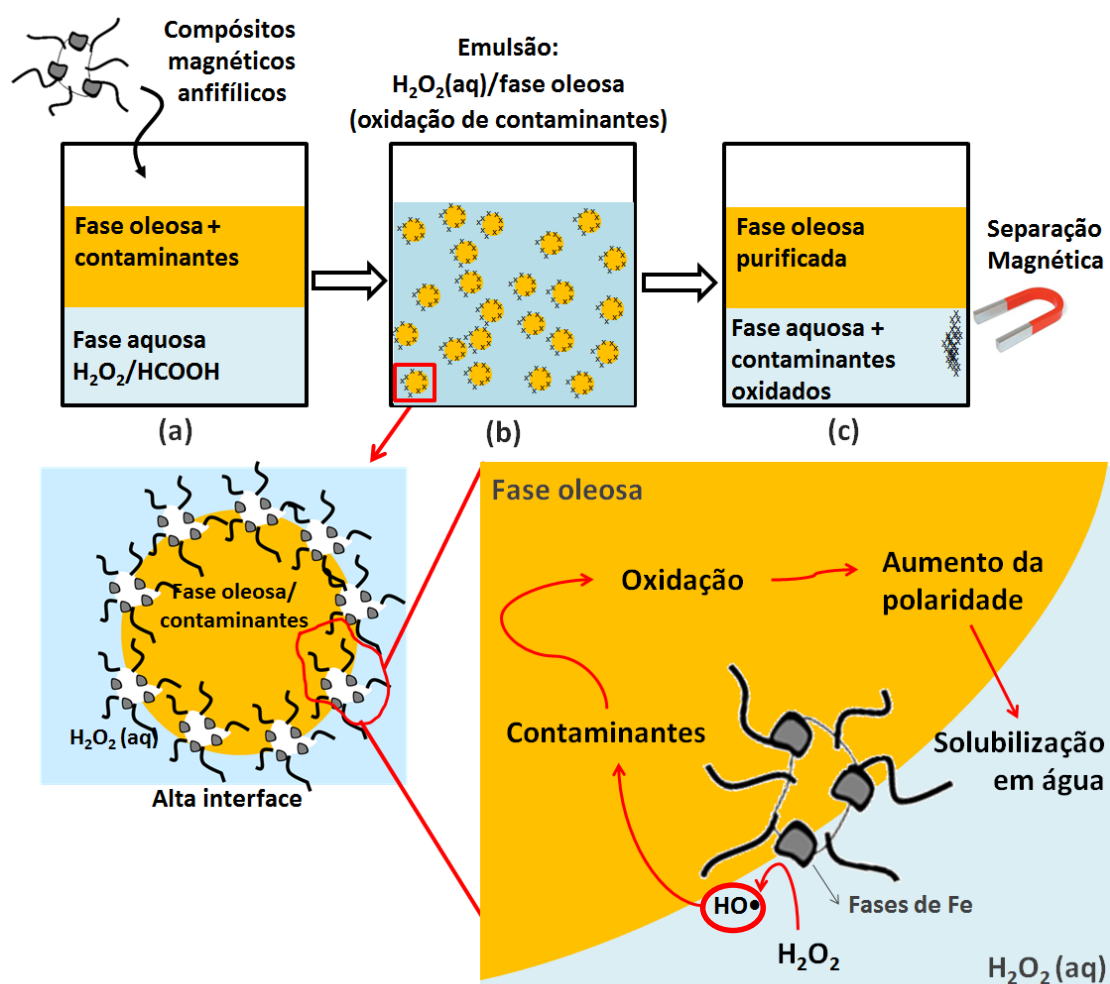
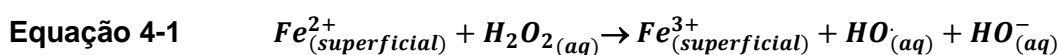


Figura 4-16 – Proposta de mecanismo de atuação dos materiais anfífilos na oxidação bifásica de contaminantes orgânicos.

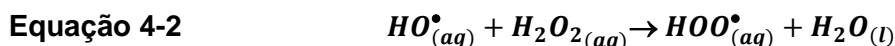
Os materiais anfífilos magnéticos desempenham um duplo papel na reação de oxidação. Primeiramente atuam como emulsificantes sólidos, promovendo a dispersão de uma fase em outra, com a formação de uma emulsão estável óleo/água

e conseqüentemente uma maior interface entre as fases (**Figura 4-16**). A segunda função dos materiais é catalisar a reação de oxidação do contaminante, utilizando solução de peróxido de hidrogênio. Nessa etapa, o peróxido de hidrogênio é ativado na superfície do catalisador rico em ferro, gerando radicais hidroxilas, oxidantes extremamente fortes, capazes de oxidar uma ampla gama de contaminantes orgânicos em um processo do tipo Fenton heterogêneo. A grande vantagem destes materiais é que o radical oxidante é gerado *in situ*, na superfície da gotícula de fase orgânica, o que favorece sua reação com os contaminantes.

Apesar da decomposição do H_2O_2 ocorrer por um mecanismo complexo de várias etapas, um caminho de reação muito simplificado pode ser considerado [169]. Neste mecanismo, a decomposição é iniciada pela redução de H_2O_2 por fases de ferro reduzidas presentes na superfície do catalisador sólido, como $Fe^{2+}_{(superficial)}$ (**Equação 4-1**):



O radical hidroxila (HO^{\bullet}) pode atacar uma molécula orgânica em um processo de oxidação ou reagir com outra molécula de H_2O_2 para gerar o radical hidroperóxido, que também pode atuar como oxidante (**Equação 4-2**):



Finalmente, o radical hidroperóxido pode também transferir um elétron para a espécie Fe^{3+} para produzir oxigênio molecular, reduzindo as espécies de ferro (**Equação 4-3**):



Finalmente, os radicais gerados são capazes de oxidar o contaminante presente no sistema (detalhe expandido da **Figura 4-16**). Pode-se observar na proposta de mecanismo representada na **Figura 4-16** que os produtos da oxidação, conseqüentemente mais polares que seus precursores, são solubilizados e extraídos pela fase aquosa. Portanto, a fase aquosa é de extrema importância, porque: (i) fornece o reagente oxidante (H_2O_2) e (ii) favorece a retirada do contaminante pela extração dos produtos. A limitação deste processo é a baixa interface entre as fases

reagentes e sua intensificação pode ser atribuída aos materiais anfífilos magnéticos produzidos neste trabalho.

Os materiais anfífilos magnéticos ainda exercem um papel determinante ao final da reação, pois são responsáveis por promover a separação das fases quando são retirados do meio reacional por meio de atração magnética. Depois do processo de oxidação, os materiais podem ser atraídos por um campo magnético externo e assim, promover a quebra da emulsão. Além disso, os materiais podem ser removidos do sistema reacional facilmente, possibilitando seu reuso em reações subsequentes.

4.4.1. Reações de oxidação bifásicas promovidas pelos compósitos de sílica

Os materiais anfífilos produzidos a partir de matriz sílica que foram descritos no **Capítulo 3** deste trabalho foram testados na intensificação de reações de oxidação de contaminantes típicos do petróleo e combustíveis, dibenzotiofeno (DBT) e quinolina (QN). A **Figura 4-17** mostra imagens reais da atuação dos compósitos anfífilos de sílica nos sistemas de oxidação bifásica.

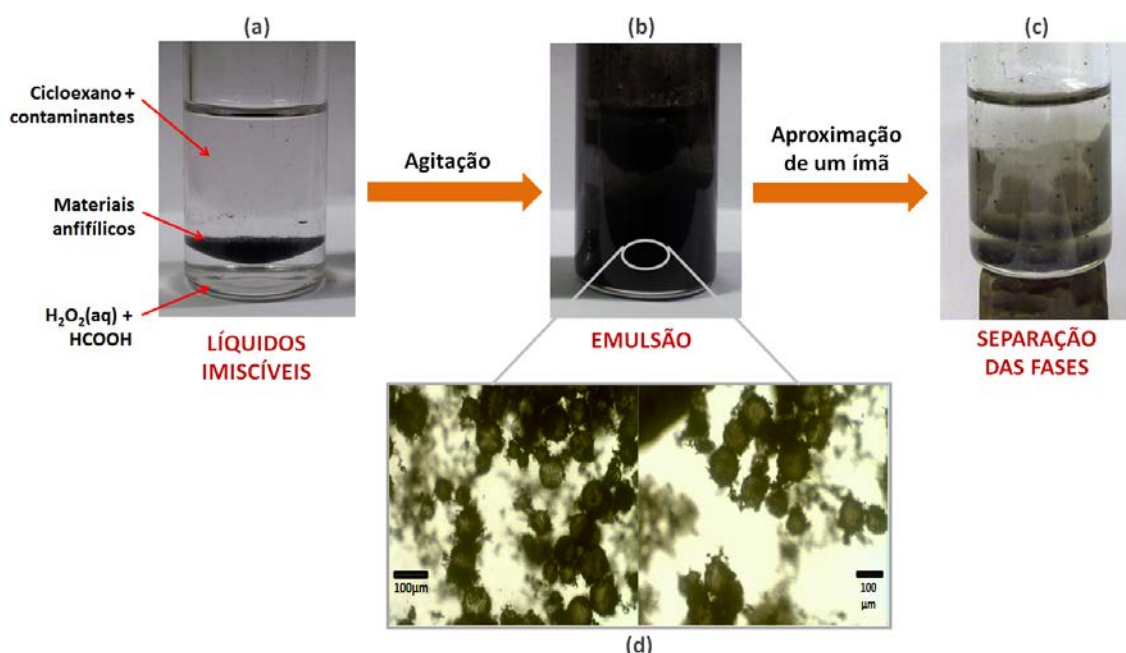


Figura 4-17 – Imagens dos compósitos de sílica em oxidações bifásicas.

A **Figura 4-18** mostra um gráfico comparando as remoções percentuais de DBT da fase orgânica durante reações de oxidação com H₂O₂ catalisadas pelos materiais anfífilos de sílica. Esse processo ocorre na etapa **(b)** da **Figura 4-17**. O composto dibenzotiofeno (DBT) é um contaminante sulfurado típico do petróleo

largamente utilizado na literatura [272, 273] como modelo para estudo do grupo de contaminantes sulfurados.

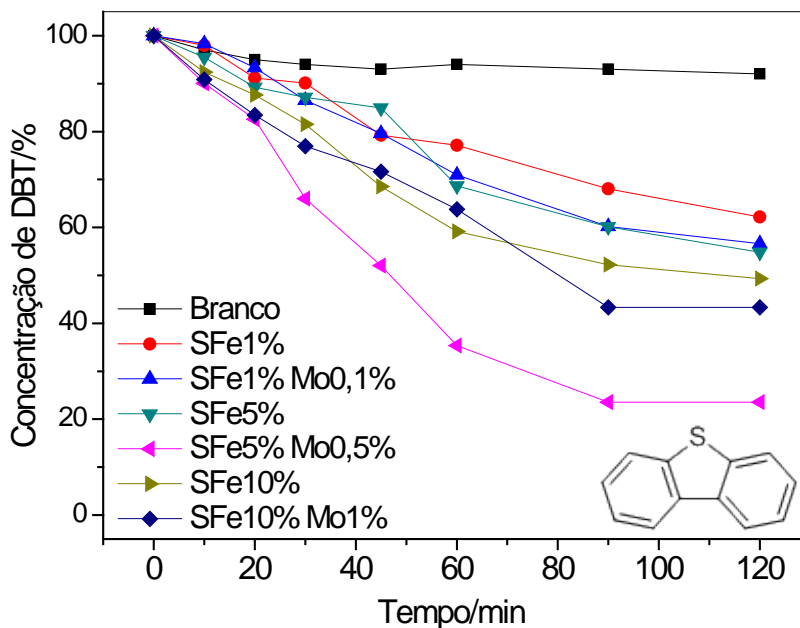


Figura 4-18 – Remoção de DBT promovida pelos materiais anfílicos de sílica (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em ciclohexano – 500 ppm S, 1 mL H₂O₂ 30%).

Observa-se na **Figura 4-18** que a remoção de DBT varia de 38 (SFe1%) a 77% (SFe5%Mo0,5%). É importante ressaltar que na ausência de catalisadores, a reação de oxidação de DBT remove no máximo 10% deste contaminante ao longo de 120 minutos de reação. Em geral, a diferença na atividade entre os materiais preparados com sílica não é muito grande, com exceção da amostra SFe5%Mo0,5% que se destaca com maior taxa de remoção de DBT ao longo do tempo de reação. A razão mais provável para o bom desempenho dos materiais preparados com 5% de Fe, tanto com alumina nanoparticulada quanto com sílica, é uma melhor relação entre núcleos de Fe ativos expostos e o recobrimento de carbono ideal para permitir que o material atue na interface de sistemas bifásicos.

Experimentos de oxidação de DBT 500 ppm na presença do material SFe5%Mo0,5% foram acompanhadas por CG-MS da fase orgânica, com o objetivo de identificar os produtos da oxidação (**Figura 4.19**).

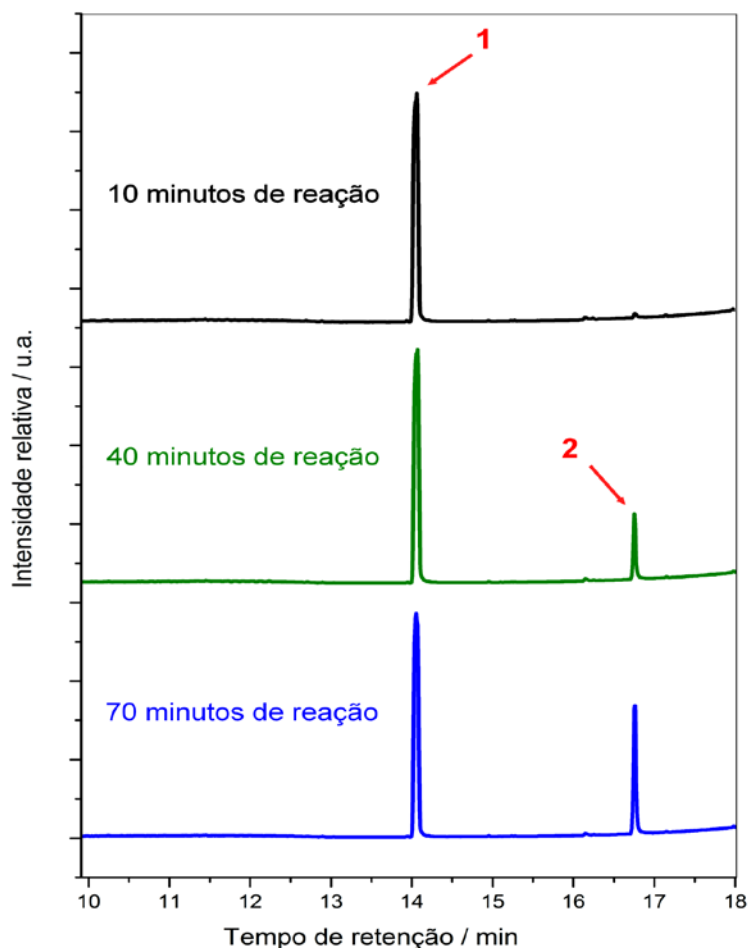


Figura 4.19 – Cromatogramas da fase orgânica obtidos CG-MS durante reação de oxidação de DBT com SFe5%Mo0,5%.

Os cromatogramas da **Figura 4.19** mostram que no início da reação apenas um pico pode ser observado (pico 1). Além disso, há formação de uma nova espécie ao longo da reação, que pode ser identificada somente na presença do catalisador. A área do pico assinalado como 1 teve sua área levemente diminuída ao longo da reação, enquanto a área do pico 2, referente ao produto da reação, aumentou ao longo do tempo. Por espectroscopia de massas identificou-se o pico 1 como dibenzotiofeno ($m/z = 184$) e o pico 2 como dibenzotiofeno sulfona ($m/z = 216$) - **Figura 4.21**. O produto oxidado de dibenzotiofeno apareceu inicialmente na fase oleosa por ter uma polaridade intermediária. Com o aumento do tempo de reação o pico 2 desaparece da fase orgânica, sugerindo que, provavelmente, a dibenzotiofeno sulfona produzida tenha sido extraída pela fase aquosa. O mecanismo proposto para a oxidação dos compostos sulfurados e sua posterior extração pela fase aquosa está esquematizado na **Figura 4-20**.

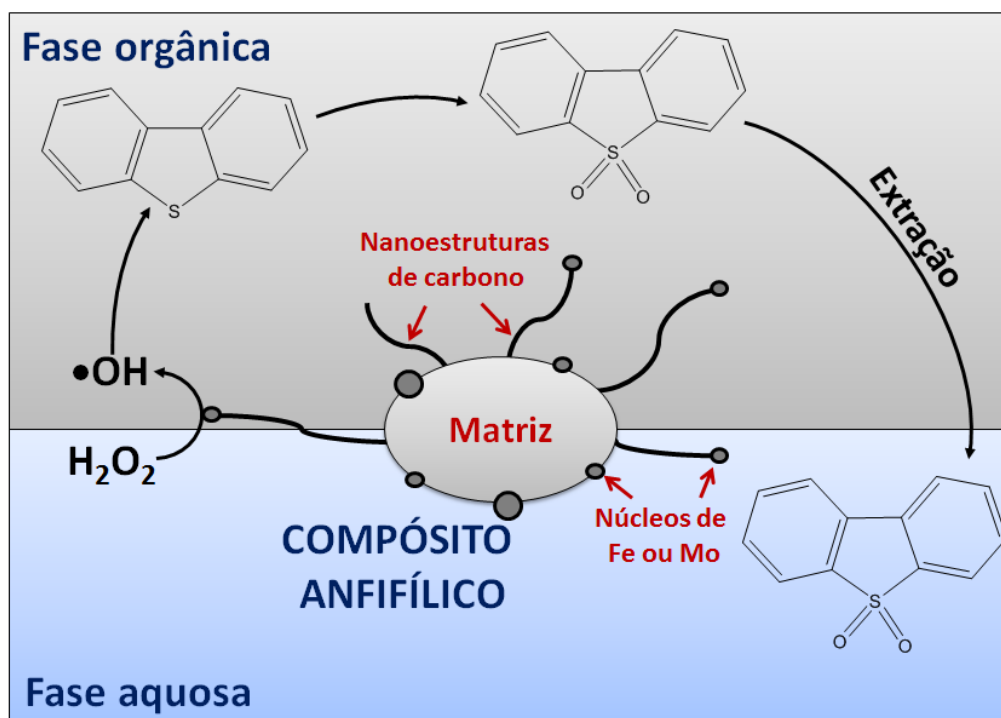


Figura 4-20 - Mecanismo de remoção de compostos sulfurados pela oxidação com H_2O_2 e extração em fase aquosa.

O enxofre presente no petróleo, ou em combustíveis derivados, pode ser oxidado por peróxido de hidrogênio, H_2O_2 . Porém, o peróxido é altamente hidrofílico e não se mistura ao petróleo, gerando uma interface limitada para que a reação de se processe. Os compósitos anfifílicos magnéticos são adicionados ao sistema contendo petróleo contaminado e H_2O_2 com o objetivo de intensificar a interface entre esses dois líquidos pela formação de uma emulsão estável e reversível entre eles. Na emulsão, gotículas de petróleo/combustível se dispersam na solução aquosa da H_2O_2 e são estabilizadas pelos compósitos anfifílicos que se adsorvem na superfície dessas gotículas. Com maior contato, o peróxido pode oxidar com maior eficiência os núcleos de S presentes no petróleo/combustível. Os compostos sulfurados oxidados e, conseqüentemente, mais polares, são extraídos por polaridade pela fase aquosa. Devido ao caráter magnético dos compósitos, um campo magnético externo pode remover esses materiais da superfície das gotículas e desestabilizar a emulsão formada previamente, uma vez que as gotículas são estabilizadas pelos compósitos que estão adsorvidos em sua superfície. Ao final do processo tem-se o petróleo ou combustível com baixo teor de enxofre e livre de peróxido de hidrogênio (**Figura 4-20**).

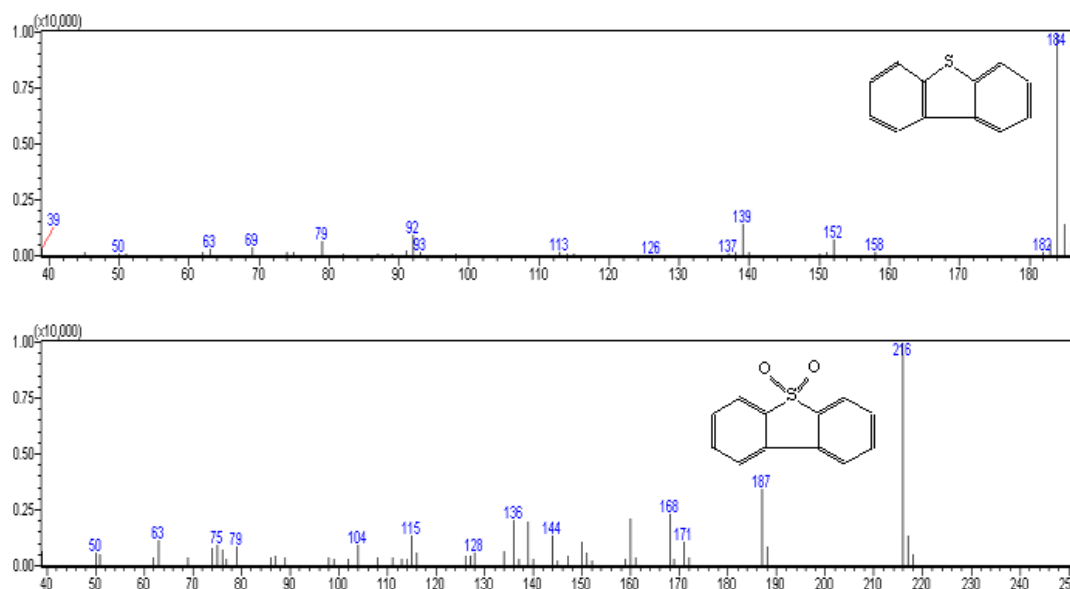


Figura 4.21 – Espectros de massas obtidos para os picos identificados como 1 e 2, respectivamente, nos cromatogramas da **Figura 4.19**.

A **Figura 4-22** mostra os resultados de oxidação da quinolina (500 ppm N) em reações intensificadas pelos materiais anfílicos de sílica. No experimento branco, sem adição de catalisador, há 15% de remoção da quinolina em 120 min.

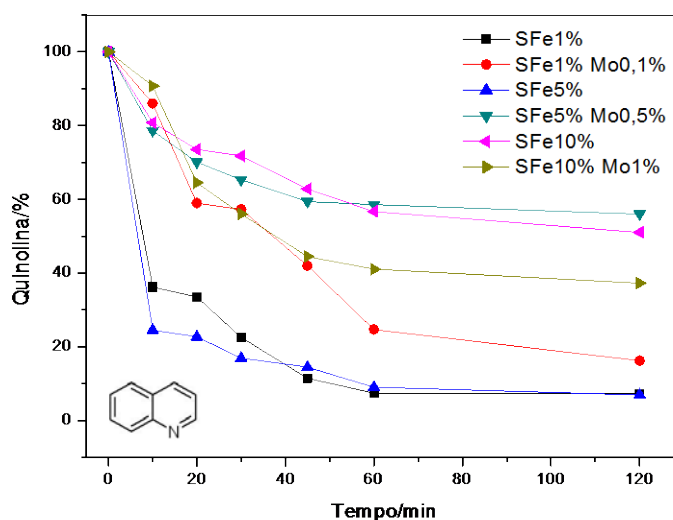


Figura 4-22 – Remoção de quinolina pelos anfílicos de sílica (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL quinolina em ciclohexano – 500 ppm N, 1 mL H₂O₂ 30%).

Observam-se três grupos de materiais com comportamentos semelhantes no gráfico da **Figura 4-22**. Dois materiais, SFe1% e SFe5%, promovem uma reação de oxidação muito rápida, com mais de 60% de remoção da quinolina presente na fase orgânica nos primeiros 10 min e remoção final de 95%. Outros dois compostos, SFe5%Mo0,5% e SFe10%, promovem oxidação baixa, 40% em 120 min e apenas

20% nos primeiros 10 min. SFe1%Mo0,1% e SFe10%Mo1% exibem perfis de oxidação intermediários, são mais lentos no início da reação, cerca de 10% de remoção em 10 min, 50% em 45 min e quase 80 e 60%, respectivamente, ao final de 120 min. Esses grupos de materiais se diferem principalmente pela anfifilicidade. Os que obtiveram maior oxidação são os mais hidrofílicos, com maior disponibilidade de núcleos de Fe ativos e menor recobrimento de carbono. Os que promoveram menor oxidação são aqueles mais hidrofóbicos, com maior deposição de carbono. Estes resultados sugerem que a disponibilidade de Fe ativo para Fenton é mais importante no caso dos materiais anfílicos de sílica do que a formação da emulsão, que contribui para o aumento da interface.

Nas reações de oxidação bifásicas promovidas pelos materiais anfílicos de sílica apresentadas até aqui foram utilizados contaminantes sulfurados e nitrogenados em concentração inicial de 500 ppm. Porém, como as leis ambientais estão cada vez mais severas neste segmento, a seguir são apresentados resultados de reações de oxidação de DBT na concentração de 50 ppm, com o objetivo de remover S a partir de concentrações mais baixas. Neste caso, o monitoramento da concentração do contaminante na fase orgânica (cicloexano) foi realizado por espectroscopia na região do UV-Vis, uma vez que esta técnica é mais sensível que a CG (cromatografia gasosa) para a faixa de concentrações trabalhada.

Na **Figura 4-23** são mostrados os resultados da oxidação de dibenzotiofeno 50 ppm na presença dos anfílicos de sílica. Interessante verificar que a presença de Mo influencia consideravelmente nos resultados em baixas concentrações de S.

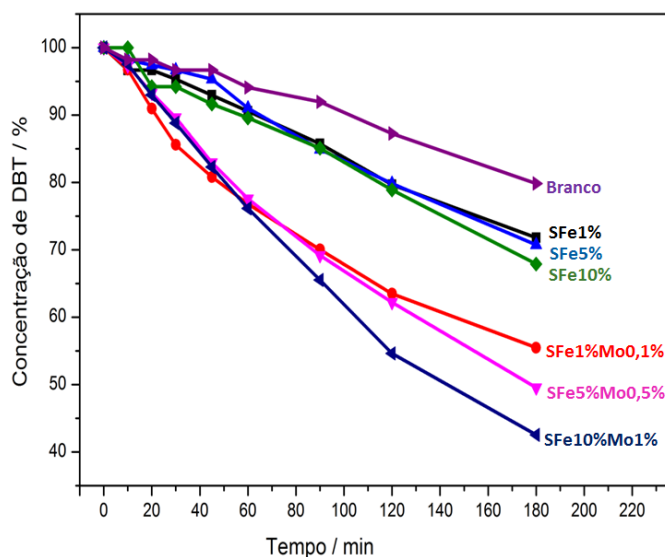


Figura 4-23 – Acompanhamento da remoção de DBT com compósitos anfílicos de sílica, por UV-Vis (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em cicloexano – 50 ppm, 1 mL H₂O₂ 30%).

No gráfico da **Figura 4-23** notam-se dois grupos distintos entre os catalisadores: materiais com molibdênio e sem molibdênio. Observa-se que a remoção de DBT varia de 25 a 30% na presença dos compósitos de sílica sem Mo e de 45 a 60% com os compósitos contendo molibdênio. Em cada um desses grupos, os catalisadores foram mais eficientes quanto mais ferro e, conseqüentemente, mais carbono depositado eles apresentavam. Comparando-se um grupo com o outro, o grupo mais eficiente é daqueles que contém molibdênio. É possível que isso ocorra porque catalisadores de molibdênio são ativos assim como os catalisadores de ferro [274] para decomposição do peróxido de hidrogênio, porém são extremamente resistentes ao envenenamento por enxofre [275]. Portanto, pode-se dizer que a eficiência dos catalisadores depende da quantidade de carbono e de metais presentes nos mesmos. Além disso, como a molécula de DBT é muito apolar, materiais mais hidrofóbicos, como aqueles contendo Mo, devem interagir melhor com esse substrato, facilitando a reação.

A fim de se estudar a cinética da reação com cada um dos catalisadores, as reações foram consideradas, por efeito de simplificação, como reações de *pseudo* primeira ordem, dependendo essencialmente da concentração do contaminante, já que o oxidante está em excesso e sua concentração varia muito pouco ao longo da reação. Assim, a lei de velocidade para essa reação pode ser expressa como (**Equação 4-4**):

$$\text{Equação 4-4} \quad \frac{-d[\text{DBT}]}{dt} = k [\text{DBT}]$$

Essa equação pode ser reescrita na forma:

$$\text{Equação 4-5} \quad \frac{d[\text{DBT}]}{[\text{DBT}]} = -k dt$$

Integrando a variação da concentração [DBT] em toda a faixa de concentração entre a concentração inicial [DBT]₀ e a concentração [DBT] no instante t (**Equação 4-6**), obtém-se a **Equação 4-7** e o gráfico da **Figura 4-24**:

$$\text{Equação 4-6} \quad \int_0^t \frac{d[\text{DBT}]}{[\text{DBT}]} = - \int_0^t k dt$$

$$\text{Equação 4-7} \quad \ln \frac{[\text{DBT}]_t}{[\text{DBT}]_0} = -kt$$

Através do gráfico de $\ln[DBT]/[DBT]_0$ em função de t (Figura 4-24), foi possível obter, pela inclinação das retas, as constantes de velocidade k das reações com os diferentes materiais (Figura 4-25).

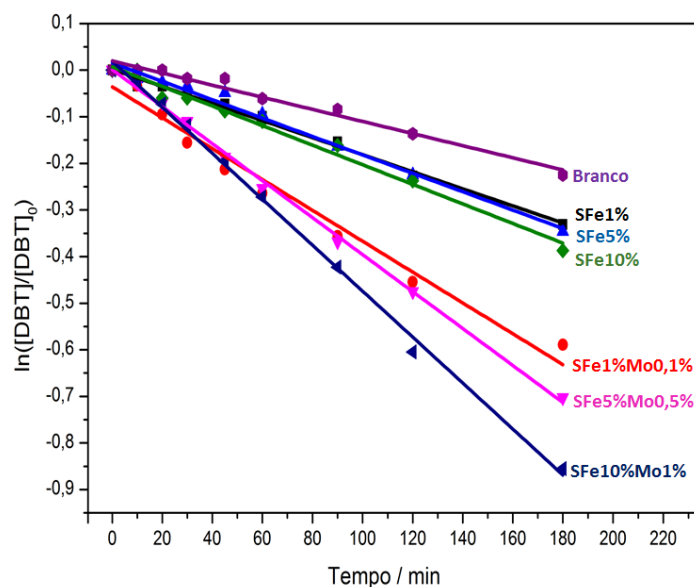


Figura 4-24 – Cinética de remoção de DBT pelos materiais de sílica (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em ciclohexano – 50 ppm S, 1 mL H₂O₂ 30%).

A linearização gerou retas com coeficientes de determinação maiores que 0,97, considerando todo o intervalo de tempo, o que mostra que o modelo de reação de primeira ordem se ajusta bem aos dados experimentais.

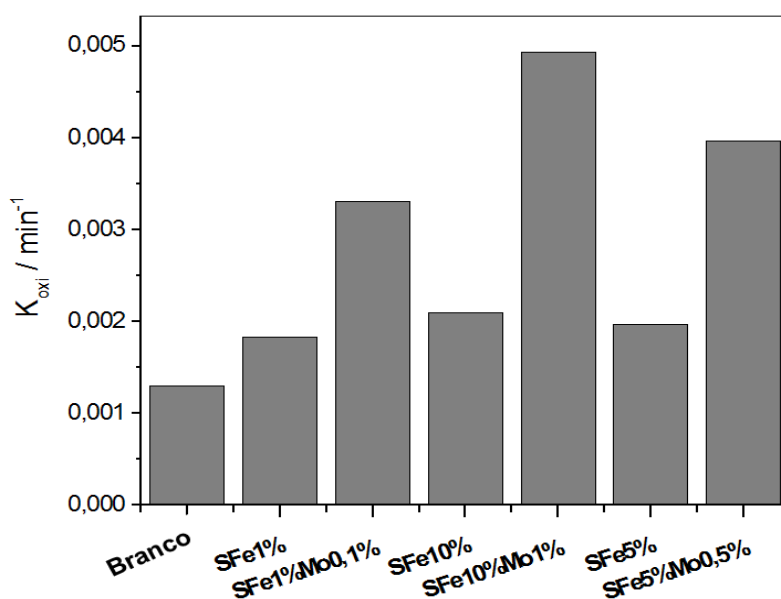


Figura 4-25 – Constantes de velocidade de oxidação do DBT para os materiais de sílica (t.a., 20 mg material, 5 mL DBT em ciclohexano – 50 ppm, 1 mL H₂O₂ 30%).

Testes preliminares realizados com amostra real de diesel S1800 mostraram que para um mesmo teor de ferro, os catalisadores contendo molibdênio são sempre mais eficientes. A redução do teor de S no diesel é mostrada na **Figura 4-27**.

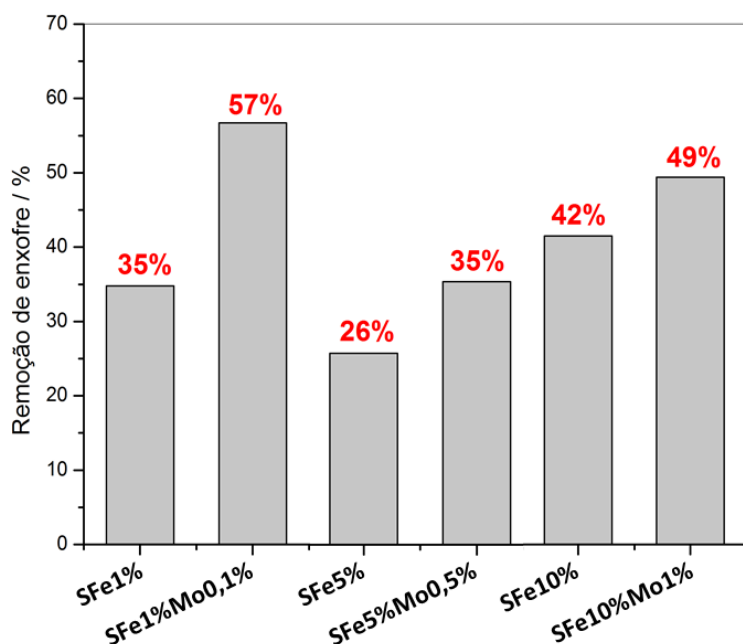


Figura 4-26 – Remoção de enxofre no diesel S1800 pelos materiais de sílica (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT diesel S1800, 1 mL H₂O₂ 30%).

É interessante perceber na **Figura 4-27** que os catalisadores que contêm molibdênio se mostram novamente mais eficientes na reação de dessulfurização do diesel, assim como mostrado em experimentos de oxidação de S em sistema modelo (DBT em cicloexano - **Figura 4-23**). Entretanto, observa-se uma eficiência importante dos compósitos em diesel, que possui concentração de enxofre muito mais elevada que nos experimentos iniciais. Uma análise da quantidade de S removida em massa mostra que, nos experimentos com diesel, o valor máximo alcançado (57% para SFe1%Mo0,1%) corresponde a 650 mg_S g_{cat}⁻¹, valor muito superior àquele alcançado pelo compósito SFe10%Mo1% (60%) com solução modelo de DBT em cicloexano 50 ppm S, 15 mg_S g_{cat}⁻¹. Apesar de o resultado final ainda não atingir os valores limites das regulamentações em vigor, os materiais se mostram muito promissores, especialmente aqueles contendo Mo.

Testes de remoção de quinolina a 30 ppm N também foram realizados na presença dos compósitos anfílicos de sílica. Observou-se que parte da quinolina é extraída pela água em testes com baixas concentrações em sistema bifásico. Entretanto, os resultados mostram que há influência do material na capacidade de remoção desse contaminante da fase orgânica. Essa influência está provavelmente

associada à intensificação da interface pelos compósitos anfífilos e pela catálise do processo Fenton de oxidação. A **Figura 4-27** mostra os resultados de remoção de quinolina da fase orgânica obtidos por UV-Vis.

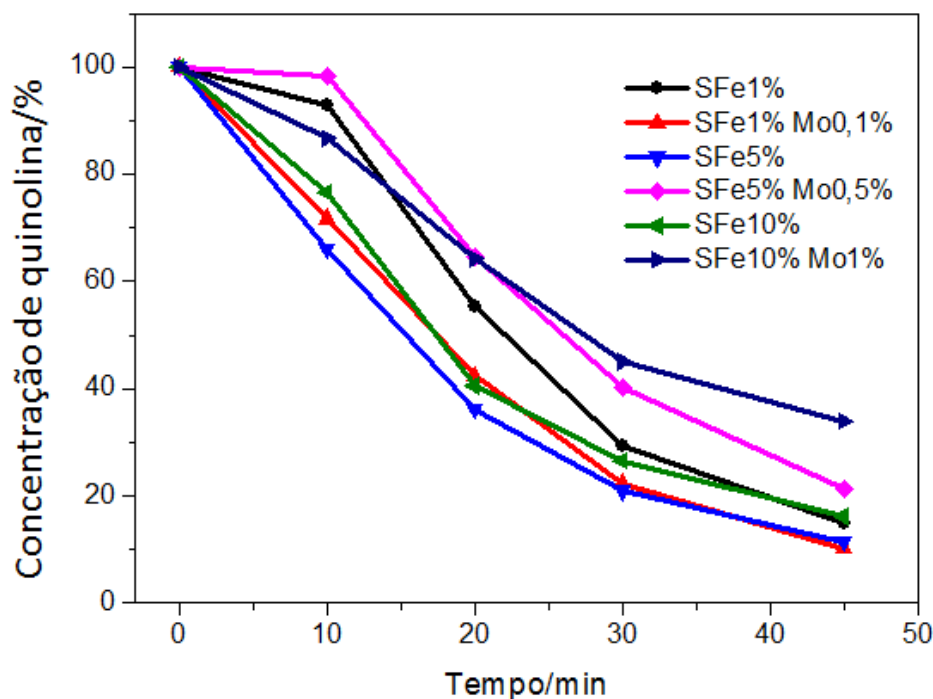


Figura 4-27 – Monitoramento de reações de oxidação de quinolina pelos materiais anfífilos de sílica (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL quinolina em ciclohexano – 30 ppm N, 1 mL H₂O₂ 30%).

Todos os materiais anfífilos de sílica testados se mostraram eficientes na catálise da oxidação de quinolina 30 ppm N em sistema bifásico, alcançando até 90% de remoção em 45 min. O gráfico da **Figura 4-27** mostra a redução da concentração de quinolina na fase orgânica em até 45 min de reação na presença dos materiais anfífilos de sílica. Em 45 min, os compósitos SFe1%Mo0,1% e SFe5% obtiveram melhor resultado, cerca de 90% de remoção. Esses materiais possuem composições semelhantes e provavelmente se destacaram pela sua maior anfifilicidade, ou seja, combinação entre disponibilidade de catalisadores (Fe ou Mo) e recobrimento parcial de carbono (cerca de 6% nesses materiais). O material que exibiu desempenho inferior na remoção de quinolina foi SFe10%Mo1%, que atingiu 60% de remoção em 45 min, provavelmente por se tratar de um material mais recoberto por carbono (15% C).

4.4.2. Reações de oxidação bifásicas promovidas pelos compósitos de nanoalumina

Para testar a eficiência dos materiais anfílicos de nanoalumina em reações catalíticas em sistemas bifásicos, testes de oxidação de um composto modelo foram realizados. O corante lipofílico Sudan-IV ($C_{24}H_{20}N_4O$, **Figura 4-28**) foi utilizado por apresentar várias características interessantes como uma molécula modelo para reações de oxidação bifásica, tais como: (i) alta solubilidade em solventes orgânicos ou óleos (é um corante lipofílico), (ii) sua oxidação pode ser monitorada simplesmente por medidas espectrofotométricas e (iii) simula o comportamento de contaminantes orgânicos, de especial interesse neste trabalho. A oxidação do corante Sudan-IV foi estudada previamente aos contaminantes de petróleo e derivados, principal foco do trabalho, a fim de otimizar as condições experimentais.

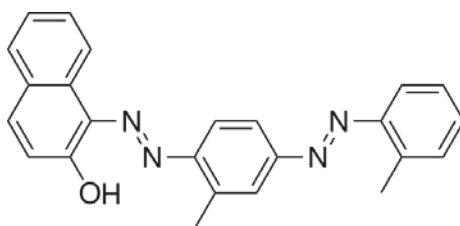


Figura 4-28 – Estrutura do corante azoico Sudan-IV, $C_{24}H_{20}N_4O$.

A **Figura 4-29** apresenta os resultados de descoloração da solução de corante Sudan-IV para o grupo dos materiais anfílicos de nanoalumina, além de um experimento em branco (na ausência dos materiais) em dois tipos de reações Fenton: heterogêneo e clássico (adição de 6 mg de $FeSO_4$ ao sistema). As oxidações de Sudan-IV foram monitoradas pela descoloração da solução de corante por espectroscopia na região UV/Vis.

Pode-se observar na **Figura 4-29** que a oxidação do Sudan-IV com peróxido de hidrogênio sem nenhum material anfílico apresentou remoção de cor de aproximadamente 16% para Fenton clássico (com adição de Fe^{2+} solúvel). Esse resultado reforça a importância de intensificar a interface da reação utilizando os materiais anfílicos em uma emulsão reversível. Por outro lado, todos os testes com os materiais anfílicos de alumina mostraram resultados superiores, de 58 a 75%. Nota-se que o Fenton clássico é mais eficiente com os compósitos sem molibdênio na composição. Isso está provavelmente relacionado ao recobrimento dos núcleos de ferro. Os materiais sem molibdênio devem ter seus núcleos de Fe mais recobertos por carbono, o que reduz sua capacidade de catalisar reações Fenton sem a adição de

outra fonte de ferro, i.e. FeSO_4 . Por outro lado, os compósitos contendo Mo se mostram bons catalisadores para reações de fenton heterogêneo. Neste caso o molibdênio deve ser preferencialmente recoberto por carbono, deixando que o ferro se mantenha ativo para catalisar as reações Fenton [92]. O ferro catalisa reações do tipo Fenton porque é capaz de decompor o peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila ($^{\bullet}\text{OH}$), que possui alto potencial de oxidação.

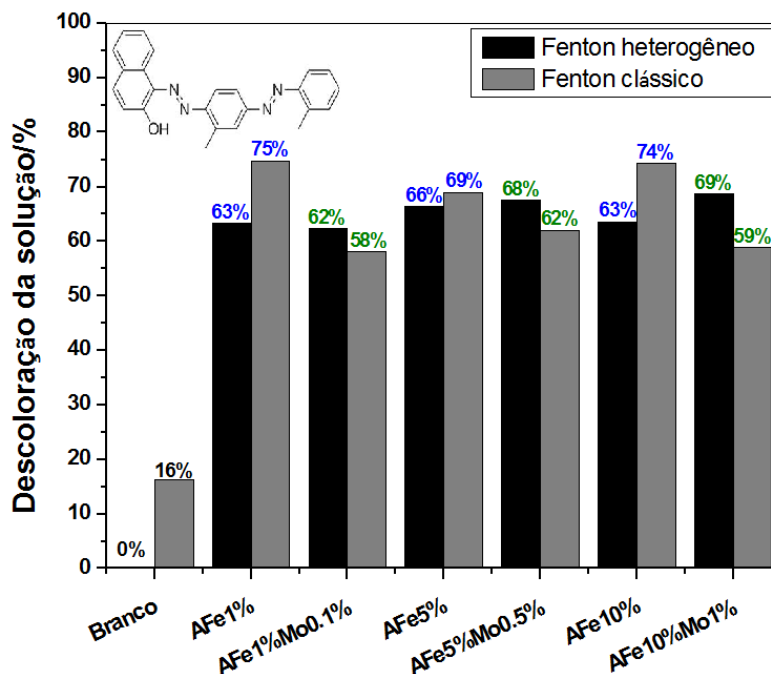


Figura 4-29 - Descoloração do corante Sudan IV por reações Fenton catalisadas pelos materiais anfílicos de alumina (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL Sudan-IV em decalina – 500 ppm, 1 mL H_2O_2 30%, 6 mg FeSO_4 para Fenton Clássico).

A **Figura 4-30** mostra imagens reais de experimentos de oxidação bifásica do corante lipofílico Sudan-IV.

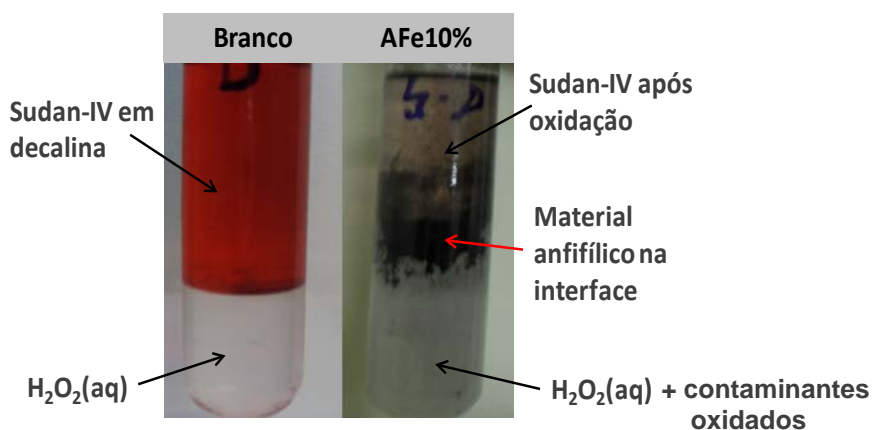


Figura 4-30 – Imagens dos experimentos branco e AFe10% após 60 min.

A eficiência da reação Fenton na presença dos materiais anfílicos é aumentada porque, como estes materiais promovem a formação de emulsões, os radicais são gerados na superfície das gotículas de corante dispersas em meio aquoso. Isso facilita o contato entre os oxidantes e as moléculas orgânicas a serem oxidadas. Ao final da reação, um campo magnético externo pode ser aplicado ao sistema, separando os materiais e, conseqüentemente, as fases emulsionadas.

Uma série de otimizações foi realizada com a amostra AFe10%, que mostrou bom resultado de descoloração do corante. A **Figura 4-30** mostra uma comparação de imagens obtidas após experimento branco de Sudan-IV apenas com H_2O_2 e após reação na presença do material AFe10%, também com H_2O_2 . Os resultados desta série foram utilizados nos testes seguintes com dibenzotiofeno (DBT) e quinolina (QN).

Após as reações de oxidação as fases líquidas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica para avaliar se houve lixiviação do ferro dos materiais durante as reações. Os materiais apresentaram perda de apenas cerca de 1% de sua composição total de ferro durante as reações. Esse resultado mostra a possibilidade de reaproveitar o material, já que cerca de 99% do catalisador ainda permanece na estrutura dos materiais mesmo após as reações. Os testes de reutilização dos catalisadores foram realizados em etapas posteriores.

A **Figura 4-31** mostra os resultados obtidos em uma série de experimentos com diferentes proporções de sulfato de ferro, utilizando o catalisador AFe10%. Os materiais anfílicos foram deixados em contato com a solução de corante antes da adição do oxidante até que atingissem o equilíbrio de adsorção. Todos estes resultados correspondem à análise de descoloração do corante após 60 min de reação.

A proporção de Fe^{2+} adicionada ao sistema nos experimentos de Fenton clássico foi otimizada. O Fe^{2+} favorece a geração de radicais hidroxilas e, conseqüentemente, a oxidação pelo processo Fenton em fase líquida. Esperava-se que quanto maior a quantidade de $FeSO_4$ adicionado à emulsão, mais eficiente seria a oxidação. No entanto, os resultados mostram que o sistema emulsionado é perturbado pela adição de $FeSO_4$. Quando grandes quantidades deste sal são adicionadas ao sistema, a emulsão é quebrada e a eficiência da oxidação é conseqüentemente reduzida, uma vez que o aumento da interface pela formação da emulsão é determinante para o processo.

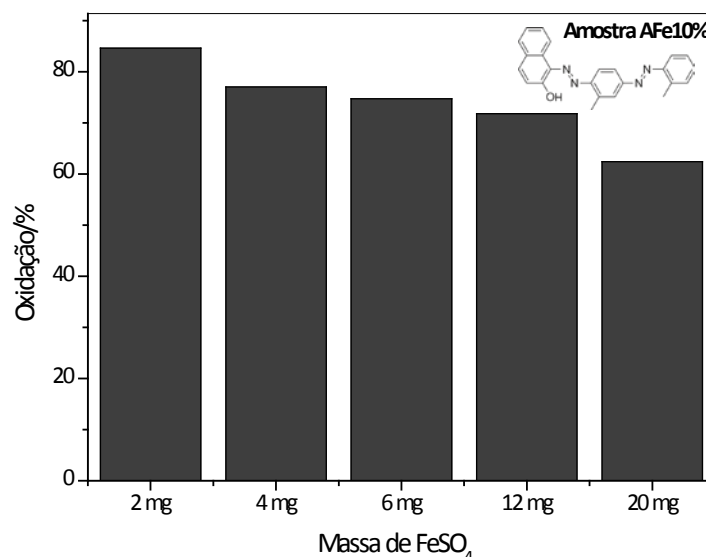


Figura 4-31 - Estudo de otimização da quantidade de FeSO₄ adicionada durante a oxidação do Sudan-IV por Fenton clássico (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL Sudan-IV em decalina – 500 ppm, 1 mL H₂O₂ 30%).

Foram realizados testes de reutilização do catalisador AFe10% em experimentos de Fenton clássico após simples retirada do catalisador do meio reacional. Resultados mostraram que, mesmo após o terceiro ciclo de utilização o catalisador ainda atua com eficiência na formação da emulsão e na catálise da oxidação do Sudan-IV. A oxidação varia de 74 para 65% do primeiro para o terceiro uso. A possibilidade de reutilização está ainda relacionada ao fato de não mais do que 1% do ferro presente na superfície dos materiais sofre lixiviação para a fase líquida. A

Figura 4-32 mostra os resultados de reutilização.

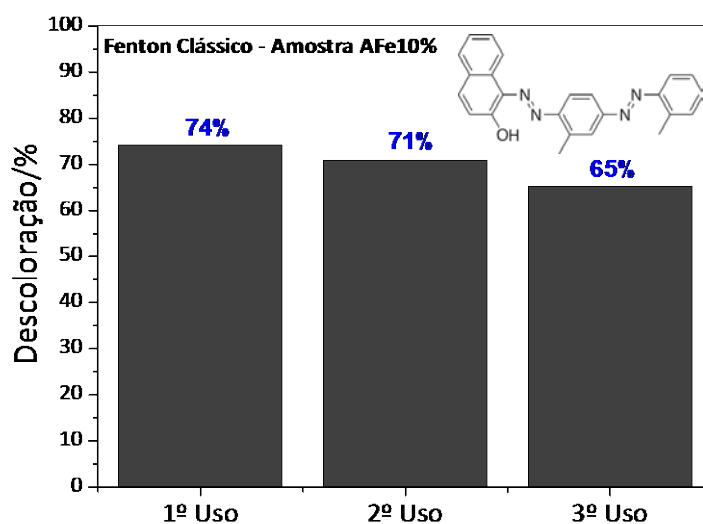


Figura 4-32 - Estudo de reutilização do material para oxidação de Sudan-IV por Fenton clássico (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL Sudan-IV em decalina – 500 ppm, 1 mL H₂O₂ 30%, 6 mg FeSO₄ para Fenton Clássico).

O tempo de reação também foi otimizado em experimentos envolvendo o compósito AFe10%. Diferentes tempos de reação foram estudados. i.e. 0,5; 1; 2; 6 e 12 h. Observou-se que, em tempos superiores a 1 h de reação, não há melhora na oxidação do Sudan-IV, sugerindo que o catalisador atinja sua capacidade dentro de 60 min.

Os compostos sulfurados são importantes contaminantes do petróleo e sua remoção dos combustíveis é de grande interesse atualmente, como descrito no **Capítulo 1** deste trabalho. Os resultados de catálise da oxidação bifásica obtidos para DBT utilizando os materiais anfílicos de nanoalumina foram muito promissores (**Figura 4-33**). Foram obtidos resultados de remoção de 100% para os catalisadores AFe5%, AFe1%Mo0,1% e AFe5%Mo0,5%, sendo que o experimento sem material apresentou remoção máxima menor que 10%. Os demais materiais apresentaram remoções da ordem de 80% em 3 h de reação.

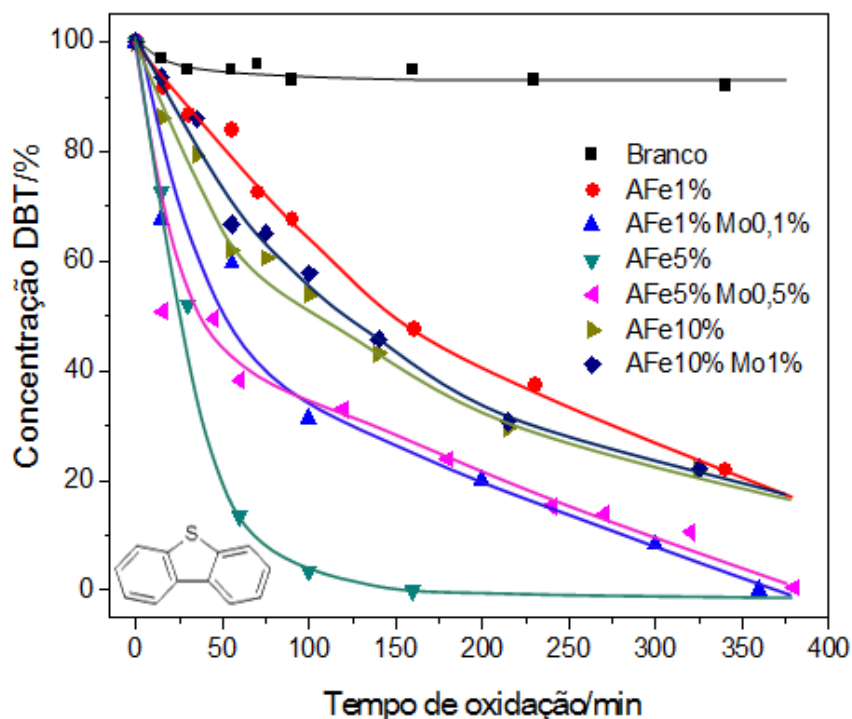


Figura 4-33 - Cinética de oxidação de DBT para os anfílicos de alumina (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em ciclohexano – 500 ppm S, 1 mL H₂O₂ 30%).

Observa-se na **Figura 4-33** que, apesar de todas as amostras removerem boa parte do DBT presente na fase orgânica (mais de 70 %), o material AFe5% atua com maior velocidade de oxidação, atingindo 90% de remoção em 60 min e 100% em 160 min. O desempenho superior dos compósitos AFe5%, AFe5%Mo0,5% e AFe1%Mo0,1% pode estar associado à sua grande anfifilicidade, relacionada ao

recobrimento parcial de carbono necessário para o caráter anfílico em combinação com núcleos de ferro expostos para promover a ativação do H_2O_2 , como mostram os resultados de caracterização discutidos no **Capítulo 3** deste trabalho. Análises por CG-MS mostraram formação de dibenzotiofeno sulfona (DBT- O_2 , m/z 216), produto de oxidação do DBT, ainda na fase orgânica, após 15 min de reação com H_2O_2 . Os cromatogramas obtidos para todos os compósitos anfílicos de alumina foram muito semelhantes. Um exemplo de cromatograma típico está apresentado na **Figura 4-34**, contendo picos referentes ao solvente ciclohexano, DBT ainda não oxidado e DBT- O_2 em tempos de retenção de aproximadamente 4,9, 5,3 e 19 min, respectivamente.

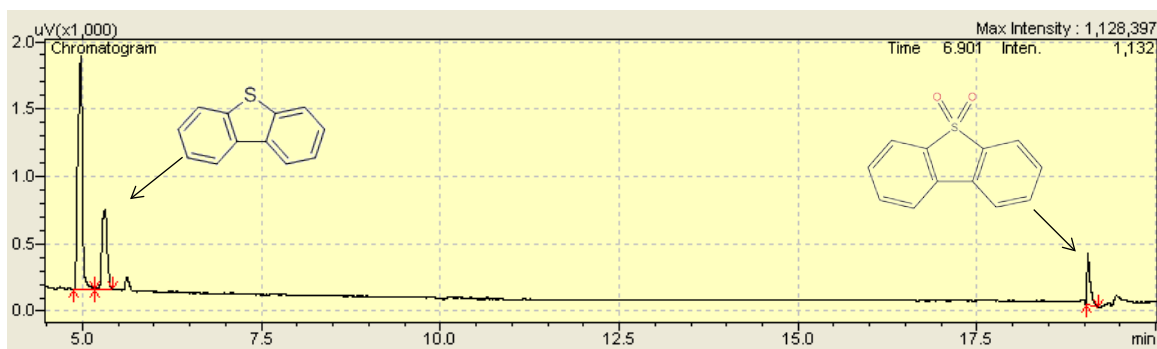


Figura 4-34 – Cromatograma obtido por CG-MS após 15 min de reação de oxidação de DBT na presença dos materiais anfílicos de alumina.

Os mesmos experimentos de cinética de oxidação realizados para o DBT foram realizados para a QN (**Figura 4-35**). Observou-se primeiramente que a adsorção também foi muito baixa, comprovando que o material exerce papel fundamental na oxidação. O experimento branco apresentou apenas 15% de diminuição na concentração de quinolina em 120 min, na ausência dos compósitos.

A **Figura 4-35** mostra curvas de remoção da quinolina com perfis semelhantes, mas novamente observa-se que a amostra AFe5% apresenta eficiência superior, como nos experimentos com DBT. Em geral, os materiais com 5% de Fe, AFe5% e AFe5%Mo0,5% foram mais eficientes na oxidação de quinolina. Em seguida, os materiais com 10% de Fe e os menos eficientes são aqueles com apenas 1% de Fe. Essa tendência pode ser explicada pelo fato de que os materiais preparados com 1% de Fe possuem baixo teor de carbono, sendo mais hidrofílicos, o que dificulta a interação destes materiais com a fase orgânica. Por outro lado, os materiais com 10% de Fe, são muito recobertos, o que inviabiliza a ativação do peróxido de hidrogênio pelos núcleos de Fe. Já os materiais com Fe5% parecem ter um melhor equilíbrio entre núcleos de Fe expostos ativos para a reação Fenton e um recobrimento parcial

de carbono suficiente para conferir propriedades anfífilas e boa atividade catalítica dos materiais.

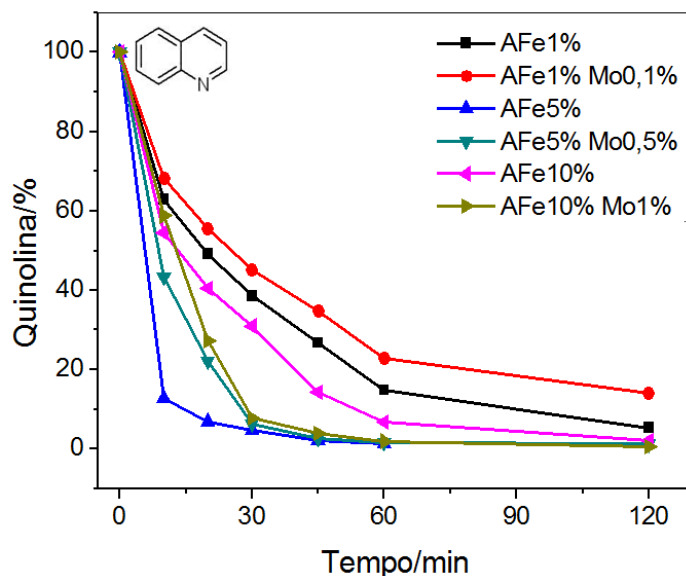


Figura 4-35 – Cinética de remoção de quinolina para os materiais de alumina (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL quinolina em cicloexano – 500 ppm N, 1 mL H₂O₂ 30%).

Também para experimentos com a quinolina utilizou-se um tratamento cinético de pseudo-primeira ordem do tipo $\ln[\text{quinolina}]/[\text{quinolina}]_0$ (onde [quinolina] é a concentração final do contaminante em solução orgânica e [quinolina]₀ é a concentração inicial) versus tempo. As curvas foram tratadas até o tempo de 60 min e as linearizações estão apresentadas na **Figura 4-36**.

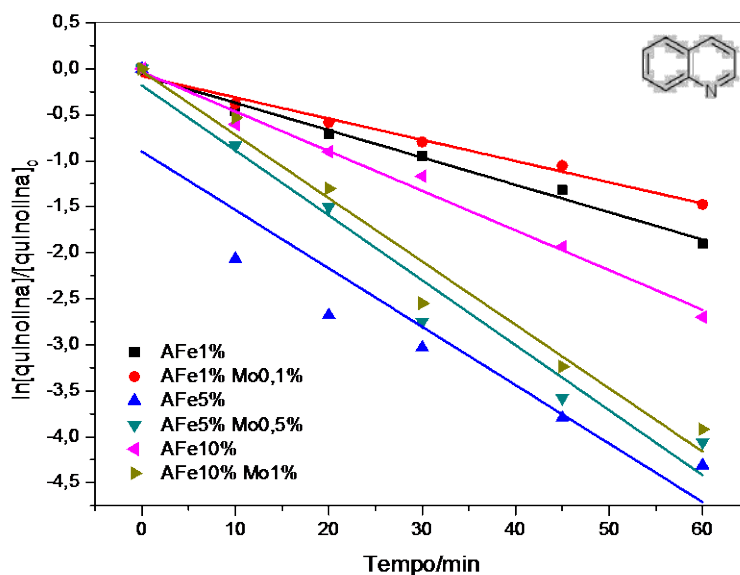


Figura 4-36 – $\ln[\text{quinolina}]/[\text{quinolina}]_0$ versus tempo para reações de remoção com os anfífilos de nanoalumina.

As curvas plotadas no gráfico da **Figura 4-36** sugerem que a oxidação da quinolina também apresenta dependência de *pseudo* primeira ordem em relação à concentração de quinolina, e a equação da velocidade da reação pode ser representada como:

Equação 4-8 $velocidade_{oxidação} = K_{oxidação} \times [quinolina]$

Não foram observados produtos de oxidação da quinolina na fase orgânica por CG-MS. Análises por ESI-MS após 60 min de reação mostraram um produto típico da oxidação de quinolina na fase aquosa, quinolina +2OH (m/z 162). Produtos gasosos contendo N não foram detectados por CG-MS durante as reações de oxidação de quinolina.

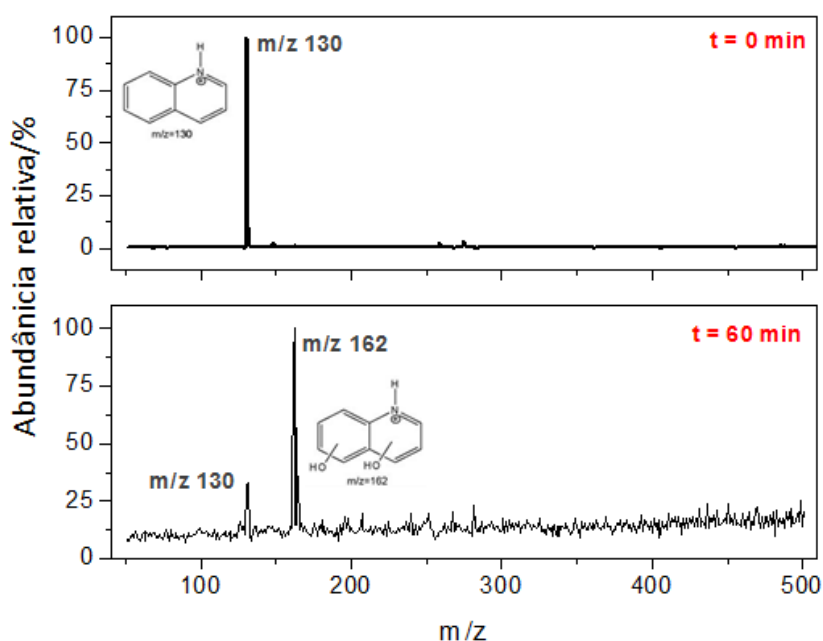


Figura 4-37 – Monitoramento de espécies oxidadas de QN em fase aquosa por ESI-MS.

4.4.3. Reações de oxidação bifásicas promovidas pelos compósitos de Lv obtidos com etanol

Os materiais anfílicos de lama vermelha obtidos com etanol também foram testados na oxidação do corante lipofílico Sudan-IV. Como estes materiais possuem maior quantidade de ferro em sua composição (matriz Lv possui ca. 30% Fe), foram testados apenas em experimentos de Fenton heterogêneo, mostrando bons desempenhos. A **Figura 4-38** mostra uma comparação entre os resultados obtidos para os diferentes materiais.

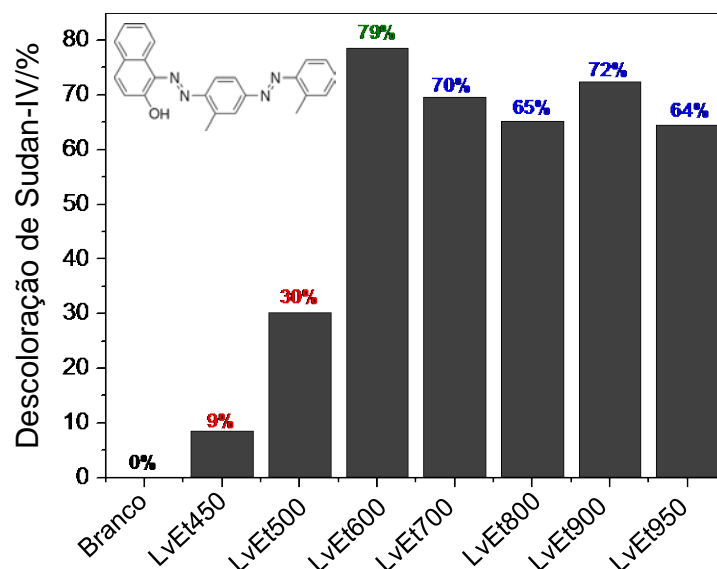


Figura 4-38 - Descoloração do corante Sudan IV por Fenton heterogêneo catalisadas pelos materiais anfílicos de Lv com carbono (temperatura ambiente, 60 min reação, 5 mL Sudan-IV em decalina – 500 ppm, 1 mL H₂O₂ 30%, 10 mg material).

Nenhuma redução na cor do corante foi observada na ausência dos compostos. Por outro lado, os materiais mostraram boa eficiência na descoloração do corante Sudan-IV por Fenton heterogêneo, atingindo ca. 80% de remoção de cor em 60 min. A influência da quantidade de material anfílico utilizada em cada reação foi estudada. A comparação dos resultados obtidos para a amostra LvEt800 pode ser visualizada na **Figura 4-39**.

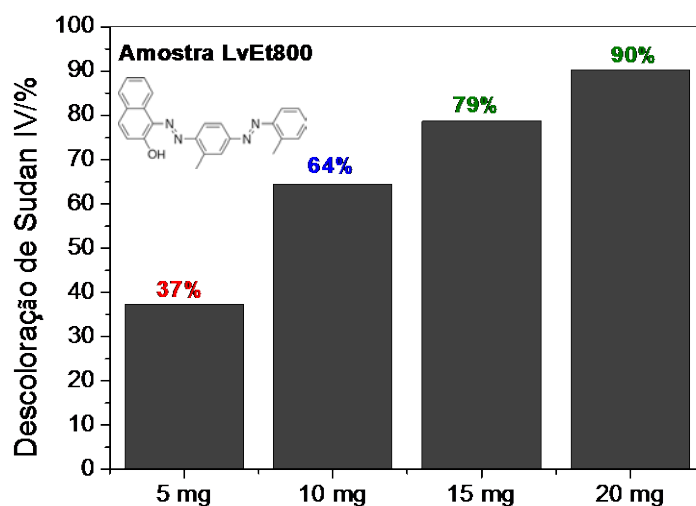


Figura 4-39 - Influência da quantidade de catalisador empregada na reação do tipo Fenton clássico (temperatura ambiente, 60 min reação, 5 mL Sudan-IV em decalina – 500 ppm, 1 mL H₂O₂ 30%, 10 mg material).

Na **Figura 4-39** é possível observar que a eficiência de descoloração do corante aumentou de 64 para 90% com variação de 10 para 20 mg de material anfífilo. Devido a este resultado, a proporção de 20 mg foi escolhida como ótima a ser testada com contaminantes sulfurados e nitrogenados. A influência do tempo de reação também foi investigada para os materiais anfífilos de alumina, mostrando também que após 60 min não há melhora significativa na eficiência da reação. Para a mesma amostra, LvEt800, a remoção dentro de 1 h, foi de 90%, enquanto que em 12 h, foi de 93%. A variação do volume da solução aquosa de H₂O₂ de 0,5 para 1,5 mL produziu resultados semelhantes, não justificando o aumento da quantidade de peróxido. Com base nestes resultados, pode-se dizer que a eficiência da reação depende, essencialmente, dos materiais anfífilos, de suas propriedades e sua proporção no sistema.

Os materiais anfífilos de lama vermelha com etanol (conjunto LvEt) foram testados em reações de oxidação dos compostos sulfurados tiofeno e dibenzotiofeno. Os resultados obtidos nos experimentos com tiofeno à temperatura ambiente são apresentados na **Figura 4-40**.

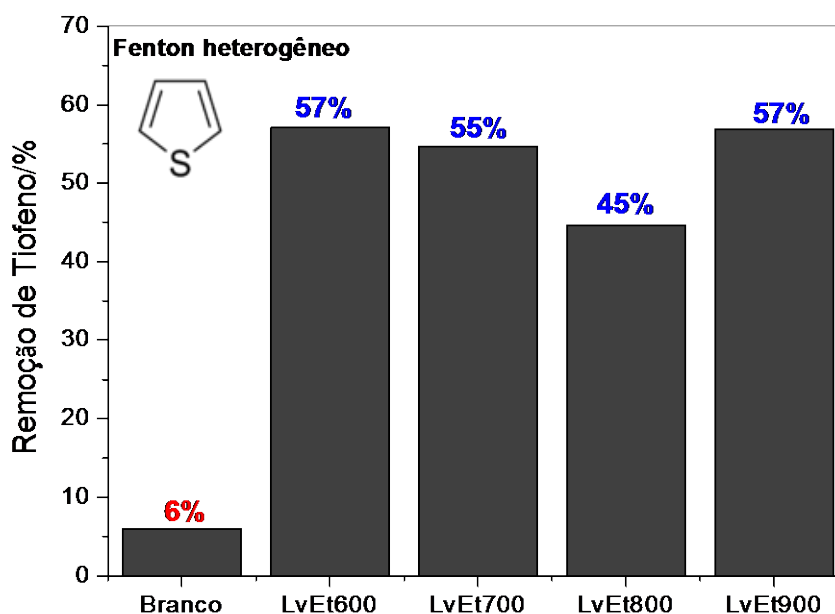


Figura 4-40 - Oxidação de tiofeno catalisada por materiais anfífilos de Lv com carbono (temperatura ambiente, 60 min reação, 20 mg material, 5 mL tiofeno em ciclohexano – 500 ppm S, 1 mL H₂O₂ 30%).

Uma redução muito pequena na concentração de tiofeno é observada na ausência dos compósitos (experimento branco). No entanto, a remoção de tiofeno atinge ca. 57 % em uma hora, na presença dos materiais LvEt600 e 900. O aumento

da eficiência pode ser atribuído à formação de uma emulsão entre as fases oleosa e aquosa promovidas pelos materiais anfífilos.

A influência da temperatura de reação foi estudada em experimentos de oxidação de tiofeno. Observou-se que a variação de temperatura ambiente para 60 °C melhora a oxidação em ca. 10% em 60 min. Por outro lado, em temperaturas superiores a 60 °C, a eficiência de reações é reduzida, o que pode estar associado à decomposição térmica do peróxido de hidrogênio nessa temperatura.

A remoção do dibenzotiofeno (DBT) foi acompanhada por testes de Fenton heterogêneo por até 12 h (**Figura 4-41**). Os compósitos foram deixados inicialmente em contato apenas com as soluções de DBT por 1h e não houve diminuição da concentração por adsorção. A lama vermelha pura obteve remoção máxima de 12% do DBT. A capacidade de remoção do DBT por Fenton heterogêneo por 1 h forneceu bons resultados para os compósitos testados, LvEt700, 800 e 900 (71, 78 e 72% de remoção do contaminante, respectivamente). Houve pouca variação após 3 e 12 h de oxidação e os compósitos promoveram remoção máxima de 82% em 12 h (LvEt800).

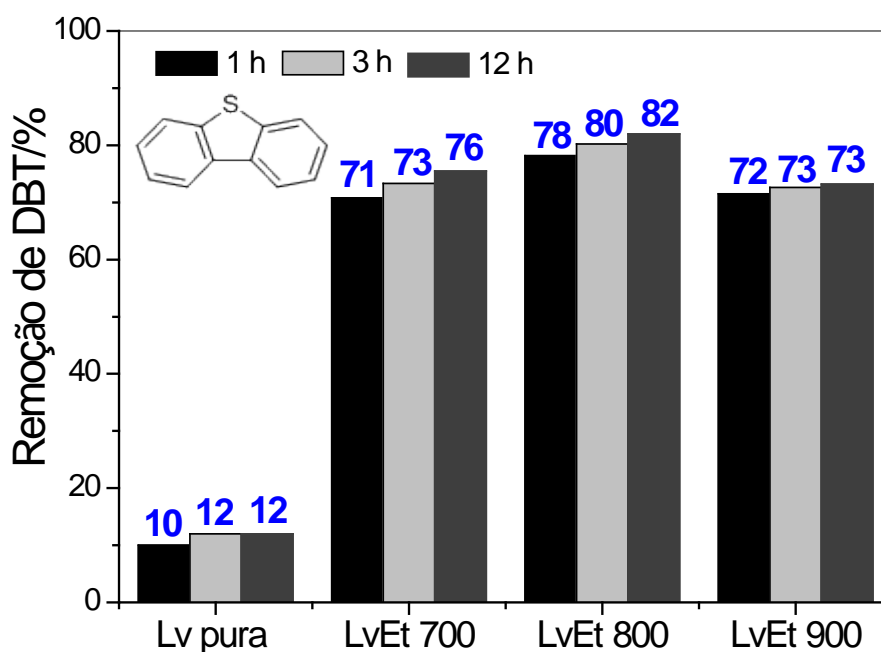


Figura 4-41 - Remoção de DBT por adsorção e Fenton heterogêneo (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em hexano – 500 ppm S, 1 mL H₂O₂ 30).

A **Figura 4-42** apresenta os cromatogramas obtidos para a solução padrão de DBT e para a fase aquosa da reação de oxidação com os materiais anfífilos de lama vermelha e carbono (série LvEt). Os cromatogramas se referem ao tempo de 1 hora de reação.

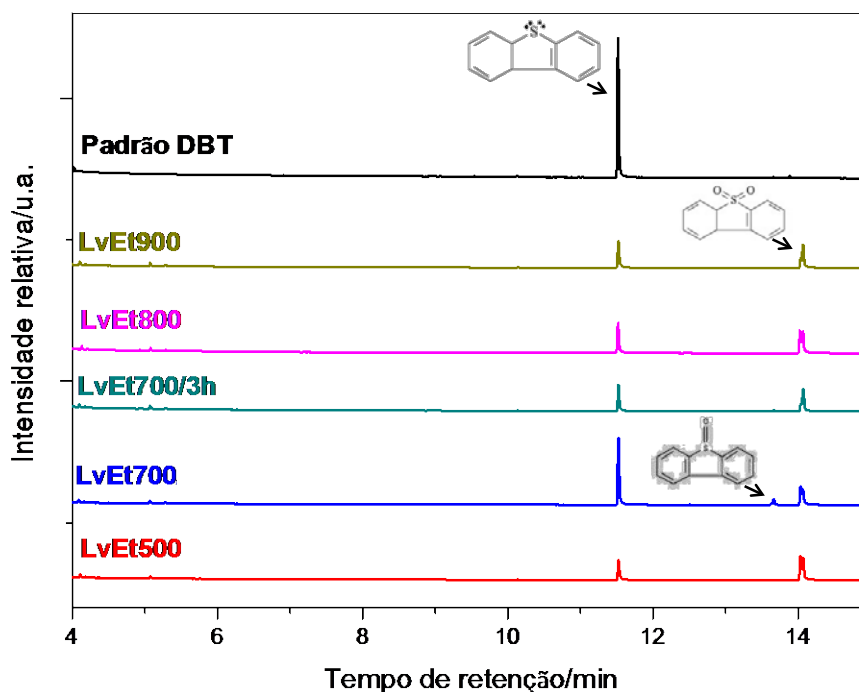


Figura 4-42 – Cromatogramas obtidos por CG-MS para a solução estoque e após 60 min de reação catalisada pelos materiais.

A fase gasosa da reação de oxidação de DBT foi analisada por CG-MS com o objetivo de observar se a oxidação de DBT leva à formação de produtos gasosos. Porém, nenhum produto gasoso contendo S foi detectado, sugerindo que todos os produtos da oxidação estivessem na fase orgânica ou transferidos para a fase aquosa.

A quinolina também foi testada em reações de oxidação com H_2O_2 catalisadas pelos materiais anfílicos de Lv e carbono (**Figura 4-43**).

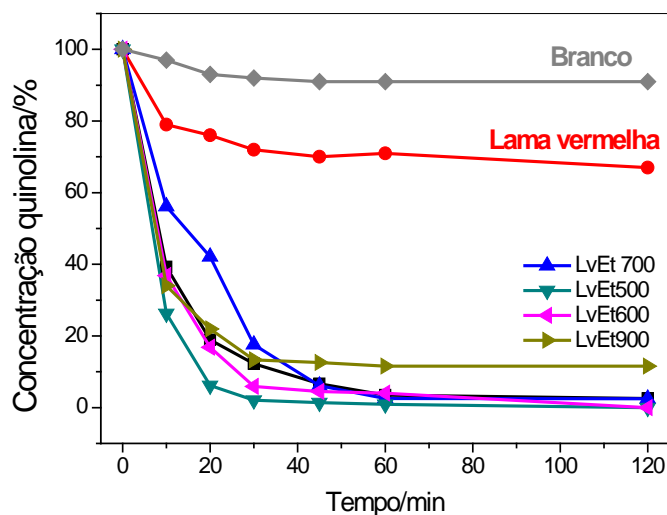


Figura 4-43 – Oxidação de quinolina catalisada por materiais anfílicos de Lv (t.a., 60 min, 20 mg material, 5 mL quinolina em ciclohexano – 500 ppm N, 1 mL H_2O_2 30%).

Os resultados obtidos mostraram que ca. 90% da quinolina é removida em 30 min na presença dos compósitos. Dentro de 60 minutos, aproximadamente 100% da quinolina é removida da fase orgânica (**Figura 4-43**). Sem catalisador apenas 15% do contaminante é removido da fase orgânica (experimento branco) ao longo de 120 min de reação.

Observa-se na **Figura 4-43** que os materiais anfílicos de Lv e carbono (LvEts) exibem perfis muito semelhantes de oxidação da quinolina. Seguindo o mecanismo proposto, moléculas oxidadas são extraídas pela solução aquosa devido à sua polaridade aumentada. A **Figura 4-44(a)** mostra o monitoramento da reação de oxidação da QN na fase orgânica com o compósito LvEt800. Observa-se que no início da reação, até 30 min, há conversão da quinolina em intermediários oxidados que permanecem na fase orgânica. Após cerca de 30 min de reação, esses intermediários são transferidos para a fase aquosa e o equilíbrio da reação é deslocado.

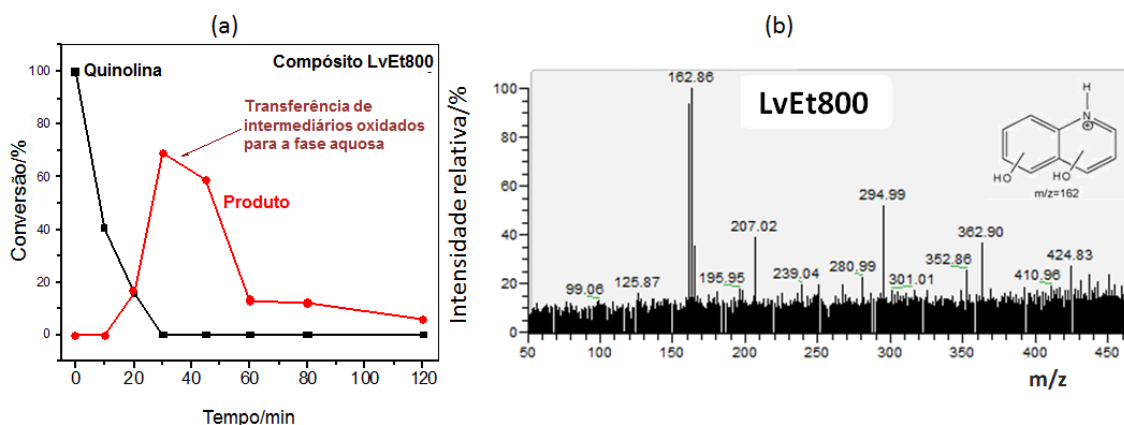


Figura 4-44 – (a) Monitoramento da oxidação de quinolina na fase orgânica e (b) espectro ESI-MS da fase aquosa obtido após 60 min reação.

A **Figura 4-44(b)** mostra o espectros ESI-MS obtido após 60 min de reação na presença do catalisador LvEt800. O principal produto de oxidação da quinolina identificado por ESI-MS na fase aquosa é quinolina +2OH, m/z 162.

4.5. Reações de oxidação bifásicas promovidas pelos compósitos de Lv e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio

Os compósitos de lama vermelha com nanotubos dopados com nitrogênio foram empregados em reações de oxidação bifásicas de dibenzotiofeno (contaminante sulfurado) e quinolina (contaminante nitrogenado). O monitoramento das reações de oxidação bifásicas de dibenzotiofeno (DBT – 50 ppm S) foi realizado por 120 min por espectroscopia na região do UV-Vis (**Figura 4-45**).

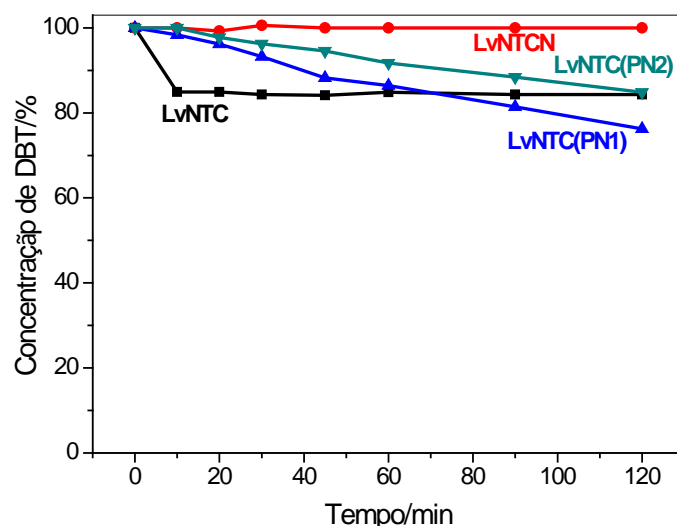


Figura 4-45 – Oxidação de DBT catalisada pelos compósitos anfílicos de Lv e nanotubos de carbono (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL DBT em ciclohexano – 50 ppm S, 1 mL H₂O₂ 30%).

Observa-se na **Figura 4-45** que as reações de oxidação de DBT na presença dos compósitos de Lv e nanotubos exibem perfis muito semelhantes, atingindo remoção máxima de apenas 25% de DBT em 120 min. Esses resultados sugerem que, de maneira geral, os compósitos não são muito eficientes na catálise do processo Fenton para oxidação do S, o que provavelmente está relacionado ao alto teor de carbono desses materiais, que por sua vez, reduz a atuação dos núcleos de ferro na catálise.

Apesar da remoção de DBT da fase orgânica não ser completa, as moléculas de DBT que são removidas da fase orgânica devem ser oxidadas a moléculas mais polares, que são conseqüentemente extraídas pela fase aquosa, como discutido anteriormente. Análises por ESI-MS (**Figura 4-46**) da fase aquosa mostraram que o DBT não é solúvel em água, porém, seus produtos de oxidação são. No início da reação não é observado sinal referente ao DBT na fase aquosa. Porém, após 60 min observa-se a presença de um pico característico de dibenzotiofeno sulfona na fase aquosa.

A ação catalítica dos materiais anfílicos de Lv e nanotubos também foi testada em reações de oxidação do S presente no diesel S1800 (**Figura 4-47**). Observa-se que os compósitos anfílicos de lama vermelha com nanotubos dopados novamente não exibem grande eficiência na oxidação de S, agora presente no diesel. Porém, a similaridade entre os resultados de LvNTC com LvNTC(PN1) e LvNTCN com LvNTC(PN2) é um importante exemplo de como os nanotubos parcialmente dopados

com N se comportam em relação aos nanotubos não dopados ou completamente dopados.

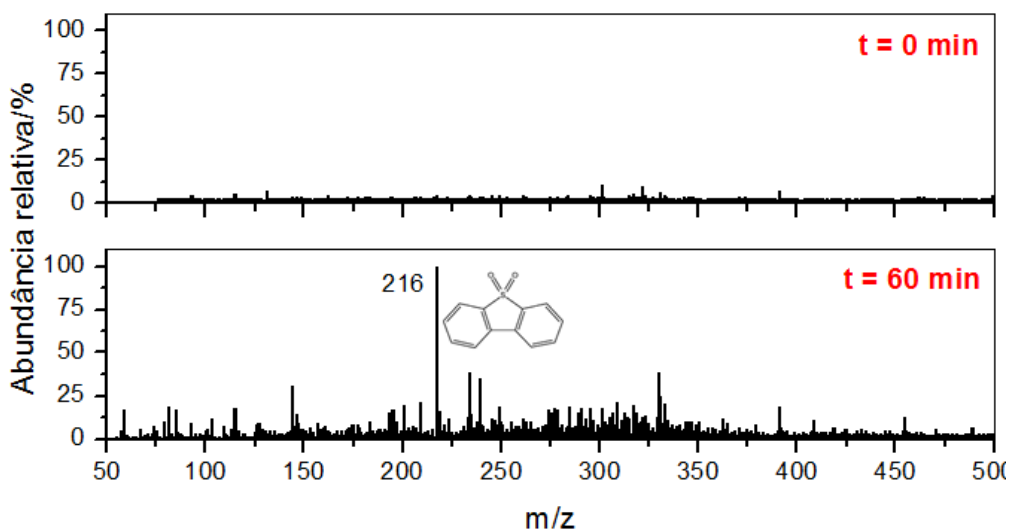


Figura 4-46 – Monitoramento de espécies oxidadas de DBT em fase aquosa por ESI-MS.

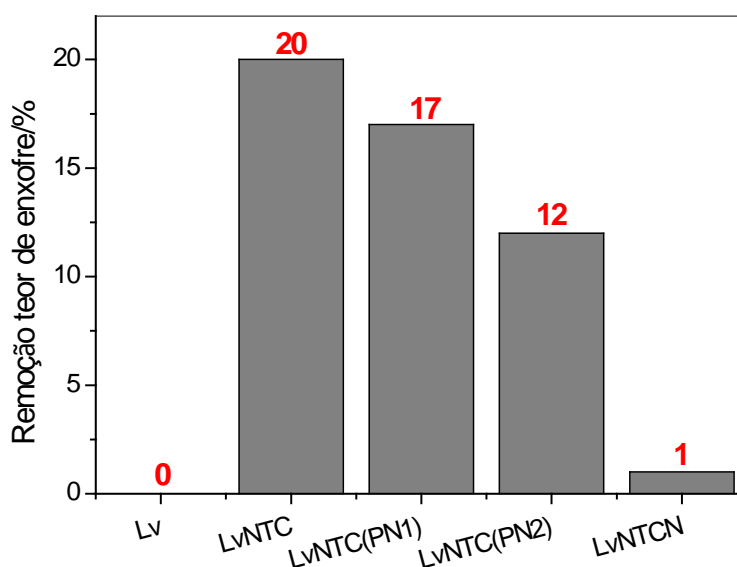


Figura 4-47 – Remoção de enxofre no diesel S1800 pelos anfílicos de Lv com nanotubos (t.a., 60 min, 20 mg material, 5 mL DBT diesel S1800, 1 mL H₂O₂ 30%).

As reações bifásicas de oxidação de quinolina foram monitoradas durante 90 min, já que este contaminante na concentração de 30 ppm apresentou uma remoção mais rápida (Figura 4-48). Os resultados também foram obtidos por espectroscopia na região do UV-Vis. Observa-se que os compósitos de Lv com nanotubos foram mais eficientes na catálise da oxidação de quinolina em comparação com DBT.

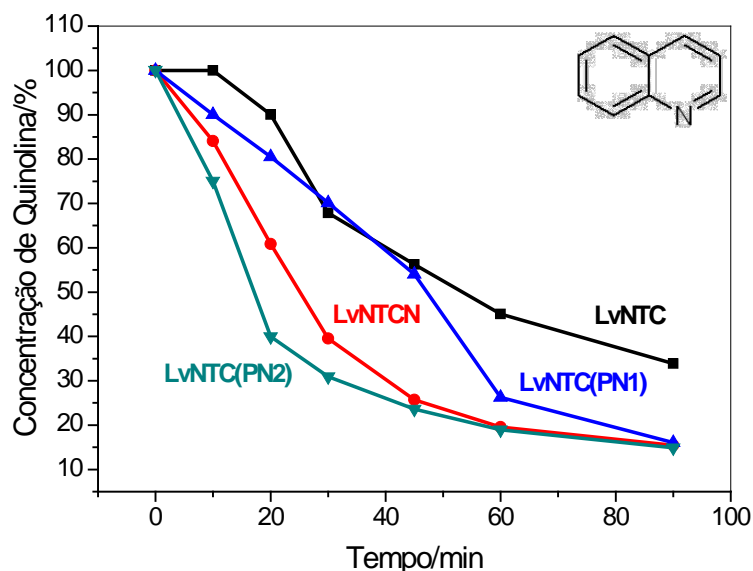


Figura 4-48 – Oxidação de quinolina catalisada pelos compósitos anfílicos de Lv e nanotubos de carbono (temperatura ambiente, 20 mg material, 5 mL quinolina em ciclohexano – 30 ppm N, 1 mL H₂O₂ 30%).

Analisando-se o gráfico da **Figura 4-48**, em 90 min de reação os compósitos contendo nanotubos dopados, LvNTCN, LvNTC(PN1) e LvNTC(PN2) alcançam 90% de oxidação da quinolina, enquanto o compósito contendo nanotubos puros obtém 65% de conversão de quinolina. Porém, é ainda mais interessante observar o início da reação. Em até 45 min de reação existem dois pares de compósitos com perfis muito similares, LvNTC/LvNTC(PN1) e LvNTCN/LvNTC(PN2). Os materiais contendo maior teor de Nitrogênio são aqueles que exibem maior eficiência de remoção, provavelmente por serem mais hidrofílicos e, por isso, interagirem melhor com o substrato quinolina, que é polar. Esses resultados estão completamente de acordo com as caracterizações discutidas no **Capítulo 3** deste trabalho, que mostram que esses dois pares de compósitos exibem propriedades semelhantes.

4.5.1. Comparação entre os resultados de reações de oxidação bifásicas

Os compósitos produzidos neste trabalho foram testados em reações de oxidação bifásicas de diferentes contaminantes orgânicos, i.e. corante lipofílico Sudan-IV, tiofeno, dibenzotiofeno e quinolina. Um resumo das eficiências de remoção dos compósitos é exibido na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1 – Comparação entre a eficiência de remoção dos diferentes contaminantes orgânicos testados em reações de oxidação bifásicas

Eficiência de remoção/%	Compósitos de sílica	Compósitos de nanoalumina	Compósitos de Lv e carbono	Compósitos de Lv e NTCs dopados
Sudan-IV – 500 ppm	-	58 - 75	9 - 79	-
Tiofeno – 500 ppm S	-	-	45 - 57	-
DBT – 500 ppm S	38 - 77	80 - 100	71 - 82	-
DBT – 50 ppm S	25 – 60	-	-	0 – 25
Quinolina – 500 ppm N	40 - 95	85 - 100	90 - 100	-
Quinolina – 30 ppm N	60 - 90	-	-	65 - 85
Diesel 1800	26 - 57	-	-	0 - 20

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 4.1**, algumas considerações podem ser feitas:

- As reações de oxidação do corante lipofílico Sudan-IV foram aplicadas aos compósitos de nanoalumina e LvEt. Observa-se que as eficiências foram semelhantes para estes dois grupos de materiais, porém os resultados obtidos para os compósitos de alumina mostraram uma menor dispersão. Ou seja, os compósitos de nanoalumina exibiram comportamentos mais semelhantes entre si, enquanto a atividade dos LvEt varia um pouco mais dependendo das propriedades de cada material.

- O tiofeno foi inicialmente testado como substrato orgânico sulfurado para as reações de oxidação envolvendo os compósitos de lama vermelha e carbono. Os resultados de remoção não foram muito significativos (45 – 57%) e o tiofeno se mostrou uma molécula de difícil manipulação, devido ao seu forte odor. Além disso, o tiofeno não é apontado na literatura como um composto modelo para o petróleo ou seus combustíveis derivados, que possuem, em geral, moléculas de maior peso molecular.

- A oxidação de dibenzotiofeno na concentração de 500 ppm S foi monitorada por CG-FID e CG-MS para os grupos de anfífilicos de sílica, nanoalumina e LvEt. A série de nanoalumina mostrou resultados muito significativos, atingindo remoção de 100% de todo o DBT em 160 min. Mesmo o material com menor atividade ainda foi eficiente, mostrando 80% de remoção de DBT.

- A remoção de enxofre em reações de oxidação de DBT em concentrações menores (50 ppm) não foi tão eficiente como em maior concentração. Como esperado, quanto menor a concentração de S, mais difícil sua remoção da fase orgânica. Por isso a dificuldade de se produzir diesel S10 industrialmente. Foram realizados testes para DBT 50 ppm S com os compósitos de sílica e Lv com nanotubos dopados. A remoção máxima atingida foi de 60% para o grupo da sílica, o que resulta em uma solução com 20 ppm S. Os materiais de lama vermelha com nanotubos não foram eficientes para este tipo de reação, provavelmente devido ao alto teor de carbono desses materiais, o que reduz a atuação do ferro na catálise.

- A quinolina é uma molécula orgânica nitrogenada presente nos combustíveis fósseis. Comparando-se com DBT, as reações de oxidação de quinolina são mais rápidas e, em geral, atingem maiores níveis de remoção. Essa diferença está provavelmente associada ao maior efeito estérico do DBT e também às diferenças entre os heteroátomos presentes, N e S. A oxidação de quinolina a 500 ppm N foi testada para as séries de sílica, nanoalumina e lama vermelha com etanol. Somente a série de sílica apresentou compósitos com eficiência de remoção menor que 85% e as séries de nanoalumina e Lv com carbono atingiram 100% de remoção em 60 min de reação.

- Quinolina com menor concentração de N também foi testada. Utilizou-se 30 ppm N, concentração que se encontra dentro da faixa ótima de trabalho. Por espectroscopia no UV-Vis. Materiais produzidos a partir de sílica foram testados e mostraram eficiência semelhante aos testes com 500 ppm N, chegando a 90% de oxidação em 45 min. Os compósitos de Lv com nanotubos foram testados e observou-se que foram mais eficientes na catálise da oxidação de quinolina em comparação com DBT. A remoção de até 85% resulta em menos de 5% de N na fase orgânica ao final da reação.

- O enxofre presente em amostras reais de diesel S1800 passaram por reações de oxidação com H_2O_2 catalisada por materiais anfífilicos de sílica e lama vermelha com nanotubos. Os compósitos de lama vermelha não catalisaram a reação de forma efetiva (máximo 20%), como também aconteceu em testes com solução de

DBT em ciclohexano. Os materiais de sílica removeram até 57% do enxofre total presente no diesel, o que ainda não é suficiente. Testes de otimização ainda precisam ser realizados.

O resumo da **Tabela 4.1** comparou as diferentes séries de compósitos produzidas. Porém, alguns compósitos se destacaram seletivamente dentro de cada série. Na **Tabela 4.2** são apontados os materiais que se destacaram como melhores catalisadores de cada série para as reações de oxidação testadas.

Tabela 4.2 – Compósitos que se destacaram como melhores catalisadores em cada série para atuar em reações de oxidação bifásicas

Melhores catalisadores	Compósitos de sílica	Compósitos de nanoalumina	Compósitos de Lv e carbono	Compósitos de Lv e NTCs dopados
Sudan-IV – 500 ppm	-	AFe1% e AFe10%	LvEt600	-
Tiofeno – 500 ppm S	-	-	LvEt600 e LvEt900	-
DBT – 500 ppm S	SFe5%Mo0,5%	AFe5%Mo0,5%, AFe5% e AFe1%Mo0,1%	LvEt800	-
DBT – 50 ppm S	SFe1%Mo0,1%, SFe5%Mo5% e SFe10%Mo1%	-	-	LvNTC(PN1)
Quinolina – 500 ppm N	SFe1% e SFe5%	AFe5%Mo0,5%, AFe5% e AFe10%Mo1%	LvEt500 e LvEt600	-
Quinolina – 30 ppm N	SFe1%Mo0,1% e SFe5%	-	-	LvNTC(PN1), LvNTC(PN2), e LvNTCN
Diesel 1800	SFe1%Mo0,1% e SFe10%Mo1%	-	-	LvNTC

Algumas considerações podem ser feitas em relação aos materiais que se destacaram dentro de cada série:

- De forma geral, os anfífilicos de sílica e nanoalumina de melhor atividade em todas as reações bifásicas testadas são aqueles com caráter mais anfífilico, ou seja, aqueles que apresentam teores de carbono intermediários ~5-8% e ainda sítios de ferro disponíveis para promover a ativação do H_2O_2 no processo Fenton, como Fe1%Mo0,1%, Fe5% e Fe5%Mo0,5%.

- No grupo dos anfífilicos de lama vermelha e carbono, destaca-se o compósito LvEt600. Neste caso o teor de ferro é igual para todos os compósitos, mas o teor de carbono é diferente, e determinante. O material LvEt600 possui teor de carbono intermediário, cerca de 14%, em uma série onde o C% varia de 7 a 30%.

- Os compósitos de lama vermelha e nanotubos de carbono não se mostraram bons catalisadores para as reações de oxidação bifásicas testadas. Portanto, o destaque de alguns materiais frente a outros se torna difícil. A baixa eficiência desta série está provavelmente associada ao seu alto teor de carbono (67 – 91%), que recobre quase totalmente a superfície da Lv e dificulta a atuação do ferro na decomposição do peróxido de hidrogênio. Deste modo, os compósitos produzidos por CVD em leito fluidizado com lama vermelha como suporte e catalisador foram testados na adsorção de contaminantes emergentes em água.

4.6. Adsorção de contaminantes orgânicos em água

Os materiais com nanotubos dopados da série dopada com N não se mostraram bons catalisadores das reações de oxidação bifásicas, o que provavelmente deve estar associado à grande quantidade de carbono formado na superfície da lama vermelha, o que pode reduzir a atuação dos sítios catalíticos de ferro. Entretanto, a hidrofiliçidade gerada pela dopagem dos NTC e a área superficial relativamente alta desses materiais, fazem com que sejam potencialmente interessantes para adsorção de contaminantes em água, como etinilestradiol e bisfenol A.

Os compósitos de lama vermelha e nanotubos de carbono dopados (LvNTC, LvNTCN, LvNTC(PN1) e LvNTC(PN2)) foram então estudados como adsorventes para os contaminantes emergentes, i.e. etinilestradiol e bisfenol A. A **Figura 4-49** mostra os resultados de adsorção após 24 h de contato entre os compósitos e os contaminantes etinilestradiol e bisfenol A, respectivamente.

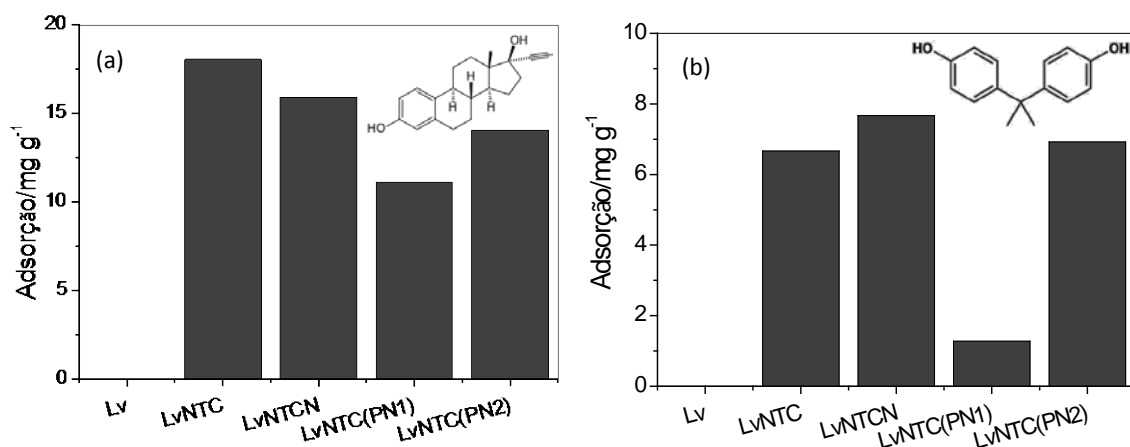


Figura 4-49 – Capacidade de adsorção de (a) etinilestradiol e (b) bisfenol A pelos compósitos anfílicos de Lv e nanotubos de carbono (temperatura ambiente, 24 h, 10 mg de adsorvente e 10 mL de adsorvato 20 mg L⁻¹).

Alguns autores têm demonstrado que a área superficial desempenha importante papel na adsorção de contaminantes orgânicos em água [276]. Porém, outras variáveis, como a química de superfície e a estrutura de poros, podem interferir profundamente nos resultados de adsorção [12, 218]. A química de superfície dos nanotubos dopados com N é diferente da química dos nanotubos não dopados, pela interação que os átomos de N podem ter com as moléculas contaminantes. A estrutura de poros determina a acessibilidade à superfície do adsorvente. Essa acessibilidade pode ser responsável pelas adsorções de etinilestradiol e bisfenol A por compósitos de Lv e nanotubos, que não seguem a mesma tendência da área superficial. Na **Figura 4-50** é apresentada a relação entre o diâmetro médio de poros dos materiais anfílicos (determinado por adsorção/dessorção de N₂) e capacidade de adsorção dos contaminantes etinilestradiol e bisfenol A.

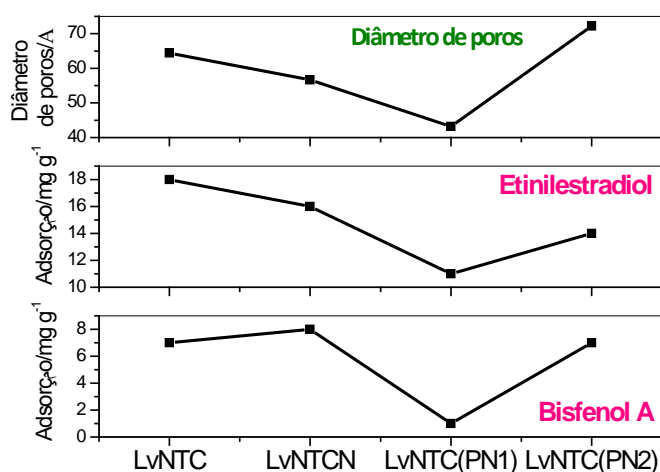


Figura 4-50 – Relação entre o diâmetro de poros dos compósitos adsorventes e suas capacidades de adsorção de etinilestradiol e bisfenol A.

Observa-se na **Figura 4-50** que há uma tendência semelhante entre a variação do diâmetro médio de poros dos compósitos e suas respectivas capacidades de adsorção dos contaminantes etinilestradiol e bisfenol A. Dessa forma, os resultados indicam que a estrutura de poros formada pelo emaranhado de nanotubos desempenha um papel relevante na adsorção dos contaminantes orgânicos em água.

As capacidades de adsorção dos compósitos anfílicos de Lv e nanotubos de carbono dopados com N foram determinadas em função da área superficial desses materiais (**Figura 4-51**).

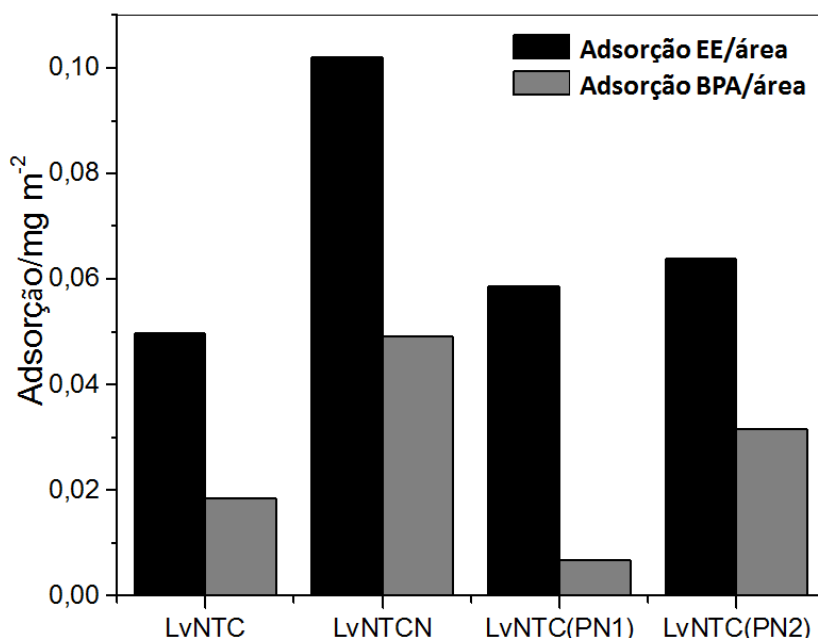


Figura 4-51 – Capacidades de adsorção de etinilestradiol (EE) e bisfenol A (BPA) normalizadas pela área superficial dos compósitos anfílicos de Lv e nanotubos de carbono.

Ao normalizar os resultados pela área superficial específica, observa-se que, de maneira geral, quanto maior o teor de N, maior a capacidade de adsorção. Essa tendência fica clara quando comparamos a capacidade de adsorção de LvNNTCN (9%N) com LvNNTC (2%N) e verificamos que a adsorção do primeiro compósito é duas vezes maior, tanto para EE quanto para BPA. É interessante observar que os contaminantes emergentes testados como adsorvatos, etinilestradiol e bisfenol A, apresentam alto caráter apolar. Portanto, o compósito LvNNTC deveria apresentar alta capacidade de adsorção, o que não é observado. Esses resultados sugerem que a anfifilicidade do material seja determinante para uma boa adsorção desses contaminantes. Como mostrado na **Figura 4-11**, quanto maior o teor de N, maior a

dispersão dos compósitos de Lv e NTC dopados com a fase aquosa, favorecendo assim a adsorção dos contaminantes em meio aquoso.

As isotermas de adsorção de etinilestradiol com os materiais anfífilos de lama vermelha e nanotubos são mostradas na **Figura 4-52**.

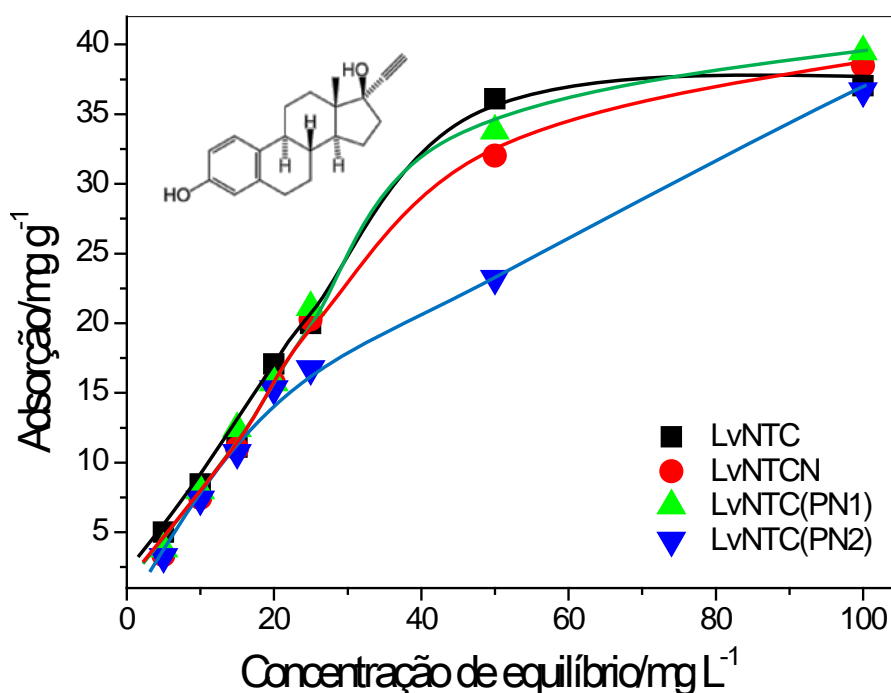


Figura 4-52 – Isotermas de adsorção de etinilestradiol pelos compósitos de Lv e nanotubos de carbono (temperatura ambiente, 24 h, 10 mg adsorvente e 10 mL adsorvato).

Observa-se que até concentrações de equilíbrio próximas a 20 mg L⁻¹, os materiais se comportam de maneira muito semelhante. Somente a partir de 25 mg L⁻¹ é possível comparar os materiais quanto às suas capacidades de adsorção. Os compósitos LvNTC, LvNTCN, LvNTC(PN1) apresentam capacidades de adsorção próximas em concentrações mais baixas (até 50 mg L⁻¹) de 36, 32 e 34 mg de contaminante por grama de material, respectivamente. Por outro lado, LvNTC(PN2) apresenta um capacidade menor de adsorção, 23 mg g⁻¹ em soluções mais diluídas, Porém, as isotermas nos indicam que os compósitos parecem atingir capacidades máximas de adsorção em níveis semelhantes e próximas a 40 mg de contaminante por grama de material adsorvente.

Isotermas de adsorção de bisfenol A também foram construídas e são mostradas na **Figura 4-53**.

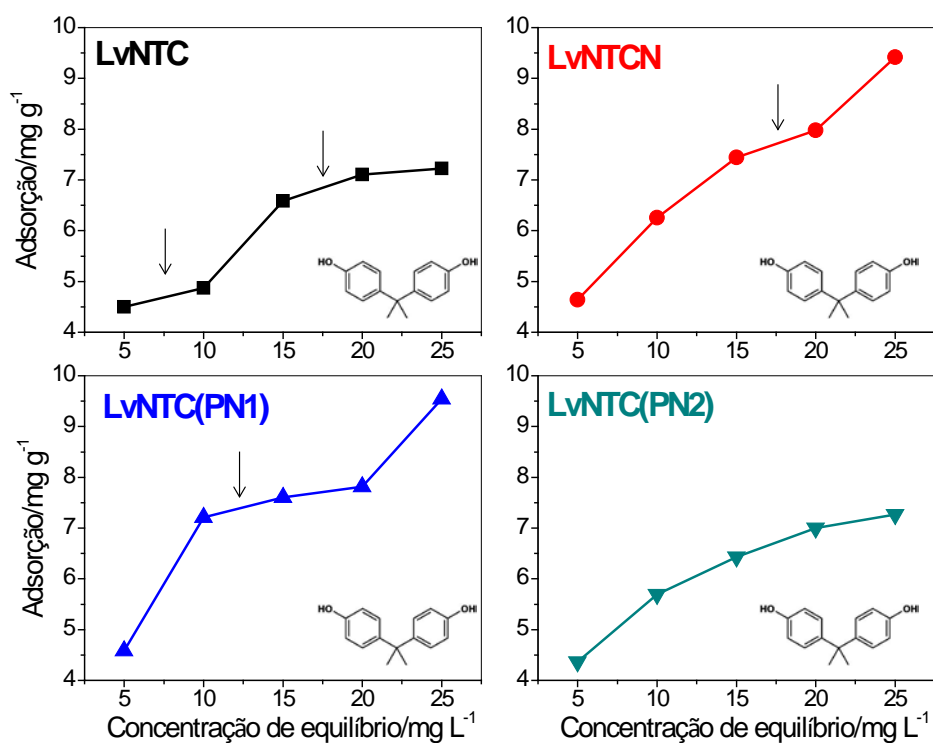


Figura 4-53 – Isotermas de adsorção de bisfenol A pelos compósitos anfílicos de Lv e nanotubos de carbono (temperatura ambiente, 24 h, 10 mg adsorvente e 10 mL adsorvato).

A análise das isotermas indica que a adsorção de bisfenol A sobre o compósito LvNTC apresenta dois patamares bem definidos, entre concentrações de equilíbrio de 5 e 10 mg L⁻¹ e a partir de 15 mg L⁻¹. Esses patamares indicam que a adsorção de bisfenol A acontece em mais de uma camada [218]. As isotermas de adsorção sobre os compósitos LvNTCN e LvNTC(PN1) apresentam um patamar de adsorção em concentrações menores que 20 mg L⁻¹. Por outro lado, a isoterma gerada para LvNTC(PN2) não apresenta patamar nítido de adsorção. Na concentração de 25 mg L⁻¹, os materiais LvNTCN e LvNTC(PN1) atingem capacidades de adsorção próximas de 10 mg g⁻¹, enquanto LvNTC e LvNTC(PN2) adsorvem cerca de 7 mg g⁻¹ de bisfenol A.

Os resultados obtidos nos experimentos de adsorção de etinilestradiol e bisfenol A em água mostram que os compósitos de lama vermelha e nanotubos de carbono são adsorventes promissores.

5. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que compósitos anfífilos magnéticos podem ser produzidos a partir de matrizes sintéticas, como sílica e alumina nanoparticulada, ou mesmo a partir de um rejeito industrial, a lama vermelha. A composição dos materiais de sílica ou nanoalumina foi determinada por espectroscopia Mössbauer e difração de raios X, que mostrou como principais fases metálicas, γ -Fe(C), Fe_xC_y e Fe^0 , além de fases oriundas da interação entre nanopartículas de ferro e a matriz, $Fe_2SiO_4/Fe-Si-C$ e $Fe-Al$, respectivamente para sílica e nanoalumina. O teor de carbono foi determinado por análises térmica e elementar, variando de 3 a 16% nos materiais de sílica e de 2 a 20% nos materiais de nanoalumina. Caracterizações por microscopias eletrônicas e espectroscopia Raman mostraram que o carbono depositado nesses materiais é composto por nanotubos, nanofibras, carbono grafítico e também amorfo. Entretanto, o carbono depositado na superfície dos compósitos de nanoalumina é aparentemente mais homogêneo e mais organizado que nos compósitos de sílica. Esse resultado está provavelmente associado à estrutura fibrosa da matriz nanoalumina, que favorece a dispersão das nanopartículas de catalisadores metálicos, impedindo que se aglomerem.

Duas séries de compósitos a base de lama vermelha foram estudadas: (i) Lv parcialmente recoberta por estruturas de carbono por processo CVD em leito fixo utilizando etanol como fonte de carbono (30 mL min^{-1}) e (ii) Lv com nanotubos de carbono dopados com N, crescidos por um processo combinado de redução + CVD em leito fluidizado utilizando etileno e/ou acetonitrila (600 mL min^{-1}) como fontes de C e N, respectivamente. O ferro presente na composição natural da lama vermelha (~30% na forma de Fe_2O_3 e $Fe(Al/Si)O$) foi utilizado como catalisador metálico para a deposição de C, gerando as fases reduzidas Fe_3O_4 , FeO , Fe_xC_y e Fe^0 após as reações. Óxidos termicamente estáveis da Lv, como SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 , atuaram como suporte para crescimento das nanoestruturas de carbono. Caracterizações por microscopias eletrônicas e espectroscopia Raman mostraram que o carbono depositado nos materiais produzidos com etanol também é misto, sendo composto por nanotubos, nanofibras, carbono grafítico e também amorfo. Porém, maior quantidade de carbono foi depositada nesses compósitos de Lv (7 a 42%) do que nos compósitos de sílica (3 a 16 %) e nanoalumina (2 a 20%). A síntese dos compósitos de lama em leito fluidizado com etileno e/ou acetonitrila levou à formação de grandes quantidades de carbono (65 – 90%) na superfície da matriz na forma seletiva de nanotubos de carbono. Observou-se em imagens microscópicas que os nanotubos sintetizados

parcial ou totalmente com acetonitrila (dopados com N) possuem estrutura diferente daqueles sintetizados apenas com etileno. Os nanotubos dopados com N possuem estrutura segmentada, como um bambu.

Todos os materiais produzidos neste trabalho apresentaram propriedades magnéticas, o que facilita a utilização e remoção desses compósitos em aplicações em sistemas líquidos, como as estudadas neste trabalho: formação e quebra de emulsões, catálise de reações em sistemas bifásicos e adsorção de contaminantes orgânicos em água.

A anfifilicidade dos materiais pode ser modificada em função do teor de carbono e do quanto esse material recobre a matriz. Os resultados mostraram que os compósitos mais anfifílicos são, em geral, aqueles que possuem quantidades de carbono intermediárias que recobrem parcialmente as matrizes.

Observou-se que a agitação de sistemas bifásicos contendo compósitos anfifílicos magnéticos levou à formação de emulsões reversíveis. Os compósitos são capazes de se adsorverem na superfície de gotículas de uma fase dispersas em outra devido ao caráter anfifílico. Além disso, quando a formação da emulsão não é mais desejada, esses compósitos podem ser atraídos por um campo magnético externo, favorecendo a coalescência das gotículas e a consequente separação das fases. Todos os materiais anfifílicos testados se mostraram bons emulsificantes/demulsificantes sólidos nos testes com misturas de água com diferentes fases orgânicas, como óleo de soja, decalina, biodiesel e cicloexano. Testes de reutilização sugeriram que os materiais podem ser utilizados por até 5 ciclos de emulsificação ou desemulsificação sem perda significativa de eficiência.

Os compósitos se mostraram ativos nas reações de oxidação estudadas por duas razões: (i) por promoverem um aumento da interface entre reagentes pela formação da emulsão e (ii) pela decomposição do H_2O_2 em $\cdot OH$ *in situ*, ou muito próximas das moléculas a serem oxidadas. Os resultados mostraram que a eficiência dos compósitos é função da combinação de duas variáveis: (i) disponibilidade de núcleos metálicos ativos, que catalisam a reação Fenton e (ii) recobrimento parcial lipofílico, que contribui para a anfifilicidade do compósito sem desativar os catalisadores metálicos. No grupo dos materiais preparados a partir de matrizes inorgânicas sintéticas, sílica e nanoalumina, os compósitos com Fe1%Mo0,1% Fe5% e Fe5%Mo0,5% se mostraram mais eficientes. Na série de lama vermelha com etanol, o compósito produzido a 600 °C se destacou. Os compósitos preparados com nanotubos de carbono dopados com N na superfície da Lv não se mostraram muito ativos para a

catálise de reações de oxidação bifásicas. Esse resultado está provavelmente associado ao alto teor de C depositado, o que prejudica a atuação dos núcleos de ferro na decomposição do oxidante, H_2O_2 . Entretanto, a utilização desses materiais como adsorventes de contaminantes orgânicos foi promissora. Os resultados mostraram que a introdução de N na estrutura carbonácea favorece a adsorção dos contaminantes em meio aquoso, devido provavelmente ao aumento de hidrofiliabilidade dos materiais carbonáceos fazendo com que se dispersem melhor em meio aquoso.

6. Referências

- [1] A.A.S. Oliveira, I.F. Teixeira, L.P. Ribeiro, J.C. Tristao, A. Dias, R.M. Lago, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (2010) 2184-2188.
- [2] P.G. de Gennes, *Reviews of Modern Physics* 64 (1992) 645-648.
- [3] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D.E. Resasco, *Science (Washington, DC, U. S.)* 327 (2010) 68-72.
- [4] W.F. Souza, M.C. Pereira, L.C. A. Oliveira, *Fuel* 96 (2012) 604-607.
- [5] A.P.C. Teixeira, A.D. Purceno, A.S. Barros, B.R.S. Lemos, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, E.C.O. Nassor, C.C. Amorim, F.C.C. Moura, M.G. Hernandez-Terrones, F.M. Portela, R.M. Lago, *Catal. Today* Ahead of Print.
- [6] S. Drexler, J. Faria, M.P. Ruiz, J.H. Harwell, D.E. Resasco, *Energy Fuels* 26 (2012) 2231-2241.
- [7] A.D. Purceno, A.P.C. Teixeira, N.J.d. Souza, L.E. Fernandez-Outon, J.D. Ardisson, R.M. Lago, *J. Colloid Interface Sci.* 379 (2012) 84-88.
- [8] A.A.S. Oliveira, I.F. Teixeira, T. Christofani, J.C. Tristão, I.R. Guimarães, F.C.C. Moura, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 144-151.
- [9] I.F. Teixeira, A.A.d.S. Oliveira, T. Christofani, F.C.C. Moura, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 10203-10208.
- [10] B.R.S. Lemos, A.P.C. Teixeira, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, L.E. Fernandez-Outon, C.C. Amorim, F.C.C. Moura, R.M. Lago, *Applied Sciences* 2 (2012) 513-524.
- [11] R. Tarnawski, M. Ulbricht, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 374 (2011) 13-21.
- [12] A.P.C. Teixeira, A.D. Purceno, C.C.A. de Paula, J.C.C. da Silva, J.D. Ardisson, R.M. Lago, *Journal of Hazardous Materials* 248-249 (2013) 295-302.
- [13] R.V.F. Mambrini, T. L.; Dias, A.; Oliveira, L. C.; Araujo, M. H.; Moura, F.C., *J. Hazard. Mater.* 241-242 (2012) 73-81.
- [14] A.A.S. Oliveira, I.F. Teixeira, L.P. Ribeiro, E. Lorençon, J.D. Ardisson, L. Fernandez-Outon, W.A.A. Macedo, F.C.C. Moura, *Applied Catalysis A: General* 456 (2013) 126-134.
- [15] T. Christofani, *Materiais nanoestruturados anfílicos magnéticos à base de sílica para oxidação de compostos nitrogenados e sulfurados do petróleo*, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- [16] I.A. Auflem, *Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability*, Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology Trondheim, 2002.
- [17] K. Arnold, H.V. Smith, *Petroleum Engineering Handbook*, 1992.
- [18] R.P. Silva, *Geração e Caracterização Reológica de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicações em Projetos de Separadores Gravitacionais.*, Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [19] S.U. Pickering, *Journal of the Chemical Society, Transactions* 91 (1907) 2001-2021.
- [20] S. Levine, B.D. Bowen, S.J. Partridge, *Colloids and Surfaces* 38 (1989) 325-343.
- [21] S. Arditty, V. Schmitt, F. Lequeux, F. Leal-Calderon, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 44 (2005) 381-393.
- [22] J. Thieme, S. Abend, G. Lagaly, *Colloid & Polymer Science* 277 (1999) 257-260.
- [23] K. Ioulalen, R. Raynal, *Cosmetic or dermatopharmaceutical composition in the form of beads and methods for preparing same*, 6572892, United States, 2003.
- [24] A. Benichou, A. Aserin, R. Lutz, N. Garti, *Food Hydrocolloids* 21 (2007) 379-391.

- [25] D. Forster, G.S. Jacob, J.M. Warner, Particles comprising amphiphilic copolymers, Google Patents, 2002.
- [26] M.H. Seo, Y.W. Yi, J.W. Yu, Stable polymeric micelle-type drug composition and method for the preparation thereof, Google Patents, 2007.
- [27] J.R. Bragg, Oil recovery method using an emulsion, Google Patents, 1999.
- [28] J.D. McLean, P.M. Spiecker, A.P. Sullivan, P.K. Kilpatrick, Structures and Dynamics of Asphatenes, New York, 1998.
- [29] A.M. Al-Sabagh, A.M. Badawi, M.R. Noor El-Den, Petroleum Science and Technology 20 (2002) 887-914.
- [30] A.M. Al-Sabagh, N.S. Ahmed, A.M. Nassar, M.M. Gabr, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 216 (2003) 9-19.
- [31] A.M. Al-Sabagh, N.E. Maysour, M.R. Noor El-Din, Journal of Dispersion Science and Technology 28 (2007) 547-555.
- [32] A.M. Al-Sabagh, M.R. Noor El-Din, S. Abo-El Fotouh, N.M. Nasser, Journal of Dispersion Science and Technology 30 (2009) 267-276.
- [33] M. Shen, D.E. Resasco, Langmuir 25 (2009) 10843-10851.
- [34] A.A.S. Oliveira, Compósitos Anfífilicos Magnéticos à base de Nanotubos/Nanofibras de Carbono Produzidos a partir de Lama Vermelha, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- [35] D. Cole-Hamilton, S.L. Desset, Additive for catalysis in biphasic reaction systems, The University Court of the University of St Andrews, UK . 2008, p. 26pp.
- [36] Y.-q. Yuan, Y. Wang, S.-r. Guo, Huaxue Shiji 32 (2010) 465-469.
- [37] R.M. West, Z.Y. Liu, M. Peter, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 296 (2008) 18-27.
- [38] H.J.V. Barros, B.E. Hanson, E.V. Gusevskaya, S.E.N. dos, Appl. Catal., A 278 (2004) 57-63.
- [39] M.H. Entezari, A. Keshavarzi, Ultrason Sonochem 8 (2001) 213-216.
- [40] E.L. Kunkes, D.A. Simonetti, R.M. West, J.C. Serrano-Ruiz, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic, Science 322 (2008) 417-421.
- [41] E. Karimi, I.F. Teixeira, L.P. Ribeiro, A. Gomez, R.M. Lago, G. Penner, S.W. Kycia, M. Schlaf, Catalysis Today 190 (2012) 73-88.
- [42] S. Ma, J. Thiele, X. Liu, Y. Bai, C. Abell, W.T.S. Huck, Small 8 (2012) 2356-2360.
- [43] M. Bagherzadeh, R. Latifi, L. Tahsini, J. Mol. Catal. A: Chem. 260 (2006) 163-169.
- [44] I. Garcia-Bosch, X. Ribas, M. Costas, Adv. Synth. Catal. 351 (2009) 348-352.
- [45] S. Bednarz, B. Ryś, D. Bogdał, Molecules (Basel, Switzerland) 17 (2012) 8068-8078.
- [46] M.L. Kuznetsov, Y.N. Kozlov, D. Mandelli, A.J.L. Pombeiro, G.B. Shul'pin, Inorganic Chemistry 50 (2011) 3996-4005.
- [47] Z. Jiang, H. Lü, Y. Zhang, C. Li, Chinese Journal of Catalysis 32 (2011) 707-715.
- [48] M.T. Timko, J.M. Diffendal, J.W. Tester, K.A. Smith, W.A. Peters, R.L. Danheiser, J.I. Steinfeld, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 5503-5507.
- [49] H.H.Y. Uenveren, R. Schomaecker, Catal. Lett. 110 (2006) 195-201.
- [50] Q. Liu, W. Wei, M. Lu, F. Sun, J. Li, Y. Zhang, Catal. Lett. 131 (2009) 485-493.
- [51] S. Dietz, T. Scholten, Biphasic hydroformylation of higher olefins, American Institute of Chemical Engineers, 2005, pp. 21G/21-21G/25.
- [52] K. Kumpabooth, J.F. Scamehorn, S. Osuwan, J.H. Harwell, Sep. Sci. Technol. 34 (1999) 157-172.

- [53] F.M. Collins, A.R. Lucy, C. Sharp, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 117 (1997) 397-403.
- [54] I. Suelves, C.A. Islas, M. Millan, C. Galmes, J.F. Carter, A.A. Herod, R. Kandiyoti, *Fuel* 82 (2003) 1-14.
- [55] L.R. Snyder, B.E. Buell, *Analytical Chemistry* 40 (1968) 1295-1302.
- [56] W.F. Souza, I.R. Guimarães, M.C. Guerreiro, L.C.A. Oliveira, *Applied Catalysis A: General* 360 (2009) 205-209.
- [57] M. Guyon, F. Blejean, C. Bert, L. Faou, SAE Technical Paper 982607 (1998).
- [58] J.E. Thomas, *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- [59] M.B. Amin, T. Husain, *Atmospheric Environment* 28 (1994) 2261-2276.
- [60] T. Ching-Yu, H. Yi-Chia, S. Shih-Yung, H. Jing-Yang, L. Cheng-Hsiu, L. Chia-Chi, H. Chien-Chang, L. Yung-Po, *BMC Public Health* 12 (2012) 4-4.
- [61] P.J. Doherty, R.M. Hoes, A. Robbat, C.M. White, *Analytical Chemistry* 56 (1984) 2697-2701.
- [62] C.S. Creaser, F. Krokos, K.E. O'Neill, M.J.C. Smith, P.G. McDowell, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 4 (1993) 322-326.
- [63] Aboul-Gheit, A. Kadry, *Applied Catalysis* 16 (1985) 39-47.
- [64] A. Marafi, S. Fukase, M. Al-Marri, A. Stanislaus, *Energy & Fuels* 17 (2003) 661-668.
- [65] C. Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263.
- [66] DIESEL E EMISSÕES - A NOVA LEGISLAÇÃO 2012, in: A. Cantero (Ed.), ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores, 2012.
- [67] PROCONVE: PROGRAMA DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DO AR POR VEÍCULOS AUTOMOTORES, Brasil, Ministério do Meio Ambiente - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), 2010.
- [68] P. Zeuthen, K.G. Knudsen, D.D. Whitehurst, *Catalysis Today* 65 (2001) 307-314.
- [69] A.L. Nuzhdin, K.A. Kovalenko, D.N. Dybtsev, G.A. Bukhtiyarova, *Mendeleev Communications* 20 (2010) 57-58.
- [70] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (1994) 218-222.
- [71] A. Takahashi, F.H. Yang, R.T. Yang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 2487-2496.
- [72] R.T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals & Applications*, Wiley-Interscience, New York, 2003.
- [73] P.S. Tam, J.R. Kittrell, J.W. Eldridge, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29 (1990) 321-324.
- [74] J.H. Chang, Y.J. Kim, B.H. Lee, K.-S. Cho, H.W. Ryu, Y.K. Chang, H.N. Chang, *Biotechnology Progress* 17 (2001) 876-880.
- [75] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607-631.
- [76] T. Aida, D. Yamamoto, *Preprint Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* 39 (1993) 623.
- [77] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels* 14 (2000) 1232-1239.
- [78] P. De Filippis, M. Scarsella, *Energy & Fuels* 17 (2003) 1452-1455.
- [79] L. Chen, S. Guo, D. Zhao, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 14 (2006) 835-838.

- [80] F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas, *Fuel Processing Technology* 42 (1995) 35-45.
- [81] K. Yazu, Y. Yamamoto, T. Furuya, K. Miki, K. Ukegawa, *Energy & Fuels* 15 (2001) 1535-1536.
- [82] M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, *Applied Catalysis A: General* 219 (2001) 267-280.
- [83] H. Mei, B.W. Mei, T.F. Yen, *Fuel* 82 (2003) 405-414.
- [84] F. Al-Shahrani, T. Xiao, S.A. Llewellyn, S. Barri, Z. Jiang, H. Shi, G. Martinie, M.L.H. Green, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 311-316.
- [85] V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, *Journal of Catalysis* 198 (2001) 179-186.
- [86] A. Treiber, P.M. Dansette, H. El Amri, J.-P. Girault, D. Ginderow, J.-P. Mornon, D. Mansuy, *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997) 1565-1571.
- [87] A. Chica, A. Corma, M.E. Dómine, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 299-308.
- [88] Y. Fang, H. Hu, *Catalysis Communications* 8 (2007) 817-820.
- [89] J.T. Sampanthar, H. Xiao, J. Dou, T.Y. Nah, X. Rong, W.P. Kwan, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 85-93.
- [90] S. Murata, K. Murata, K. Kidena, M. Nomura, *Energy & Fuels* 18 (2003) 116-121.
- [91] A.S. Rappas, Unipure Corporation, US Patents US 6,402,940; US 6,406,616, 1978.
- [92] A.P.C. Teixeira, Síntese de nanotubos de carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas, CDTN/CIÊNCIA E TECNOLOGIA DAS RADIAÇÕES, MINERAIS E MATERIAIS, Belo Horizonte, 2010.
- [93] A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 6484-6492.
- [94] C.F. Santa, M. Jaber, J.L. Guth, L. Sierra, *Microporous and Mesoporous Materials* 173 (2013) 53-63.
- [95] E. Disa, K. Gue´rin, M. Dubois, N.g. Nome`de-Martyr, F. Jestin, A. Hamwi, C.c. Soubeyrand, M. Manteghetti, *Carbon* 55 (2013) 23-33.
- [96] A.M. Ebrahim, B. Levasseur, T.J. Bandosz, *Langmuir* 29 (2013) 6895-6902.
- [97] G.A. Kovalenko, L.V. Perminova, T.V. Chuenko, N.A. Rudina, S.I. Moseenkov, V.L. Kuznetsov, *Kinetics and Catalysis* 54 (2013) 749-760.
- [98] N.F. Attia, S.M. Lee, H.J. Kim, K.E. Geckeler, *Microporous and Mesoporous Materials* 173 (2013) 139-146.
- [99] R. Hu, G. Jiang, X. Wang, X. Xi, R. Wang, *Bull. Mater. Sci.* 36 (2013) 1091-1095.
- [100] C. André, R. Aljhani, L. Lethier, Y.C. Guillaume, *Anal Bioanal Chem* 406 (2014) 905-909.
- [101] J. Guo, P. Saha, J. Liang, M. Saha, B.P. Grady, *J Therm Anal Calorim* 113 (2013) 467-474.
- [102] H. Kou, Y. Zhu, M. Chen, Y. Zeng, Y. Pan, J. Guo, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 245-250.
- [103] X.N. Tian, L. Luo, Z. Jiang, X.S. Zhao, *Surface Review and Letters* 18 (2011) 229-239.
- [104] D. Pandey, G. Deo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 382 (2014) 23-30.
- [105] S. Kiatphuengporn, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, *Chemical Engineering Journal* 240 (2014) 527-533.
- [106] S.K. Das, P. Mohanty, S. Majhi, K.K. Pant, *Applied Energy* 111 (2013) 267-276.
- [107] S.K. Das, S. Majhi, P. Mohanty, K.K. Pant, *Fuel Processing Technology* 118 (2014) 82-89.
- [108] P.R. Karandikar, J.-Y. Park, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, K.-S. Ha, G.J. Kwak, H.-G. Park, J.Y. Cheon, *ChemCatChem* 5 (2013) 1461-1471.

- [109] E. Sari, M. Kim, S.O. Salley, K.Y. Simon Ng, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 261–269.
- [110] Y. Lu, X. Liang, C. Qi, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 419–424.
- [111] W. Linxi, W. Ye, X. Liang, *Kinetics and Catalysis* 54 (2013) 378–381.
- [112] H. Xie, R. Zhang, Y. Zhang, P. Li, Y. Jin, F. Wei, *Carbon* 52 (2013) 535-540.
- [113] A.J. Binder, Z.-A. Qiao, G.M. Veith, S. Dai, *Catal Lett* 143 (2013) 1339–1345.
- [114] C. Hai, T. Shirai, M. Fuji, *Advanced Powder Technology* 24 (2013) 824-828.
- [115] S.R. Inbaraj, R.M. Francis, N.V. Jaya, A. Kumar, *Ceramics International* 38 (2012) 4065-4074.
- [116] A. Gergely, Z. Pászti, O. Hakkel, E. Drotár, J. Mihály, E. Kálmán, *Materials Science and Engineering: B* 177 (2012) 1571-1582.
- [117] J. Liu, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 107-110.
- [118] J. Liu, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 922-925.
- [119] K. Rana, G. Kucukayan-Dogru, E. Bengu, *Applied Surface Science* 258 (2012) 7112-7117.
- [120] G. Blugan, M. Michalkova, M. Hnatko, P. Šajgalík, T. Minghetti, C. Schelle, T. Graule, J. Kuebler, *Ceramics International* 37 (2011) 3371-3379.
- [121] D. Manikandan, R.V. Mangalaraja, R.E. Avila, R. Siddheswaran, S. Anathakumar, *Applied Clay Science* 71 (2013) 37-41.
- [122] T. Ohashi, R. Kato, T. Ochiai, T. Tokune, H. Kawarada, *Diamond and Related Materials* 24 (2012) 184-187.
- [123] P. Trinsoutrot, C. Rabot, H. Vergnes, A. Delamoreanu, A. Zenasni, B. Caussat, *Surface and Coatings Technology* 230 (2013) 87-92.
- [124] J. Campos-Delgado, A.R. Botello-Méndez, G. Algara-Siller, B. Hackens, T. Pardoén, U. Kaiser, M.S. Dresselhaus, J.-C. Charlier, J.-P. Raskin, *Chemical Physics Letters* 584 (2013) 142-146.
- [125] J.L. Pinilla, R. Utrilla, R.K. Karn, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, A.B. García, J.N. Rouzaud, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 7832 - 7843.
- [126] M. Nele, E.L. Moreno, H.M.C. Andrade, *Quim. Nova* 29 (2006) 641-645.
- [127] J. Kanervo, PhD Thesis, Helsinki University of Technology, Finland (2003).
- [128] S. Besselmann, C. Freitag, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 4633-4638.
- [129] J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves, A.B. García, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1480-1488.
- [130] Z.-h. Hu, S.-m. Dong, J.-b. Hu, Z. Wang, B. Lu, J.-s. Yang, Q.-g. Li, B. Wu, L. Gao, X.-y. Zhang, *Carbon* 52 (2013) 623– 625.
- [131] D.A.S. Costa, R.V. Mambrini, L.E. Fernandez-Outon, W.A.A. Macedo, F.C.C. Moura, *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 35–41.
- [132] Y. Li, J. Liu, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1008-1014.
- [133] B.C. Liu, S.C. Lyu, S.I. Jung, H.K. Kang, C.W. Yang, J.W. Park, C.Y. Park, C.J. Lee, *Chemical Physics Letters* 383 (2004) 104-108.
- [134] A.A. Volodin, P.V. Fursikov, Y.A. Kasumov, I.I. Khodos, B.P. Tarasov, *Russ Chem Bull* 55 (2006) 1425-1429.
- [135] B. Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwell, D.E. Resasco, *Chemical Physics Letters* 317 (2000) 497-503.

- [136] W.E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D.E. Resasco, *Carbon* 39 (2001) 547-558.
- [137] E. Flahaut, A. Peigney, W.S. Bacsa, R.R. Bacsa, C. Laurent, *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 646-653.
- [138] M. Pérez-Mendoza, C. Vallés, W.K. Maser, M.T. Martínez, A.M. Benito, *Nanotechnology* 16 (2005) S224.
- [139] M. Su, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J.P. Lu, J. Liu, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 6505-6508.
- [140] L. Ni, K. Kuroda, L.-P. Zhou, K. Ohta, K. Matsuishi, J. Nakamura, *Carbon* 47 (2009) 3054-3062.
- [141] S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyay, *Resources Conservation and Recycling* 48 (2006) 301-314.
- [142] Brazilian Mineral data base, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2010.
- [143] J. Rivas Mercury, A.A. Cabral, A.E.M. Paiva, R.S. Angelica, R.F. Neves, T. Scheller, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 104 (2011) 635-643.
- [144] A. Gelencser, N. Kovats, B. Turoczi, A. Rostasi, A. Hoffer, K. Imre, I. Nyiro-Kosa, D. Csakberenyi-Malasics, A. Toth, A. Czitrovsky, A. Nagy, S. Nagy, A. Acs, A. Kovacs, A. Ferincz, Z. Hartyani, M. Posfai, *Environmental Science & Technology* 45 (2011) 1608-1615.
- [145] S. Ruyters, J. Mertens, E. Vassilieva, B. Dehandschutter, A. Poffijn, E. Smolders, *Environmental Science & Technology* 45 (2011) 1616-1622.
- [146] S. Samal, A.K. Ray, A. Bandopadhyay, *International Journal of Mineral Processing* 118 (2013) 43-55.
- [147] W.C. Liu, J.K. Yang, B. Xiao, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 474-478.
- [148] V.L. Vukasinovic-Pesic, V.N. Rajakovic-Ognjanovic, N.Z. Blagojevic, V.V. Grudic, B.M. Jovanovic, L.V. Rajakovic, *Chem. Eng. Comm* 199 (2012) 849-864.
- [149] E. Kalkan, H. Nadaroglu, N. Dikbaş, E. Taşgın, N. Çelebi, *Pol. J. Environ. Stud.* 22 (2013) 417-429.
- [150] V.V. Grudić, Đ. Perić, N.Z. Blagojević, V.L. Vukašinić-Pešić, S. Brašanac, B. Mugoša, *Pol. J. Environ. Stud.* 22 (2013) 377-385.
- [151] W. Friesl-Hanl, K. Platzer, O. Horak, M.H. Gerzabek, *Environ Geochem Health* 31 (2009) 581-594.
- [152] Y.Z. Huang, X.W. Hao, *Chemistry and Ecology* 28 (2012) 37-48.
- [153] N. Zhang, X. Liu, H. Sun, L. Li, *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 270-278.
- [154] J. Pera, R. Boumaza, J. Ambroise, *Cement and Concrete Research* 27 (1997) 1513-1522.
- [155] Y. Pontikes, G.N. Angelopoulos, *Advances in Applied Ceramics* 108 (2009) 50-56.
- [156] P. Renforth, W.M. Mayes, A.P. Jarvis, I.T. Burke, D.A.C. Manning, K. Gruiz, *Science of The Total Environment* 421-422 (2012) 253-259.
- [157] C. Si, Y. Ma, C. Lin, *Journal of Hazardous Materials* 244-245 (2013) 54-59.
- [158] W. Hajjaji, S. Andrejkovicova, C. Zanelli, M. Alshaaer, M. Dondi, J.A. Labrincha, F. Rocha, *Materials and Design* 52 (2013) 648-654.
- [159] C. Klauber, M. Grafe, G. Power, *Hydrometallurgy* 108 (2011) 11-32.
- [160] K. Pirkanniemi, M. Sillanpaa, *Chemosphere* 48 (2002) 1047-1060.
- [161] S. Ordonez, F.V. Diez, H. Sastre, *Catalysis Today* 73 (2002) 325-331.
- [162] S.B. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade, *Chemosphere* 72 (2008) 1621-1635.
- [163] K.C. Pratt, V. Christoverson, *Fuel* 61 (1982) 460-462.
- [164] A. Eamsiri, W.R. Jackson, K.C. Pratt, V. Christov, M. Marshall, *Fuel* 71 (1992) 449-453.

- [165] J. Halasz, M. Hodos, I. Hannus, G. Tasi, I. Kiricsi, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 265 (2005) 171-177.
- [166] J. Yanik, M.A. Uddin, K. Ikeuchi, Y. Sakata, *Polymer Degradation and Stability* 73 (2001) 335-346.
- [167] J.F. Lamonier, F. Wyralski, G. Leclercq, A. Aboukais, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 83 (2005) 737-741.
- [168] A. Lopez-Urionabarrenechea, I. de Marco, B.M. Caballero, M.F. Laresgoiti, A. Adrados, A. Aranzabal, *Applied Catalysis B-Environmental* 104 (2011) 211-219.
- [169] R.C.C. Costa, F.C.C. Moura, P.E.F. Oliveira, F. Magalhães, J.D. Ardisson, R.M. Lago, *Chemosphere* 78 (2010) 1116-1120.
- [170] P.F. Ng, L. Li, S.B. Wang, Z.H. Zhu, G.Q. Lu, Z.F. Yan, *Environmental Science & Technology* 41 (2007) 3758-3762.
- [171] J. Alvarez, S. Ordonez, R. Rosal, H. Sastre, F.V. Diez, *Applied Catalysis a-General* 180 (1999) 399-409.
- [172] O.M. Dunens, K.J. MacKenzie, A.T. Harris, *Carbon* 48 (2010) 2375-2377.
- [173] I.F. Teixeira, T.P.V. Medeiros, P.E. Freitas, M.G. Rosmaninho, J.D. Ardisson, R.M. Lago, *Fuel* 124 (2014) 7-13.
- [174] I.D. Pulford, J.S.J. Hargreaves, J. Ďurišová, B. Kramulova, C. Girard, M. Balakrishnan, V.S. Batra, J.L. Rico, *Journal of Environmental Management* 100 (2012) 59-64.
- [175] S. Sushil, A.M. Alabulrahman, M. Balakrishnan, V.S. Batra, R.A. Blackley, J. Clapp, J.S.J. Hargreaves, A. Monaghan, I.D. Pulford, J.L. Rico, W. Zhou, *Journal of Hazardous Materials* 180 (2010) 409-418.
- [176] J.C. Tristão, *Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono : síntese, caracterização e aplicações*, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- [177] R.M. CORNELL, U. SCHWERTMANN, Ed. VCH (1996).
- [178] http://www.emg.tu-bs.de/forschung/material/wuestite_e.html, acessado em 05/05/2014 às 17h.
- [179] B.S. Mitchell, Ed. John Wiley & Sons (2004).
- [180] R.E. Smallman, R.J. Bishop, 6ª Edição, Ed. Butterworth-Heinemann (1999).
- [181] R.W. Cahn, P. Haasen, 4ª Edição, Ed. North-Holland (1996).
- [182] H.J.H. Fenton, *Journal of the Chemical Society, Transactions* 65 (1894) 899-910.
- [183] F. Haber, J. Weiss, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* 147 (1934) 332-351.
- [184] F.C.C. Moura, M.H. Araujo, R.C.C. Costa, J.D. Fabris, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, R.M. Lago, *Chemosphere* 60 (2005) 1118-1123.
- [185] R.F.B. Nogueira, A.G. Trovó, M.R.A. Silva, R.D. Villa, *Quim Nova* 30 (2007) 400-408.
- [186] R.C.C. Costa, F.C.C. Moura, J.D. Ardisson, J.D. Fabris, R.M. Lago, *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) 131-139.
- [187] A.C. Aguiar, D.; Rodríguez, J., *Quim. Nova* 30 (2007) 623-628.
- [188] I.S.X. Pinto, P.H.V.V. Pacheco, J.V. Coelho, E. Lorençon, J.D. Ardisson, J.D. Fabris, P.P. de Souza, K.W.H. Krambrock, L.C.A. Oliveira, M.C. Pereira, *Applied Catalysis B: Environmental* 119-120 (2012) 175-182.
- [189] F.C.C. Moura, R.M. Lago, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 436-440.
- [190] F.C.C. Moura, G.C. Oliveira, M.H. Araujo, J.D. Ardisson, W.A.d.A. Macedo, R.M. Lago, *Chemistry Letters* 34 (2005) 1172-1173.

- [191] Y. Zhong, X. Liang, Z. He, W. Tan, J. Zhu, P. Yuan, R. Zhu, H. He, *Applied Catalysis B: Environmental* 150 (2014) 612-618.
- [192] X. Liang, Z. He, G. Wei, P. Liu, Y. Zhong, W. Tan, P. Du, J. Zhu, H. He, J. Zhang, *Journal of Colloid and Interface Science* 426 (2014) 181-189.
- [193] J. He, X. Tao, W. Ma, J. Zhao, *Chemistry Letters* 31 (2002) 86-87.
- [194] M. De León, M. Sergio, J. Bussi, G. Ortiz de la Plata, A. Cassano, O. Alfano, *Environ Sci Pollut Res* (2014) 1-6.
- [195] O.B. Ayodele, J.K. Lim, B.H. Hameed, *Applied Catalysis A: General* 413–414 (2012) 301-309.
- [196] M. Hartmann, S. Kullmann, H. Keller, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 9002-9017.
- [197] A. Rodríguez, G. Ovejero, J.L. Sotelo, M. Mestanza, J. García, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2009) 498-505.
- [198] R. Gonzalez-Olmos, F. Holzer, F.D. Kopinke, A. Georgi, *Applied Catalysis A: General* 398 (2011) 44-53.
- [199] H. Hassan, B.H. Hameed, *Desalination* 276 (2011) 45-52.
- [200] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 1-26.
- [201] Q. Wang, S. Tian, J. Long, P. Ning, *Catalysis Today* 224 (2014) 41-48.
- [202] E. Basturk, M. Karatas, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 1881-1885.
- [203] A. Nogueira, E., I.A. Castro, A.S. Giroto, Z.M. Magriotis, *Journal of Catalysts* 2014 (2014) 6.
- [204] J. Wang, Y. Guo, P. Guo, J. Yu, W. Guo, X. Wang, *Separation and Purification Technology* 130 (2014) 1-6.
- [205] T.B. Benzaquén, M.A. Isla, O.M. Alfano, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* (2014) n/a-n/a.
- [206] X. Cao, H. Lou, W. Wei, L. Zhu, *Water Science & Technology* (2014) In Press, Uncorrected Proof © IWA Publishing 2014.
- [207] K. Toda, T. Tanaka, Y. Tsuda, M. Ban, E.P. Koveke, M. Koinuma, S.-I. Ohira, *Journal of Hazardous Materials* 278 (2014) 426-432.
- [208] J. Rodríguez-Chueca, A. Mediano, M.P. Ormad, R. Mosteo, J.L. Ovelleiro, *Water Research* 60 (2014) 250-258.
- [209] A. Bernardo-Bricker, S. Singh, A. Trovó, W. Tang, G. Tachiev, *Environ. Process.* (2014) 1-13.
- [210] P. Bautista, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodriguez, A.F. Mohedano, *Water Science & Technology* (2014) In Press, Uncorrected Proof © IWA Publishing 2014.
- [211] T. Mandal, K.K. Sarkar, *Journal of Advance Pharmaceutical Research and Bioscience* 2 (2014) 12-15.
- [212] M.C. Pereira, F.S. Coelho, C.C. Nascentes, J.D. Fabris, M.H. Araújo, K. Sapag, L.C.A. Oliveira, R.M. Lago, *Chemosphere* 81 (2010) 7-12.
- [213] A.A.S. Oliveira, D.A.S. Costa, Ivo F. Teixeira, F.C.C. Moura, *Applied Catalysis B: Environmental* (2014) in press.
- [214] H.d.S. Oliveira, A.C. Silva, J.P. de Mesquita, F.V. Pereira, D.Q. Lima, J.D. Fabris, F.C.C. Moura, L.C.A. Oliveira, *New Journal of Chemistry* 37 (2013) 2486-2491.
- [215] F. Magalhães, F.C.C. Moura, R.M. Lago, *Desalination* 276 (2011) 266-271.
- [216] A.D. Purceno, *Novas Rotas para a Remoção e Destruição de Contaminantes Emergentes em Solução Aquosa*, Chemistry Department, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

- [217] G. Ghiselli, W.F. Jardim, *Química Nova* 30 (2007) 695-706.
- [218] J.P.d. Mesquita, Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- [219] P.T. Sieli, E. Jašarevic, D.A. Warzak, J. Mao, M.R. Ellersieck, C. Liao, K. Kannan, S.H. Collet, P.L. Toutain, F.S. Vom Saal, C.S. Rosenfeld, *Environ Health Perspect* 119 (2011) 1260 - 1265.
- [220] R.T. Verbinnen, G.S. Nunes, E.M. Vieira, *Química Nova* 33 (2010) 1837-1842.
- [221] R.W. Reis Filho, J.C.d. Araújo, E.M. Vieira, *Química Nova* 29 (2006) 817-822.
- [222] C. Sichel, C. Garcia, K. Andre, *Water Research* 45 (2011) 6371-6380.
- [223] K.M. Vieira, C.C. Nascentes, R. Augusti, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (2010) 787-794.
- [224] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, *Water Research* 42 (2008) 121-128.
- [225] L.D. Nghiem, A.I. Schäfer, T.D. Waite, *Desalination* 147 (2002) 269-274.
- [226] T. Wintgens, M. Gallenkemper, T. Melin, *Water Science & Technology* 50 (2004) 1-8.
- [227] M. Gallenkemper, T. Wintgens, T. Melin, *Water Supply* 3 (2003) 321-327.
- [228] L.K. Boateng, J. Heo, J.R.V. Flora, Y.-G. Park, Y. Yoon, *Separation and Purification Technology* 116 (2013) 471-478.
- [229] Y. Feng, Z. Zhang, P. Gao, H. Su, Y. Yu, N. Ren, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 970-976.
- [230] W.-T. Tsai, C.-W. Lai, T.-Y. Su, *Journal of Hazardous Materials* 134 (2006) 169-175.
- [231] J. Xu, L. Wang, Y. Zhu, *Langmuir* 28 (2012) 8418-8425.
- [232] J. Qu, Q. Cong, C. Luo, X. Yuan, *RSC Advances* 3 (2013) 961-965.
- [233] M.H. Dehghani, A.H. Mahvi, N. Rastkari, R. Saeedi, S. Nazmara, E. Irvani, *Desalination and Water Treatment* (2014) 1-9.
- [234] K. Laatikainen, M. Laatikainen, M. Bryjak, T. Sainio, H. Siren, *Separation Science and Technology* 49 (2013) 763-772.
- [235] T.A. Ternes, P. Kreckel, J. Mueller, *Science of the Total Environment* 225 (1999) 91-99.
- [236] S.A. Snyder, S. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert, Y. Yoon, *Desalination* 202 (2007) 156-181.
- [237] M.J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, 2006.
- [238] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chemical Physics Letters* 360 (2002) 229-234.
- [239] A.A.S. Oliveira, J.C. Tristao, J.D. Ardisson, A. Dias, R.M. Lago, *Appl. Catal., B* 105 (2011) 163-170.
- [240] R.A. Brand, Normos Mössbauer fitting Program, in: U. Duisburg (Ed.), 2002.
- [241] A.P.C. Teixeira, B.R.S. Lemos, L.A. Magalhaes, J.D. Ardisson, R.M. Lago, C.A. Furtado, A.P. Santos, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 2661-2667.
- [242] W. Kündig, J.A. Cape, R.H. Lindquist, G. Constabaris, *Journal of Applied Physics* 38 (1967) 947-948.
- [243] H. Yoshida, T. Shimizu, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma, S. Takeda, *Nano Letters* 9 (2009) 3810-3815.
- [244] J.C. Tristão, Síntese, Caracterização e Aplicação de Perovskitas a base de Ferro e Molibdênio para a Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

- [245] F. Magalhães, Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento de Efluentes Aquosos. , Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [246] K. Shen, S. Curran, H. Xu, S. Rogelj, Y. Jiang, J. Dewald, T. Pietrass, *J Phys Chem B* 109 (2005) 4455-4463.
- [247] A. Jorio, M.A. Pimenta, F.A.G. Souza, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *New J. Phys.* 5 (2003) 1-17, Paper No. 139.
- [248] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports* 409 (2005) 47-99.
- [249] S. Song, S. Jiang, *Applied Catalysis B: Environmental* 117–118 (2012) 346-350.
- [250] Y. Cao, H. Yu, J. Tan, F. Peng, H. Wang, J. Li, W. Zheng, N.-B. Wong, *Carbon* 57 (2013) 433-442.
- [251] J. Vivas-Castro, G. Rueda-Morales, G. Ortega-Cervantez, J. Ortiz-López, L. Moreno-Ruiz, M. Ortega-Avilés, *Synthesis of Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation*, 2011.
- [252] P.T. Araujo, I.O. Maciel, P.B.C. Pesce, M.A. Pimenta, S.K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, A. Jorio, *Physical Review B* 77 (2008) 241403.
- [253] A.F. Padilha, PMI-2201, *Microscopia Eletrônica de Transmissão*.
- [254] R. Gerber, in: e.G.A.D. Kluwer) (Ed.), 1994, pp. 165–220.
- [255] B.L. de Oliveira, Síntese de Nanotubos de Carbono (NTC) por Deposição Química de Vapor Empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como Catalisador, INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE), UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, 2009.
- [256] R. Heyrovska, Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon, in: A.o.S.o.t.C.R. Institute of Biophysics (Ed.), *General Physics* 2008.
- [257] D.R. Amgarten, Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [258] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, Elsevier B.V., 2008, pp. 83-108.
- [259] S. Van Dommele, A. Romero-Izquierdo, R. Brydson, K. De Jong, J. Bitter, *Carbon* 46 (2008) 138-148.
- [260] J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, Q. Zhang, J.-Q. Nie, L.-D. Yao, D.S. Su, F. Wei, *Catalysis Today* 186 (2012) 83-92.
- [261] C. CHEN, J. ZHANG, R. WANG, D. SU, F. PENG, *Chinese Journal of Catalysis* 31 (2010) 948-954.
- [262] D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, *Chemical Physics Letters* 308 (1999) 337-342.
- [263] I. Maciel, J. Campos-Delgado, E. Cruz-Silva, M. Pimenta, B. Sumpter, V. Meunier, F. Lopez-Urias, E. Munoz-Sandoval, H. Terrones, M. Terrones, *Nano letters* 9 (2009) 2267-2272.
- [264] *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 418-419.
- [265] C.H. Choi, S.H. Park, M.W. Chung, S.I. Woo, *Carbon* 55 (2013) 98-107.
- [266] E.N. Nxumalo, P.J. Letsoalo, L.M. Cele, N.J. Coville, *Journal of Organometallic Chemistry* 695 (2010) 2596-2602.
- [267] A.d.O. Lobo, CARACTERIZAÇÃO DE NONOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MULTIPLAS (NCPMs) POR ESPECTROSCOPIA, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005.

- [268] L. Bulusheva, A. Okotrub, I. Kinloch, I. Asanov, A. Kurenaya, A. Kudashov, X. Chen, H. Song, *physica status solidi (b)* 245 (2008) 1971-1974.
- [269] L. Roldan, S. Armenise, Y. Marco, E. Garcia-Bordeje, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 3568-3575.
- [270] Z.A. Franco, A.F.C. Tavares, G. Gonzáles, A.J.V. Dibai, J.H.S. Porto, *Boletim Técnico Petrobrás* 31 (1988) 95 - 103.
- [271] E.M.C. Villalobos, *Formação de Emulsão no Escoamento Bifásico de Óleo e Água através de Orifícios*, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- [272] L. Cedeño Caero, J. F. N. A, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catalysis Today* 116 (2006) 562-568.
- [273] A. Paybarah, R.L. Bone, W.H. Corcoran, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 21 (1982) 426-431.
- [274] A.C.S.d. Aguiar, R.D.d. Silva, J.G.P. Filho, C.M.B.d.M. Barbosa, W.F.d. Souza, *Remoção de enxofre via dessulfurização oxidativa de gasolina sintética com peróxido de hidrogênio e catalisadores de molibdênio*, 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.
- [275] B.H. Danziger, *Industrial & Engineering Chemistry* 47 (1955) 1495-1500.
- [276] B. Pan, D. Lin, H. Mashayekhi, B. Xing, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 5480-5485.

ANEXO: PRODUÇÕES

1. Artigos Publicados

- i. **Gold nanoparticles supported on modified red mud for biphasic oxidation of sulfur compounds: a synergistic effect**, Aline A.S. Oliveira, Demetrio A.S. Costa, Ivo F. Teixeira, Flávia C.C. Moura, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 475–482 (publicado online).
- ii. **Biphasic oxidation reactions promoted by amphiphilic catalysts based on red mud residue**, A.A.S. Oliveira, I.F. Teixeira, Taís Christofani, J.C. Tristão, I.R. Guimarães, F.C.C. Moura, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 144–151.
- iii. **Biphasic oxidation promoted by magnetic amphiphilic nanocomposites undergoing a reversible emulsion process**, Ivo Freitas Teixeira, Aline Almeida da Silva Oliveira, Taís Christofani, Flávia Cristina Camilo Moura, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 10203–10208.
- iv. **Magnetic amphiphilic nanocomposites produced via chemical vapor deposition of CH₄ on Fe–Mo/nano-Al₂O₃**, Aline A.S. Oliveira, Ivo F. Teixeira, Leandro P. Ribeiro, Eudes Lorençon, Jose D. Ardisson, Luis Fernandez-Outon, Waldemar A.A. Macedo, Flavia C.C. Moura, *Applied Catalysis A: General* 456 (2013) 126– 134.
- v. **Production of Nanostructured Magnetic Composites Based on Fe⁰ Nuclei Coated with Carbon Nanofibers and Nanotubes from Red Mud Waste and Ethanol**, Aline A. S. Oliveira, Juliana C. Tristão, José D. Ardisson, Anderson Dias, Rochel M. Lago, *Applied Catalysis B: Environmental* 105 (2011) 163–170.
- vi. **Magnetic amphiphilic composites based on carbon nanotubes and nanofibers grown on an Inorganic Matrix: effect on water-oil interfaces**, Aline A. S. Oliveira, Ivo F. Teixeira, Leandro P. Ribeiro, Juliana C. Tristão, Anderson Dias and Rochel M. Lago, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (2010) 2184-2188.

2. Artigos submetidos

- i. **Hybrid silica/carbon composites with magnetic and amphiphilic properties**, Aline A. S. Oliveira, Taís Christofani, Ivo F. Teixeira, José D. Ardisson, Flávia C. C. Moura, submetido a *Carbon* (CARBON-D-14-01836).
- ii. **Carbon nanotubes grown on cordierite monoliths for organic contaminants removal from liquid phase**, Demétrio. A. S. Costa, Aline A. S.

Oliveira, Patterson P. de Souza, Manuel K. Sapag, Flávia C.C. Moura, *submetido a Chemical Engineering Journal* (CEJ-D-14-03680).

iii. **Weathering degradation effect on chemical structure of asphalt binder**, Vanessa de Freitas Cunha Lins, Maria de Fatima A. Araujo, Aline A.S.Oliveira, Vânia Marcia D Pasa, *submetido a Fuel Processing Technology* (FUPROC-D-14-00853).

3. Artigos em preparação

i. **Metal catalysts supported on nanocomposites based on red mud**, Ivo F. Teixeira, Aline A. S. Oliveira, Flávia C. C. Moura, Rochel M. Lago. *Em fase de preparação*.

ii. **Ethanol decomposition catalyzed by hematite: a theoretical and experimental study**, Juliana C. Silva, Juliana Fedoci, Juliana C. Tristão, Aline A.S. Oliveira, Rochel M. Lago. *Em fase de preparação*.

iii. **Adsorption of emerging contaminants in water by nitrogen-doped carbon nanotubes grown on the surface of red mud residue**, Aline A.S. Oliveira, Juliana C. Tristão, Amanda Martins, Flávia C.C. Moura. *Em fase de preparação*.

iv. **Synthesis and Characterization of nanocomposites based on Hematite and Ethanol**, Juliana C. Tristão, Aline A.S. Oliveira, Marcelo Rosmaninho, Rochel M. Lago. *Em fase de preparação*.

v. **Hybrid composites based on iron based residues**, Raquel V. Mambrini, Aline A.S. Oliveira, Camila Zanini, Flávia C.C. Moura. *Em fase de preparação 2014*.

vi. **Red mud based gold catalysts for oxidation reactions**, Aline A.S. Oliveira, Luciana A. Parreira, Demétrio A.S. Costa, Ivo F. Teixeira, Flávia C.C. Moura, Luciano Menini, Elena V. Goussevskaia. *Em fase de preparação 2014*.

vii. **Use of a residue-based catalyst for the degradation of RB5 via heterogeneous photo-fenton**, Fernando F. Dias, Aline A. S. Oliveira, Juliana C. Tristão, Flavia C. C. Moura, José G. Pacheco *Em fase de preparação 2014*.

viii. **Growth of Nitrogen-doped carbon nanotubes on the surface of red mud residue**, Aline A. S. Oliveira, Amanda Martis, José D. Ardisson, Flávia C. C. Moura, *Em fase de preparação, 2014*.

4. Patentes depositadas

i. **Processo de conversão do rejeito lama vermelha em materiais anfífilicos e suas aplicações na formação e recuperação de material emulsificante**, Aline A.S.

Oliveria, Ivo F. Teixeira, Juliana C. Tristão, Rochel M. Lago, 0000221007138828 (2010).

ii. **Materiais anfifílicos magnéticos contendo nanoestruturas de carbono, preparação e uso**, Aline A.S. Oliveria, Ivo F. Teixeira, Flávia C.C. Moura, Taís Christofani, Juliana C. Tristão, Rochel M. Lago, BR 10 2012 023210 3 (2012).

5. Trabalhos apresentados em Congressos

i. **Biphasic oxidation of sulfur compounds by gold nanoparticles supported on modified Red Mud: a synergistic effect**, Aline A.S. Oliveira, Demétrio A.S. Costa, Ivo F. Teixeira, Flávia C.C. Moura, XXIV CICat - Congresso Iberoamericano de Catálise, apresentação pôster, Medellín/Colômbia, setembro de 2014.

ii. **Uso de catalisador magnético anfifílico de lama vermelha residual na degradação de corante têxtil via processo foto-Fenton heterogêneo**, Fernando F. Dias, Aline A. S. Oliveira, Ana P. Arcanjo, Flavia C. C. Moura, José G. Pacheco, XXIV CICat - Congresso Iberoamericano de Catálise, apresentação pôster, Medellín/Colômbia, setembro de 2014.

iii. **Compósitos Nanoestruturados como Catalisadores de Reações Fenton para Remoção de Contaminantes Sulfurados**, Aline A.S. Oliveira, Taís Christofani, Ivo F. Teixeira, Flávia C.C. Moura, 17º CBCat - Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado/RS, apresentação oral, setembro de 2013.

iv. **Monolitos Cerâmicos Decorados Com Cobalto ou Ferro para Geração de Filamentos de Carbono e Reações Tipo Fenton**, Demétrio A. S. Costa, Aline A.S. Oliveira, Manuel K. Sapag, Flávia C.C. Moura, 17º CBCat - Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado/RS, apresentação pôster, setembro de 2013.

v. **Catalysts produced from Red Mud waste for removal of Oil Contaminants**, I.F. Teixeira, A.A.S. Oliveira, T. Christofani, F.C.C. Moura, Inorganic Discussion Weekend 2012, Ottawa/Canada, apresentação pôster, novembro de 2012.

vi. **Catalisadores produzidos a partir do rejeito Lama Vermelha para Remoção de Contaminantes do Petróleo**, Aline A. S. Oliveira, Taís Christofani, Ivo F. Teixeira, Rochel M. Lago, Flávia C. C. Moura. XXII CICAT - Congresso Iberoamericano de Catálise, Santa Fe/Argentina, apresentação oral, setembro de 2012.

vii. **Catalisadores de Ouro suportados no rejeito industrial Lama Vermelha para Oxidações Catalíticas**, Aline A. S. Oliveira, Demétrio Sena, Ivo F. Teixeira,

Thaís Melo, Luiz C. A. Oliveira, Flávia C. C. Moura. *XXII CICAT - Congresso Ibero-americano de Catálise*, Santa Fe/Argentina, apresentação poster, setembro de 2012.

viii. **Magnetic Composites from Red Mud Waste and Ethanol as Catalyst Support**, Aline A. S. Oliveira, Rochel M. Lago, Flávia C.C. Moura, Juliana C. Tristão. *15th International Congress on Catalysis 2012*, Munich/Alemanha, apresentação poster, julho de 2012.

ix. **Amphiphilic Magnetic Nanoparticles for Biphasic Reactions Intensification**, Aline A. S. Oliveira, Ivo F. Teixeira, Rochel M. Lago, Flavia C.C. Moura. *15th International Congress on Catalysis 2012*, Munich/Alemanha, apresentação poster, julho de 2012.

x. **Catalisadores Anfifílicos para Remoção de Contaminantes do Petróleo**, Aline A. S. Oliveira, Taís Christofani, Ivo F. Teixeira, Rochel M. Lago, Flávia C. C. Moura. *X ErCat – Encontro Regional de Catálise*, Araraquara/SP, apresentação oral, maio de 2012.

xi. **Catalisadores Anfifílicos Magnéticos para Oxidação Bifásica de Quinolina**, Taís Christofani, Aline A. S. Oliveira, Ivo F. Teixeira, Rochel M. Lago, Flávia C.C. Moura. *SBQ – Encontro Nacional da Sociedade brasileira de Química*, Águas de Lindóia/SP, apresentação oral, maio de 2012.

xii. **Effect on the Water-Oil Interfaces of Magnetic Amphiphilic Composites Based on Carbon Nanotubes and Nanofibers Grown on Red Mud**, Ivo F. Teixeira, Aline A. S. Oliveira, Leandro P. Ribeiro, Juliana C. Tristão, Rochel M. Lago. *Carbon – V Congresso Brasileiro de Carbono*, Rio de Janeiro/RJ, apresentação oral, abril de 2011.

xiii. **Utilização de Nanopartículas Anfifílicas Magnéticas à Base de Alumina Nanoparticulada e Nanotubos de Carbono para Promoção de Reações em Sistemas Bifásicos**, Ivo F. Teixeira, Aline A.S. Oliveira, Leandro P. Ribeiro, José D. Ardisson, Rochel M. Lago. *CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise*, Campos do Jordão/SP, apresentação poster, outubro de 2011.

xiv. **Utilização de Nanopartículas Anfifílicas para Promoção de Reações em Sistemas Bifásicos**, Ivo F. Teixeira, Aline A. S. Oliveira, Leandro P. Ribeiro, Rochel M. Lago. *SBQ – Encontro Nacional da Sociedade brasileira de Química*, Florianópolis/SC, apresentação poster, maio de 2011.

xv. **Nanocompósitos Magnéticos Anfifílicos Obtidos a Partir do Crescimento de Nanofibras de Carbono em Lama Vermelha**, Aline A. S. Oliveira, Ivo F. Teixeira,

Juliana C. Tristão, Leandro P. Ribeiro, José D. Ardisson, Rochel M. Lago. XXII CICAT - Congresso Ibero-americano de Catálise, Concon/Chile, apresentação oral, setembro de 2010.

xvi. **Sistemas Híbridos Anfífilicos Magnéticos à Base de Nanotubos de Carbono e suas Interações na Interface Óleo-Água**, Aline A. S. Oliveira, Ivo F. Teixeira, Leandro P. Ribeiro, Rochel M. Lago. XXII CICAT - Congresso Ibero-americano de Catálise, Concon/Chile, apresentação pôster, setembro de 2010.

xvii. **Effect on the Water-Oil Interfaces of Magnetic Amphiphilic Composites Based on Carbon Nanotubes and Nanofibers Grown on Red Mud**, Aline A. S. Oliveira, Ivo F. Teixeira, Leandro P. Ribeiro, Juliana C. Tristão, Anderson Dias, Rochel M. Lago. Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT – Brasil MRS), Ouro Preto/MG, apresentação oral, outubro de 2010.

xviii. **Magnetic Amphiphilic Nanostructures Composites for Processes of Emulsification and Demulsification**, Aline A. S. Oliveira, Ivo F. Teixeira, Leandro P. Ribeiro, Rochel M. Lago. Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT – Brasil MRS), Ouro Preto/MG, apresentação poster, outubro de 2010.

6. Prêmios e Competições

- i. **Prêmio Inventor 2013 Petrobrás** com a patente: Materiais anfífilicos magnéticos contendo nanoestruturas de carbono, preparação e uso.
- ii. **Moot Corp Latin America 2011**, primeiro lugar com a equipe Janus.
- iii. **Batalha de conceito da Samarco 2011**, terceiro lugar.
- iv. **Idea to Product Latin American 2010**, primeiro lugar com a equipe Janus.
- v. **Idea to Product Global Competition 2010**, primeiro lugar com a equipe Janus.