



PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE
MINAS GERAIS

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS À BASE DE HIDROXIAPATITA E
PÓ DE ACIARIA PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO
AMBIENTAL**

FERNANDA GABRIELA GOMES PEREIRA

BELO HORIZONTE

2019



PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS



**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS À BASE DE HIDROXIAPATITA E
PÓ DE ACIARIA PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO
AMBIENTAL**

FERNANDA GABRIELA GOMES PEREIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Área: Química Inorgânica

Orientadora: Dra. Raquel Vieira Mambrini

BELO HORIZONTE

2019

Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos.

Provérbios 16:3

Agradecimentos

Nestes anos de mestrado, de muito esforço e dedicação, gostaria de agradecer as pessoas que me acompanharam e foram fundamentais para a realização deste sonho.

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades e, por ter se feito presente em cada pessoa que trilhou este caminho comigo.

Ao meu filho, Gabriel, que não me deixou desistir. Que com todo o seu amor e paciência, me incentivou e esteve ao meu lado em todos os momentos. Por todas as vezes que abdicou dos seus momentos de lazer para me acompanhar nas análises.

Aos meus pais, Aroaldo e Cláudia, que sempre me apoiaram, fazendo do meu sonho, uma realidade. Que sempre estenderam a mão para me ajudar e me incentivaram para que eu pudesse fazer o meu melhor. Ao meu irmão, Felipe, que confiou em mim e pelas incontáveis vezes que esteve com meu filho na minha ausência, e que com todo seu amor e carinho, cuidou dele.

Ao meu amigo, Rafael, que me ajudou a ingressar no mestrado, me incentivou e sonhou junto comigo.

A minha orientadora, Raquel, pela pessoa maravilhosa e profissional impecável que ela é. Obrigado por sua incansável dedicação, por ter acreditado e confiado em mim para a realização deste trabalho. Sempre me orientou de forma paciente e com muito amor. Por sua compreensão nessa jornada, e por tantas vezes, ter me acolhido nos momentos mais difíceis. Sem toda sua dedicação, confiança e amizade, nada disso seria possível.

Aos meus colegas, em especial Raquel, Ítalo, Ana, Mariana, Juliana, Clara, Nathália e professores que trilharam este caminho comigo e me ajudaram a vencer cada obstáculo. Que compartilharam o seu conhecimento e seu tempo, me apoiaram e estiveram ao meu lado. E ao CEFET pelo apoio financeiro e todos os funcionários, responsáveis pelas análises.

Vocês foram essenciais nesta jornada. **MUITO OBRIGADA!**

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas	iii
Lista de abreviaturas e siglas.....	iv
Resumo	v
Abstract.....	vi
Capítulo 1. Introdução e Objetivos	1
1.1. Introdução	2
1.2. Objetivos	4
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Contaminantes Orgânicos	6
2.1.1. Petróleo.....	6
2.1.2. Corantes Têxteis	9
2.2. Processos de Remoção dos Contaminantes.....	11
2.2.1. Adsorção	11
2.2.2. Oxidação	13
2.3. Resíduos Industriais	15
2.3.1. Osso Bovino.....	15
2.3.2. Pó de Aciaria.....	16
2.4. Materiais Aplicados a Adsorção e Oxidação	18
2.4.1. Carvão Ativado.....	18
2.4.2. Catalisadores Híbridos ou Anfifílicos.....	19
Capítulo 3. Metodologia	20
3.1. Metodologia	21
3.1.1. Síntese de Carvões Ativados	21
3.1.2. Síntese de Catalisadores	22
3.1.3. Caracterização dos Materiais	23
Capítulo 4. Síntese, Caracterização e Aplicação de Carvões Ativados.....	31
4.1. Síntese de Carvões Ativados	33
4.2. Caracterização dos Materiais Sintetizados com CO ₂ e Etanol	34
4.3. Aplicação de Carvões Ativados	39
4.4. Conclusões	46
Capítulo 5. Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores baseados em Pó de Aciaria	48

5.1. Síntese de Catalisadores	50
5.2. Caracterização dos materiais sintetizados pelo Método CVD51	
5.3. Aplicação de Catalisadores	61
5.4. Conclusões	67
Capítulo 6. Conclusões Finais	69

Lista de Figuras

Figura 1. Processo de destilação fracionada representando o petróleo e seus derivados.....	6
Figura 2. Fluxograma simplificado do processo de hidrotreatamento e reações com moléculas modelo.....	8
Figura 3. Água residual de indústrias têxteis.....	10
Figura 4. Estrutura química do azul de metileno.....	10
Figura 5. Estrutura química do índigo carmim.....	10
Figura 6. Representação do processo de adsorção de um carvão ativado.....	12
Figura 7. Estrutura da hidroxiapatita.....	16
Figura 8. Esquema do processo CVD dos carvões ativados.....	21
Figuras 9. Esquema do processo CVD dos catalisadores sintetizados.....	22
Figura 10. Esquema da reação de oxidação do DBT.....	29
Figura 11. Esquema de ativação do OBS por CO ₂ e Etanol.....	34
Figura 12. Curva de TG (a) e DTG (b) do OBS e carvões ativados sintetizados.....	34
Figura 13. Área específica, BET, para o OBS e carvões ativados sintetizados.....	36
Figura 14. Imagens obtidas por MEV para os materiais OBS e carvões ativados sintetizados.....	38
Figura 15. Padrões de difração de Raios-X para o OBS e os carvões ativados sintetizados	39
Figura 16. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho do OBS e dos carvões ativados sintetizados.....	40
Figura 17. Cinética de adsorção de azul de metileno para o OBS e os carvões ativados sintetizados.....	41
Figura 18. Cinética de adsorção do índigo carmim para o OBS e os carvões ativados sintetizados.....	42
Figura 19. Remoção de Cd ²⁺ em solução de CdCl ₂ para os materiais OBS e carvões ativados sintetizados.....	43
Figura 20. Adsorção de DBT (a) e QN (b) na presença do OBS e carvões ativados sintetizados.....	44

Figura 21. Isoterma de adsorção do CaCO_3 600 para DBT.....	45
Figura 22. Gráfico comparativo dos testes de adsorção para o OBS e os carvões ativados sintetizados.....	46
Figura 23. Esquema da síntese dos catalisadores com PA.....	51
Figura 24. Padrões de difração de raios X para OBS e OBC.....	52
Figura 25. Padrões de difração de raios X para o OBC, PA e dos catalisadores baseados em PA.....	53
Figura 26. Espectros Mössbauer obtidos para o PA e os catalisadores OBPA5 e OBPA15.....	54
Figura 27. Curvas de TG (a) e DTG (b) do OBS, PA e materiais OBPA5 e OBPA15.....	55
Figura 28. Imagens obtidas por MEV para os materiais OBS, PA, OBPA5 e OBPA15.....	57
Figura 29. Espectro EDS para o OBS e os catalisadores com PA.....	58
Figura 30. Espectros Raman obtidos para os materiais OBPA5 e OBPA15.....	59
Figura 31. Ângulo de contato dos materiais precursores e sintetizados.....	60
Figura 32. Oxidação do azul de metileno na presença do PA e dos catalisadores baseados em PA.....	61
Figura 33. Oxidação do composto orgânico.....	62
Figura 34. ESI(+)-MS de azul de metileno padrão (50 ppm) e após 3 h de reação na presença do OBPA15 e H_2O_2	63
Figura 35. Proposta dos principais intermediários envolvidos na degradação do azul de metileno na presença de OBPA15 e H_2O_2	63
Figura 36. Estudo do reuso do OBPA15 nas reações de degradação do azul de metileno.....	64
Figura 37. Oxidação de DBT na presença dos catalisadores sintetizados.....	65
Figura 38. Oxidação do dibenzotiofeno.....	66
Figura 39. Estudo do reuso do OBPA5 nas reações de oxidação do S do DBT.....	66

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição química do petróleo bruto.....	7
Tabela 2. Comparativo entre adsorção física e química.....	12
Tabela 3. Classificação de materiais adsorventes a partir do tamanho dos poros.....	13
Tabela 4. Composição química do pó de aciaria da fabricação de aço.....	17
Tabela 5. Porcentagem de carbono e área superficial dos materiais precursor e sintetizados.....	36
Tabela 6. Parâmetros hiperfinos referentes ao PA e aos catalisadores OBPA5 e OBPA15.....	55

Lista de abrevisturas e siglas

AM – azul de metileno

CA/CO₂600 – carvão ativado com dióxido de carbono a 600 °C

CA/CO₂700 – carvão ativado com dióxido de carbono a 700 °C

CA/Et600 – carvão ativado com etanol a 600 °C

CVD – chemical vapor Deposition

DBT – dibenzotiofeno

DRX – difração de raios X

DTG – anaálise térmica diferencial

EDS – espectroscopia de energia dispersiva de raios X

IC – índigo carmim

IV – infravermelho

IUPAC – união internacional de química pura e aplicada

MEV – microscopia eletrônica de varredura

OB – osso bovino

OBC – osso bovino calcinado

OBS – osso bovino seco

OBPA5 – osso bovino com 5% de pó de aciaria

OBPA15 – osso bovino com 15% de pó de aciaria

PA – pó de aciaria

QN – quinolina

TG – termogravimetria

Resumo

1 Neste trabalho foram desenvolvidas duas séries de materiais, carvões ativados
2 e catalisadores. Estes materiais foram baseados em resíduos industriais: a
3 hidroxiapatita, proveniente do osso bovino e pó de aciaria, proveniente da indústria de
4 fundição do aço.

5 Para a síntese da série de carvões ativados, a hidroxiapatita foi submetida a
6 ativação física a 600 °C e 700 °C utilizando os agentes ativantes dióxido de carbono
7 e etanol, com o intuito de aumentar sua área superficial potencializando seu efeito
8 adsorvente. Os carvões ativados foram caracterizados por análise termogravimétrica
9 (TG), isotermas de adsorção e dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura
10 (MEV), difração de raios X (DRX), e espectroscopia de absorção na região do
11 infravermelho (IV). Os carvões ativados foram aplicados na adsorção de
12 contaminantes têxteis.

13 Já para a síntese dos catalisadores a hidroxiapatita foi impregnada com pó de
14 aciaria (PA), resíduo da indústria siderúrgica, nas concentrações de 5 e 15% m/m e
15 os materiais impregnados foram submetidos ao processo de deposição química a
16 vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD) a 700 °C utilizando o etanol como fonte de
17 carbono. O processo CVD objetiva a redução das fases de ferro e formação das
18 estruturas carbonáceas sobre a matriz inerte da hidroxiapatita. Como os materiais
19 apresentam propriedades apolares hidrofóbicas (carbono) e propriedades polares
20 hidrofílicas (hidroxiapatita e PA), eles são denominados híbridos. Os materiais foram
21 caracterizados por análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX),
22 isotermas de adsorção e dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV),
23 espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e espectroscopia de absorção
24 na região do infravermelho (IR). Para a aplicação dos catalisadores sintetizados,
25 foram realizados testes de oxidação dos contaminantes do petróleo e de efluentes
26 têxteis.

27 Há uma grande relevância na transformação dos resíduos utilizados neste
28 trabalho, como osso bovino e pó de aciaria, em materiais tecnológicos como
29 catalisadores, que visam a remoção de contaminantes ambientais pois atualmente há
30 poucos artigos na literatura que utilizem o pó de aciaria para este fim, visto que ele é
31 gerado em larga escala e possui alto teor de óxidos metálicos.

Abstract

32 In this work were developed two series of materials, activated coals and
33 catalysts. These materials were based on industrial waste: hydroxyapatite from bone
34 and steelmaking dust from Foundry steel industry.

35 For the synthesis of activated coals, hydroxyapatite was subjected to physical
36 activation the 600 ° C and 700 ° C using the agents ativantes carbon dioxide and
37 ethanol, in order to increase your surface area to enhance your adsorbent effect. The
38 activated coals were characterized by thermogravimetric analysis (TG), adsorption and
39 desorption isotherms of N₂, scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction
40 (XRD), and absorption spectroscopy in the infrared region (IV). The activated coals
41 were applied on adsorption of contaminants.

42 The synthesis of hydroxyapatite catalysts were impregnated with steelmaking
43 dust (PA), steel industry waste, in concentrations of 5 and 15% m/m and impregnated
44 materials were submitted to chemical vapor deposition process (Chemical Vapor
45 Deposition-CVD) to 700 ° C using ethanol as carbon source. The CVD process aims
46 at the reduction of iron and training phases of carbonáceas structures on the inert
47 martiz hydroxyapatite. As the materials feature nonpolar hydrophobic properties
48 (carbon) and polar hydrophilic properties (hydroxyapatite and PA), they are referred to
49 as hybrids. The materials were characterized by thermogravimetric analysis (TG), x-
50 ray diffraction (XRD), adsorption and desorption isotherms of N₂, scanning electron
51 microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and X of spectroscopy
52 absorption in the infrared (IR). For the application of the synthesized catalyst, oxidation
53 tests were performed on contaminants in wastewater from oil and textiles.

54 There's a great relevance in the transformation of waste used in this work, such
55 as bone and steelmaking dust, technological materials as catalysts for the removal of
56 environmental contaminants because currently there are a few articles in the literature
57 that use steel powder for this purpose, since it is generated on a large scale and l
58 high content of metal oxides.

Capítulo 1.

Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

1 O desenvolvimento da humanidade e da atividade industrial tornou os bens de
2 consumo acessíveis para as pessoas. Com o crescimento econômico e o consumo
3 exacerbado dos produtos, uma quantidade significativa de resíduos foi gerada. O
4 acúmulo e o descarte indevido destes resíduos, compromete o meio ambiente e a
5 qualidade dos recursos renováveis, como a água, e não renováveis, como o petróleo
6 [1].

7 O petróleo é uma das principais fontes de energia, e seus derivados são
8 utilizados como matéria-prima em diversos processos industriais [2]. E, por isso,
9 apresenta grande relevância no cenário mundial. No entanto, o petróleo possui
10 contaminantes, como compostos sulfurados e nitrogenados que apresentam alto
11 potencial poluidor. Estes contaminantes impactam não só nos processos de refinaria,
12 mas em todos os meios que os detém [3].

13 Outro setor com grande potencial poluidor é o têxtil, gerando grandes volumes
14 de contaminantes sólidos, líquidos e gasosos. A indústria têxtil é uma das maiores
15 geradoras de efluentes líquidos, com consumo médio de 150 litros de água por quilo
16 de tecido produzido [4]. A composição química deste efluente é complexa e varia de
17 acordo com a tecnologia e processamento empregado. Dentre os produtos químicos
18 encontrados no efluente industrial destacam-se os corantes, como o azul de metileno
19 e o índigo carmim. Estes, quando lançados ao meio ambiente sem tratamento prévio,
20 podem causar impactos ambientais devido à toxicidade e efeito carcinogênico [5].

21 Para o tratamento do petróleo e de efluentes têxteis, vários métodos podem ser
22 utilizados, como o hidrotratamento, adsorção, precipitação química e a oxidação [6].
23 Neste trabalho, o foco foi o tratamento destes contaminantes, através dos processos
24 de adsorção e oxidação. Visando o menor custo e máxima eficiência nestes
25 processos, os carvões ativados e os catalisadores utilizados, foram sintetizados a
26 partir de materiais de baixo custo e amplamente disponíveis. Desta forma, resíduos
27 industriais como o osso bovino e o pó de aciaria, foram investigados.

28 O osso bovino é um resíduo sólido gerado em grandes quantidades na indústria
29 alimentícia. Quando não descartado de forma correta, pode se tornar lixo urbano,

1 atraindo insetos e roedores o que resulta na proliferação de doenças, impactando no
2 meio ambiente e em seres vivos. Portanto, a utilização deste resíduo para a produção
3 de adsorventes e catalisadores é um método útil e seguro. O osso bovino é constituído
4 principalmente por hidroxiapatita, colágeno e proteína [7]. A hidroxiapatita, composto
5 inorgânico presente em maior proporção, é o principal contribuinte para a atividade de
6 adsorção, pois tem a capacidade de substituir cátions e ânions, e pode se ligar a
7 moléculas orgânicas de diferentes tamanhos. Além disso, é altamente estável sob
8 condições de oxirredução, com uma boa capacidade de tamponamento [8].

9 Por sua vez, o pó de aciaria é um resíduo sólido gerado durante o processo de
10 fabricação de aço via arco elétrico [9]. Por apresentar metais tóxicos em sua
11 constituição como zinco, ferro, manganês e chumbo, não deve ser descartado no meio
12 ambiente ou em aterros comuns sem tratamento prévio, pois estes metais podem
13 atingir o lençol freático, impactando no meio ambiente e nos seres vivos [10]. No
14 entanto, estes metais presentes na estrutura do pó de aciaria, são de interesse na
15 produção de catalisadores, pois auxiliam no processo de degradação de
16 contaminantes.

17 Utilizando os resíduos industriais, é possível sintetizar materiais com grande
18 potencial para a descontaminação ambiental. Com a hidroxiapatita, proveniente do
19 osso bovino, foi possível sintetizar carvões ativados para remoção de contaminantes.
20 Já a combinação da hidroxiapatita proveniente do osso bovino, do ferro presente no
21 pó de aciaria e carbono proveniente do processo de síntese, foi possível produzir
22 catalisadores, que são classificados como materiais híbridos. Os materiais híbridos
23 são compósitos preparados pela combinação de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos
24 que possuem propriedades cumulativas sinérgicas ou totalmente novas [11].

25 Este trabalho visou a transformação de resíduos industriais como o pó de aciaria
26 e osso bovino, que são de alta disponibilidade e baixo valor agregado em novos
27 materiais tecnológicos para serem utilizados como carvões ativados e catalisadores.
28 Os materiais produzidos foram testados para a remoção de compostos indesejáveis
29 no petróleo e no tratamento de efluentes têxteis.

Objetivos

1 O objetivo geral deste trabalho é transformar resíduos industriais, como o osso
2 bovino e o pó de aciaria, em novos materiais tecnológicos para serem aplicados em
3 processos de remediação ambiental.

4

Objetivos específicos

- 5 i. Síntese de carvões ativados a partir de hidroxiapatita produzidos através da
6 ativação física, utilizando dióxido de carbono e etanol como agentes ativantes
7 em temperaturas distintas, 600 e 700 °C.
- 8 ii. Caracterização dos carvões ativados por TG, BET, MEV, IV e DRX.
- 9 iii. Aplicação dos materiais sintetizados como adsorventes na remoção de
10 corantes de efluentes líquidos, utilizando o azul de metileno como corante
11 catiônico e o índigo carmim como corante aniônico.
- 12 iv. Aplicação dos materiais sintetizados como adsorventes na remoção de enxofre
13 e nitrogênio de combustíveis líquidos, utilizando o dibenzotiofeno e a quinolina
14 como moléculas modelo.
- 15 v. Aplicação dos materiais sintetizados na remoção de metais tóxicos, utilizando
16 íons cádmio como modelo.
- 17 vi. Síntese de catalisadores baseados em hidroxiapatita impregnada com pó de
18 aciaria, fonte de ferro, recobertas parcialmente com carbono, produzidos
19 através do processo CVD utilizando etanol como fonte de carbono.
- 20 vii. Caracterização dos catalisadores por TG, MEV, DRX, EDS, espectroscopia
21 Mössbauer, espectroscopia Raman e ângulo de contato.
- 22 viii. Aplicação dos materiais sintetizados como catalisadores na oxidação de
23 corantes de efluentes líquidos, utilizando o azul de metileno como molécula
24 modelo.
- 25 ix. Aplicação dos materiais sintetizados como catalisadores na degradação do
26 dibenzotiofeno, molécula sulfurada, e quinolina, molécula nitrogenada, de
27 combustíveis líquidos.

Capítulo 2.

Revisão Bibliográfica

2.1. Contaminantes Orgânicos

2.1.1. Pétroleo

1 O petróleo é um recurso energético fundamental utilizado devido sua variedade
 2 de aplicações. Além de ser uma das principais fontes de energia utilizada, os seus
 3 derivados (Figura 1) são matérias primas para a manufatura de inúmeros bens de
 4 consumo [12] e, portanto, apresenta relevância mundial.

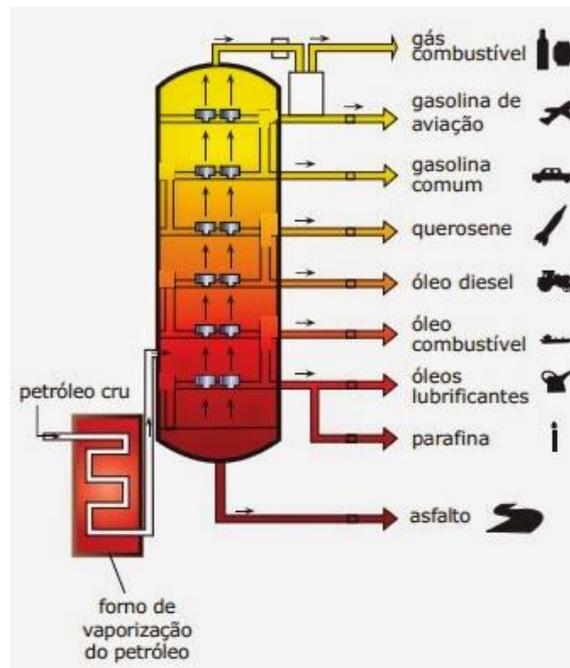


Figura 1. Processo de destilação fracionada representando o petróleo e seus derivados
Fonte. Diário de pré-sal 2010 (<https://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/torre-de-fracionamento-de-petroleo-3/>)

5 O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com
 6 cheiro e coloração característicos [13]. Trata-se de uma composição complexa de
 7 compostos orgânicos, com hidrocarbonetos presentes em maior proporção, quando
 8 comparado aos contaminantes, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais
 9 (Tabela 1).

Tabela 1. Composição química do petróleo bruto

Principais elementos	Porcentagem mássica
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,5
Metais (Fe, Ni, V, entre outros)	0,3

1 Apesar de presentes em menor quantidade, os contaminantes do petróleo, como
 2 os compostos sulfurados e nitrogenados, impactam em todos os processos do
 3 petróleo [14], desde a sua extração até o consumo dos seus derivados.

4 Estes compostos contribuem para a corrosão de dutos e equipamentos do
 5 processo de refino [15]. Durante o processo de combustão da gasolina, diesel e
 6 querosene, ocorre a liberação dos óxidos de enxofre e nitrogênio, que podem causar
 7 problemas respiratórios, irritações na mucosa e pele dos seres humanos [16]. Além
 8 disso, a combinação destes óxidos com o oxigênio e a água presente na atmosfera,
 9 contribuem para a formação da chuva ácida [17], que por sua vez contaminam o solo
 10 e a água, provocando modificações na sua composição. Desta forma, os
 11 contaminantes, tem potencial para afetar o ambiente em todos os níveis: ar, água,
 12 solo e conseqüentemente, a saúde de todos os seres vivos.

13 Devido aos crescentes problemas ambientais, estão sendo implementadas
 14 regulamentações mais rígidas, maior fiscalização e atuação dos órgãos reguladores
 15 a fim de minimizar o teor de contaminantes sulfurados e nitrogenados do petróleo e
 16 seus derivados [18]. Dentre os processos utilizados para a redução destes
 17 contaminantes, destaca-se o hidrotratamento [19].

Hidrotratamento

18 O processo de hidrotratamento consiste na remoção de contaminantes das
 19 frações do petróleo pela reação com o gás hidrogênio, na presença de um catalisador,
 20 em um reator a altas temperaturas e pressões [20]. Este processo pode ser utilizado

1 em frações do petróleo desde a faixa de nafta até gasóleos pesados [21]. Na Figura 2
 2 são apresentados o fluxograma do processo de hidrotratamento assim como as
 3 reações de degradação do dibenzotiofeno e a quinolina, que são exemplos de
 4 compostos sulfurados e nitrogenados.

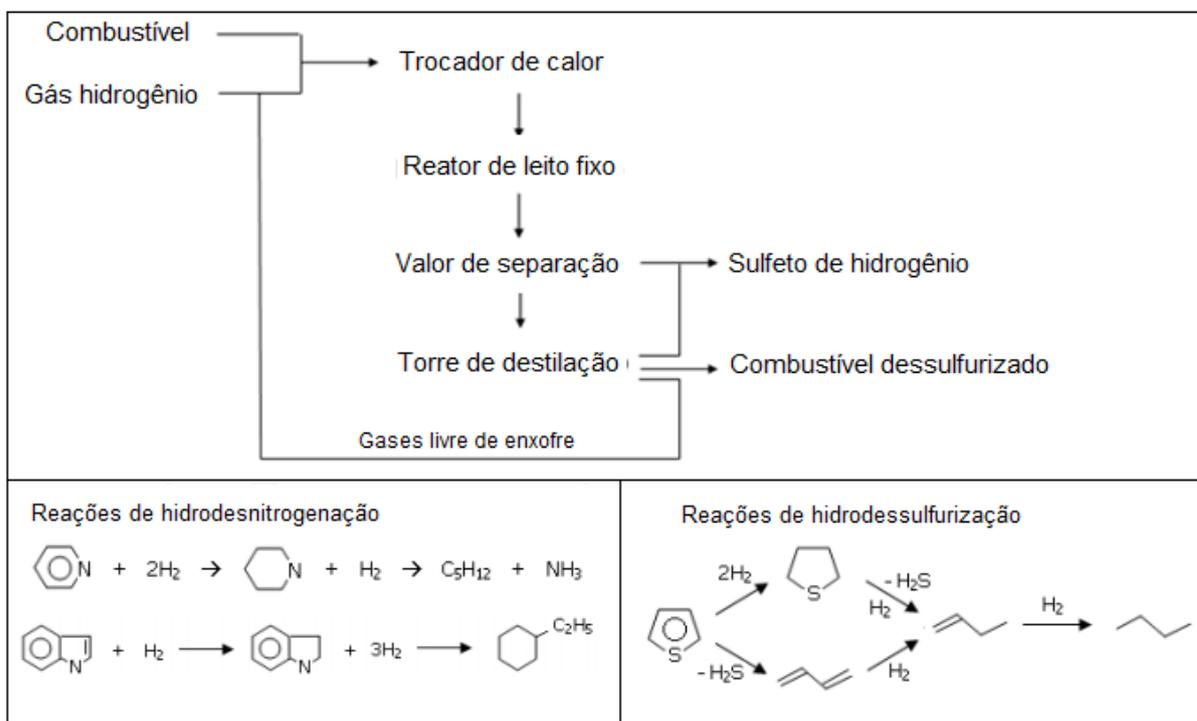


Figura 2. Fluxograma simplificado do processo de hidrotratamento e reações com moléculas modelo

Fonte. Gholizadeh, 2016

5 As vantagens do hidrotratamento estão relacionadas com o elevado
 6 desempenho, melhor aproveitamento de substâncias com alta concentração e a
 7 proteção ambiental [22], proporcionada devido a remoção de contaminantes
 8 altamente poluentes. As desvantagens deste processo são as condições severas de
 9 operação (altas pressões e temperaturas), alto consumo de hidrogênio, exigência por
 10 equipamentos resistentes e uso catalisadores específicos [23].

11 O hidrotratamento tem capacidade para remover grande parte dos compostos
 12 sulfurados e nitrogenados em altas concentrações. No entanto, compostos aromáticos
 13 em baixas concentrações, como dibenzotiofeno, quinolina e seus derivados são mais
 14 difíceis de remover [24]. Além disso, reações paralelas indesejáveis como a saturação

1 de olefinas podem ocorrer, o que resulta na diminuição da octanagem da gasolina
2 [25].

3 Neste contexto, os processos de oxidação e adsorção surgem como alternativas
4 para complementar o processo de hidrotreamento [26,27], gerando um produto com
5 qualidade e teor reduzido de contaminantes.

2.1.2. Corantes Têxteis

6 A água é o recurso natural renovável mais utilizado pelos seres vivos. Para a
7 existência e manutenção da vida é fundamental que ela esteja presente no ambiente
8 em quantidade e qualidade apropriadas [28].

9 Os efluentes industriais, advindos do setor têxtil, têm contribuído largamente
10 para a contaminação de corpos hídricos [29]. O efluente líquido gerado,
11 principalmente nos processos de tingimento e lavagem da indústria têxtil, compreende
12 uma grande carga de matéria orgânica [30] proveniente dos corantes utilizados.

13 Anualmente, mais de 10 mil tipos de corantes são empregados nas indústrias
14 em todo o mundo, o equivalente a 700 mil toneladas por ano. Só no Brasil, são 26,5
15 mil toneladas por ano e boa parte deste material é descartado em corpos hídricos sem
16 tratamento prévio, causando um impacto ambiental imensurável [31].

17 Os corantes são substâncias aplicadas a uma solução que se fixam a um
18 substrato como tecido, papel e couro. É importante que estes corantes tenham
19 características como estabilidade, resistência aos processos de lavagem, fixação
20 uniforme no substrato e difícil degradação [32]. Com essas características, os
21 corantes se tornam menos susceptíveis a biodegradação [33], e o processo de
22 tratamento dos efluentes não é eficiente para remoção total deste contaminante.

23 Os corantes são altamente coloridos e quando descartados são visualmente
24 detectáveis [34] (Figura 3), o que acarreta em problemas graves nos corpos hídricos,
25 mesmo quando presentes em pequenas quantidades.



Figura 3. Água residual de indústrias têxteis

Fonte. Jornal de Blumenau, 2016

(<http://www.jornaldeblumenau.com.br/n.php?ID=22560&T=wier-apresenta-tecnologia-limpa-para-o-setor-tuxtil-na-febratex>)

1 Dois corantes utilizados na indústria têxtil e de papel serão usados como modelo
2 para aplicação neste trabalho, são eles: azul de metileno e índigo carmim.

3 O azul de metileno é um corante catiônico, com composição química
4 $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (Figura 4), amplamente empregado na indústria têxtil e de papel. É uma
5 molécula orgânica, aromática, heterocíclica e solúvel em água ou álcool [35].

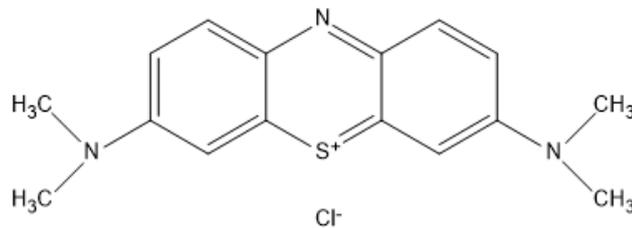


Figura 4. Estrutura química do azul de metileno

6 O índigo carmim é um corante aniônico, de fórmula química $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$
7 (Figura 5), utilizado na indústria têxtil e alimentícia [36]. Trata-se de um composto
8 orgânico, aromático, solúvel em água e estável [37], por isso sua degradação é
9 dificultada.

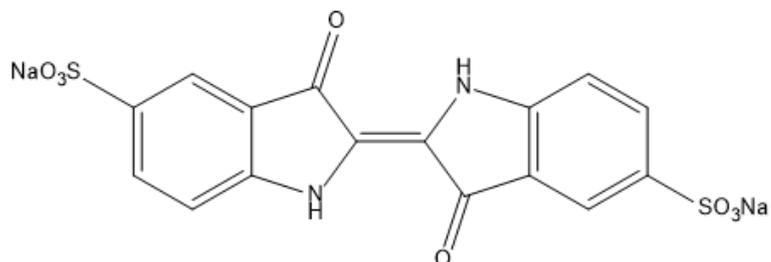


Figura 5. Estrutura química do índigo carmim

1 Por apresentar efeitos altamente tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, os
2 corantes podem afetar a fauna, flora e os seres humanos. A exposição aguda a estes
3 corantes pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento
4 cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômito, diarreia e danos graves a pele [38].
5 Quando presente em meio aquático, reduz a atividade fotossintética, afetando todo o
6 meio ambiente [39]. Portanto, a remoção de corantes das águas residuais e a
7 reutilização da água são necessárias para evitar a contaminação e a destruição dos
8 recursos naturais. Diante dos impactos causados pela presença destes corantes, o
9 objetivo é encontrar medidas alternativas que reduzam a cor, turbidez e a carga
10 orgânica dos efluentes.

11 Os métodos mais utilizados para o tratamento de corantes de águas residuais,
12 são: a adsorção, coagulação e oxidação química. Dentre estes, serão investigados a
13 eficiência dos processos de adsorção e oxidação. A adsorção [40] é um método eficaz
14 e econômico. No entanto, após a adsorção, surge um outro problema devido ao
15 resíduo sólido gerado neste processo [40]. Desta forma, uma solução adequada para
16 o tratamento dos corantes têxteis é a degradação do contaminante através do
17 processo de oxidação.

2.2. Processos de Remoção de Contaminantes

18 Os processos convencionais para o tratamento do petróleo, como o
19 hidrotreamento e de efluentes, como as estações de tratamento, são insuficientes
20 para remover totalmente os contaminantes indesejáveis. Portanto, a adsorção e a
21 oxidação surgem como alternativas adicionais a estes processos. A adsorção é
22 realizada com o auxílio de carvões ativados e a oxidação é realizada através da ação
23 de um catalisador.

2.2.1. Adsorção

24 O processo de adsorção, consiste em um fenômeno físico-químico, onde o
25 componente em uma fase gasosa ou líquida, denominado adsorvato, é transferido
26 para a superfície de uma fase sólida, denominado adsorvente [41] (Figura 6). A
27 remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção [42].

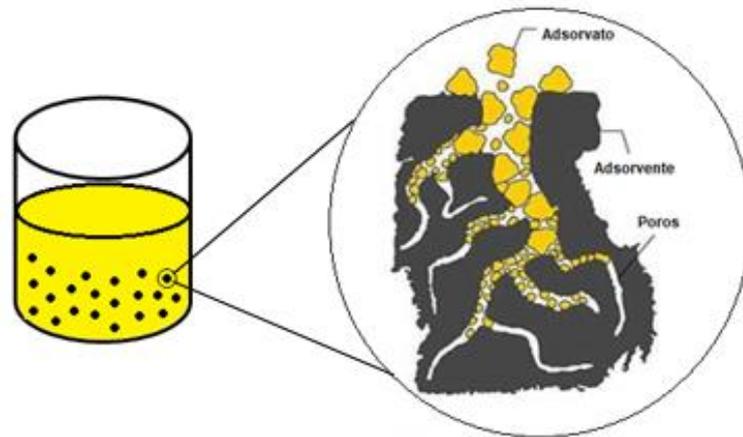


Figura 6. Representação do processo de adsorção de um carvão ativado

1 A adsorção pode ser classificada de acordo com sua intensidade em: adsorção
 2 física (fisiossorção) ou adsorção química (quimiossorção) [43]. Na fisiossorção ocorre
 3 uma interação relativamente fraca entre o adsorvato e o adsorvente, que pode ser
 4 atribuída as forças de Van der Waals [44]. Já na quimiossorção, ocorre uma interação
 5 mais forte devido a reação química entre o adsorvato e o adsorvente [45]. Na Tabela 2,
 6 são descritas algumas características que diferenciam os dois processos de adsorção
 7 [46].

Tabela 2. Comparativo entre adsorção física e química

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Somente monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons. Pode ocorrer a polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons com formação de ligações entre o adsorvato e o adsorvente

1 As vantagens da adsorção estão relacionadas com a ampla gama de materiais
 2 que podem ser utilizados como adsorventes, como carvão ativado, sílicas
 3 mesoporosas, zeólitas, osso bovino, casca de arroz, e caroços de frutos [47]. O
 4 processo é realizado em condições brandas, de forma simples e é economicamente
 5 mais vantajoso quando comparado aos tratamentos anteriormente descritos [48,49].
 6 Além disso, quando os adsorventes são produzidos a partir de resíduos industriais, a
 7 vantagem é ainda maior.

8 Um bom adsorvente apresenta características como alta seletividade,
 9 estabilidade térmica, resistência mecânica e elevada capacidade de adsorção [50].
 10 Para que o material apresente potencial adsorptivo, sua estrutura deve ser porosa, logo
 11 deve conter grande área superficial específica, cinética rápida, e regeneração
 12 relativamente fácil [51].

13 O tamanho dos poros e a natureza da superfície sólida permite maior contato do
 14 adsorvato com o adsorvente, o que auxilia a eficiência da adsorção [52]. De acordo
 15 com a IUPAC, os materiais são classificados em relação ao tamanho do poro, como
 16 apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Classificação dos poros de acordo com seu tamanho, segundo a IUPAC

Classificação	Diâmetro	Materiais
Microporo	Menor que 2 nm	Zeólitas
Mesoporo	Entre 2 nm e 50 nm	Carvões ativados
Macroporo	Maior que 50 nm	Cerâmicos sinterizados

17 A busca por materiais alternativos e de baixo custo têm sido alvo de pesquisas
 18 para a produção de novos adsorventes, além disso torna a técnica de adsorção mais
 19 eficaz e economicamente viável. Os resíduos industriais, como o osso bovino, têm
 20 ganhado destaque devido suas propriedades físico-químicas, como alta estabilidade
 21 térmica e grande área superficial interna desenvolvida no processo de ativação, e,
 22 portanto, torna-se interessante para o uso na remoção de contaminantes.

2.2.2. Oxidação

23 O processo oxidativo consiste na mineralização parcial ou completa de
 24 compostos orgânicos por intermédio de espécies altamente reativas, como os radicais

1 hidroxil, ozônio, peróxido de hidrogênio, íons permanganato e cloro [53]. A oxidação
2 está intimamente ligada com a eficiência do agente oxidante e o catalisador utilizado.

3 Quando a oxidação se dá parcialmente, os subprodutos formados podem
4 apresentar maior dano ao meio do que o composto orgânico alvo. Entretanto, quando
5 a oxidação é completa, o composto orgânico é mineralizado, ou seja, é transformado
6 em gases e íons inorgânicos [54].

7 Dentre os oxidantes utilizados neste processo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2)
8 é um dos mais versáteis, e possui um potencial de redução elevado ($E^0=1,77$ V)
9 quando comparado ao íon permanganato ($E^0=1,7$ V) e cloro ($E^0=1,5$ V), por exemplo.
10 Além disso, estes oxidantes não são seletivos, podem degradar inúmeros compostos
11 e são considerados processos limpos, pois não há geração de resíduos, como no
12 processo de adsorção [55].

13 Os processos de oxidação podem ser aplicados a compostos recalcitrantes a
14 outros tratamentos, transformando estes compostos em produtos biodegradáveis [56].
15 Possuem cinética de reação elevada, tratam compostos a baixas concentrações, não
16 necessitam de um processo de pós tratamento e possibilitam tratamento *in situ* [57].
17 De forma geral, é um processo econômico, eficaz e disponível.

18 Por outro lado, as desvantagens do processo de oxidação podem ser
19 relacionadas a necessidade de separação do catalisador da fase líquida após o
20 tratamento, a taxa de oxidação é limitada pela taxa de geração de radicais hidroxil
21 [58], os subprodutos gerados na oxidação parcial podem apresentar maior toxicidade
22 quando comparado ao composto orgânico de origem.

23 Para a oxidação de contaminantes de efluentes têxteis, o processo ocorre em
24 uma única fase, visto que o contaminante e o agente oxidante interagem com a fase
25 aquosa. No entanto, a oxidação de contaminantes do petróleo é realizada em sistema
26 bifásico, onde o contaminante está presente na fase apolar, o agente oxidante na fase
27 polar, ou seja, o catalisador deve interagir com ambas as fases. Logo, é interessante
28 que o catalisador tenha propriedade anfifílica. Um catalisador anfifílico é aquele que
29 possui parcial hidrofobização. O processo consiste em oxidar o contaminante,
30 alterando sua polaridade e então extrair o produto degradado por meio de um solvente
31 polar [58].

1 A oxidação de compostos sulfurados é denominada como dessulfurização
2 oxidativa [59]. Neste processo, compostos complexos como o dibenzotiofeno, são
3 degradados a sulfóxidos e sulfonas. Já a oxidação de compostos nitrogenados é
4 denominada como desnitrogenação oxidativa [60].

5 As desvantagens deste processo estão relacionadas com a baixa solubilidade e
6 contato das espécies com o catalisador. Para superar as desvantagens do processo
7 de oxitratamento, a estratégia é utilizar um catalisador anfifílico [61].

2.3. Resíduos Industriais

2.3.1. Osso Bovino

8 O osso bovino é um dos resíduos do processamento de carne e está
9 amplamente disponível. No Brasil, uma parte deste resíduo é utilizado como matéria
10 prima para a produção de adubo, ração animal, móveis e porcelana [62].

11 O osso bovino é constituído por uma fração orgânica, proveniente do colágeno
12 e proteína, que correspondem cerca de 25% de seu peso e outra fração inorgânica,
13 onde o principal constituinte é a hidroxiapatita, com cerca de 65% do seu peso, e o
14 restante é constituído por água [63].

15 A hidroxiapatita, de fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Figura 7), é um composto
16 que tem ganhado destaque na catálise devido suas propriedades físico-químicas, tais
17 como alta estabilidade térmica, capacidade de substituir cátions e ânions [64] e se
18 ligar a moléculas orgânicas de diferentes tamanhos. Portanto, é o principal constituinte
19 para a atividade de adsorção. Além de ter boa eficiência de adsorção, a hidroxiapatita
20 é altamente estável sob condições de oxirredução com uma boa capacidade de
21 tamponamento [65].

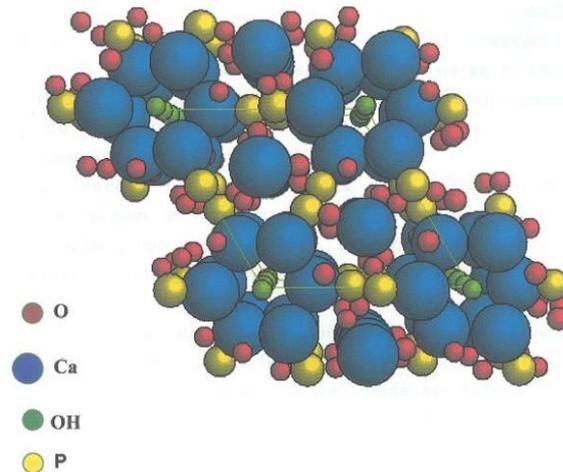


Figura 7. Estrutura da hidroxiapatita, célula unitária

Fonte. Imagem hidroxiapatita, 1999 (www.ufcg.edu.br)

- 1 Além disso, hidroxiapatita pode ser utilizada como matriz inorgânica para a
- 2 síntese de carvão ativado e catalisadores, possibilitando a combinação com vários
- 3 metais [66], como o ferro, por exemplo.

2.3.2. Pó de Aciaria

- 4 O pó de aciaria é um resíduo da produção do aço via arco elétrico como a escória
- 5 e a carepa [67]. Apresenta-se na forma de um pó marrom, de baixa granulometria. A
- 6 sua composição química depende do tipo de carga utilizada, dos aditivos e de todos
- 7 os reagentes que fazem parte do processo siderúrgico [68]. Mas, de forma geral, é
- 8 constituído de óxidos metálicos, como ferro, zinco e cádmio (Tabela 4).

Tabela 4. Composição química do pó de aciaria da fabricação de aço

Elementos	PA dos aços carbono (%)
Fe	24,9 – 46,9
Zn	11,1 – 26,9
Pb	1,09 – 3,81
Cd	0,03 – 0,15
Cr	0,06 – 0,58
Ni	0,01 – 0,88
Mo	0,02 – 0,88
Cu	0,06 – 2,32
F	0,01 – 0,88
Cl	0,51 – 2,36
Si	1,35 – 2,49
Mn	2,46 – 4,60
Mg	0,77 – 2,93
Ca	1,85 – 10,0
K	0,06 – 1,12
Na	0,29 – 2,31

1 Em muitos países são adotadas a recuperação destes óxidos em processo hidro
2 e pirometalúrgicos. Mas, no Brasil, esta recuperação não é realizada por ser
3 considerada economicamente inviável. As siderurgias reaproveitam parte do pó de
4 aciaria para ser utilizado como matéria prima em processos industriais, como a
5 produção de cimento [69].

6 A cada tonelada de aço produzido, são gerados, em média, de 15 a 20 kg de pó
7 de aciaria. Só em 2015, foram produzidos 33,3 milhões de toneladas de aço bruto no
8 Brasil, o que corresponde a mais de 500 mil toneladas do resíduo. Devido a sua
9 composição, o pó de aciaria é considerado um resíduo sólido perigoso, Classe I (não
10 inerte) de acordo com a norma NBR 10004. Assim, se for descartado sem o devido
11 controle, este resíduo pode contaminar lençóis freáticos, causando problemas graves
12 no meio ambiente [70].

13 Devido ao seu alto teor de ferro [71], o seu uso como fonte de metal para a
14 síntese de catalisadores é um processo vantajoso e que agrega valor, uma vez que

1 dá um novo destino para este resíduo. Vale ressaltar, que há poucos trabalhos na
2 literatura no qual utilizam pó de aciaria para a síntese de catalisadores. Além disso é
3 ambientalmente favorável e evita gastos altíssimos para sua destinação, uma vez que
4 este resíduo não pode ser depositado em aterros comuns [72].

2.4. Materiais Aplicados em Adsorção e Oxidação

2.4.1. Carvão ativado

5 O carvão ativado é um material carbonáceo submetido a um processo de
6 ativação, com o objetivo de melhorar suas propriedades de adsorção. No processo de
7 ativação, ocorre a oxidação da matéria orgânica do material, dando origem aos poros
8 internos, o que, como consequência, aumenta sua área superficial específica [73].

9 Dois processos podem ser utilizados para otimizar a capacidade adsorptiva do
10 carvão ativado: a ativação química ou ativação física [74]. A ativação química consiste
11 na impregnação de agentes ativantes, como ácido fosfórico e cloreto de zinco, nos
12 precursores carbonáceos, seguido de ativação em um forno em temperaturas
13 superiores a 400 °C. Após este processo, o agente ativante é extraído com água,
14 solução ácida ou solução básica, expondo a estrutura do carvão ativado. Já a ativação
15 física, consiste na oxidação do carvão, já carbonizado, mediante a gaseificação por
16 CO₂ e/ou vapor de água a altas temperaturas. Desta forma os agentes oxidantes
17 volatilizam os hidrocarbonetos superficiais depositados na superfície do carvão
18 durante o processo de carbonização, dando origem aos poros internos no material
19 [75].

20 Vários materiais podem ser utilizados como precursores para a produção do
21 carvão ativado, dentre eles os resíduos industriais e agrícolas, como osso bovino e
22 casca de frutos, têm se destacado devido ao baixo custo e a ampla disponibilidade
23 [76].

24 Os carvões ativados podem ser aplicados em processos para filtrar, purificar,
25 desintoxicar ou modificar a concentração de substâncias em meios líquidos ou
26 gasosos. Logo, é utilizado em diversas áreas industriais como química, farmacêutica,
27 alimentícia e principalmente na remediação ambiental [77].

28 Neste trabalho, os carvões ativados foram sintetizados a partir da hidroxiapatita
29 proveniente do osso bovino, resíduo da indústria alimentícia. Os materiais sintetizados

1 foram utilizados como adsorventes de diversos contaminantes ambientais, tais como
2 corantes têxteis, metais tóxicos e compostos nitrogenados e sulfurados do petróleo.

2.4.2. Catalisadores Híbridos ou Anfífilicos

3 O catalisador híbrido é um compósito produzido através de precursores
4 orgânicos e inorgânicos com a finalidade de combinar suas propriedades físico-
5 químicas, para que ele seja capaz de interagir com a fase polar, hidrofílica e a fase
6 apolar, hidrofóbica de um sistema bifásico [78]. Um material híbrido pode apresentar
7 propriedades resultantes da soma das contribuições individuais dos componentes ou
8 pode apresentar propriedades distintas resultante do sinergismo entre os
9 componentes.

10 Os componentes de um híbrido apresentam funções distintas, como por
11 exemplo, o componente utilizado como matriz confere estrutura ao material, e o
12 componente utilizado como fase ativa, confere propriedades físicas e/ou químicas
13 específicas ao material. Devido a estas propriedades, os materiais híbridos podem ser
14 aplicados a diversas áreas, como na medicina, catálise e aeronáutica [79].

15 Uma série de materiais podem ser utilizados para a síntese de um catalisador
16 híbrido. Neste trabalho, os catalisadores híbridos foram sintetizados a partir de
17 hidroxiapatita e pó de aciaria. Estes materiais são capazes de interagir bem com fases
18 de sistemas bifásicos, promovendo assim o aumento da interface entre fases líquidas
19 imiscíveis.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Metodologia

1 Neste trabalho foram sintetizadas duas séries de materiais. Uma série de
2 carvões ativados baseados em hidroxiapatita, utilizados como adsorventes e uma
3 série de catalisadores baseados em hidroxiapatita e pó de aciaria recobertos com
4 carbono através do processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Os materiais foram
5 utilizados como processos de descontaminação ambiental.

3.1.1. Síntese dos carvões ativados

6 O osso bovino (OB), utilizado como precursor, foi macerado e seco na mufla a
7 80 °C por 3 h. Decorrido este tempo, foi novamente macerado e peneirado para
8 homogeneizar o material e foi denominado osso bovino seco (OBS).

9 Em seguida, o OBS foi submetido ao processo de ativação física, no qual três
10 materiais distintos foram sintetizados através de um processo térmico variando a
11 temperatura, entre 600 e 700 °C, e o agente ativante, em dióxido de carbono e etanol.

12 O osso bovino foi ativado fisicamente em atmosfera de dióxido de carbono, nas
13 temperaturas de 600 e 700 °C, obtendo assim dois materiais que foram nomeados
14 como CA/CO₂600 e CA/CO₂700. O terceiro material foi ativado fisicamente a 600 °C,
15 sob atmosfera de etanol, denominado CA/Et600 (Figura 8).

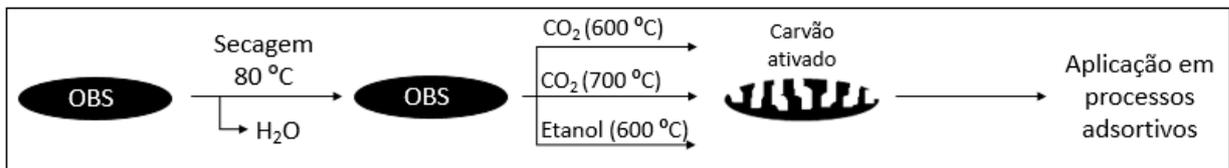


Figura 8. Esquema do processo de ativação dos materiais

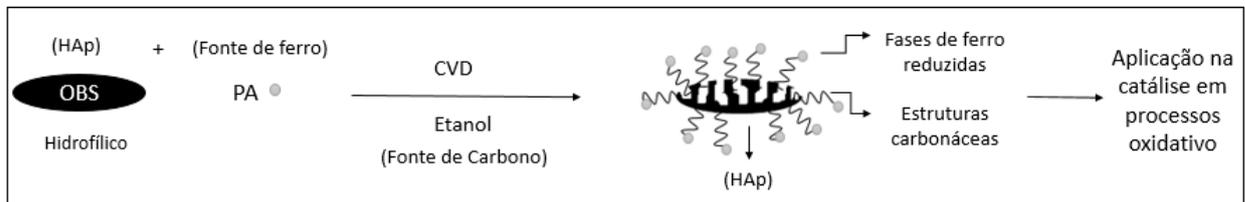
16 Um carvão ativado utilizando etanol a 700 °C foi produzido, para efeito de
17 comparação, no entanto este material não foi utilizado por não ter tido uma síntese
18 eficiente, possivelmente devido a má vedação do tubo contido no forno, permitindo a
19 saída do etanol e a não carbonização da superfície.

3.1.2. Síntese dos catalisadores

20 Os catalisadores sintetizados foram baseados em resíduos industriais, o osso
21 bovino (OB) e pó de aciaria (PA). A hidroxiapatita, principal constituinte inorgânico do
22 OB, foi utilizada como matriz para a deposição das estruturas carbonáceas e do ferro,
23 metal presente no PA.

1 A síntese dos catalisadores iniciou-se com o processo de secagem do OB à
 2 80 °C por 3 h na mufla, com o objetivo de eliminar a água. Em seguida, colocou-se o
 3 PA em contato com 200 mL de água e a mistura foi agitada por 30 min. Adicionou-se
 4 o OB e a mistura foi aquecida a 65 °C por 1 h e então, elevou-se a temperatura a
 5 100 °C para evaporação da água. O material obtido foi calcinado a 450 °C na mufla.

6 Após este processo, o material foi macerado, peneirado e submetido ao
 7 processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*) a 700 °C, utilizando etanol como fonte de
 8 carbono (N₂ como gás de arraste) e diversificando a porcentagem do PA em 5 e
 9 15% m/m (Figura 9). Desta forma, os materiais foram denominados como OBPA5 e
 10 OBPA15.



Figuras 9. Esquema do processo CVD dos catalisadores sintetizados

11 O processo CVD tem como objetivo formar estruturas carbonáceas na forma
 12 de nanotubos e/ou nanofibras na superfície da matriz, através de reações químicas
 13 entre os precursores na fase vapor. O etanol, fonte de carbono utilizada neste
 14 processo, se decompõe na presença de partículas catalíticas como ferro, proveniente
 15 do PA. Estas partículas catalisadoras podem atuar como sítios para a nucleação e
 16 crescimento de estruturas carbonáceas organizadas.

17 Os catalisadores sintetizados são classificados como materiais anfifílicos ou
 18 híbridos. Os materiais anfifílicos são espécies químicas, de origem orgânica ou
 19 inorgânica, que possuem em sua estrutura uma parte polar e hidrofílica e outra apolar
 20 e hidrofóbica, e, portanto, promovem a interação entre meios que apresentam
 21 polaridades distintas, como água e óleo, por exemplo.

22 Os catalisadores sintetizados, de origem inorgânica (hidroxiapatita), possuem
 23 a estrutura carbonácea como a parte apolar e hidrofóbica, enquanto a fase metálica
 24 constitui a parte polar e hidrofílica. Desta forma, podem ser utilizados em sistemas
 25 bifásicos.

3.1.3. Caracterização dos materiais

1 Os materiais, precursores e sintetizados, foram caracterizados por difração de
2 Raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer, análise termogravimétrica (TG),
3 microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de
4 raios X (EDS), espectroscopia Raman e área superficial específica (BET) e
5 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).

Difração de Raios X (DRX)

6 Com o objetivo de determinar as estruturas cristalinas presentes nos materiais
7 foram realizadas as análises de difração de Raios X em um aparelho Shimadzu
8 modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de raios-X de Cu,
9 utilizando o método de difração de pó. Foram feitas varreduras entre os ângulos
10 $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 4° min^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório
11 de Caracterização e Microscopia DEMAT no CEFET–MG.

Espectroscopia Mössbauer

12 As análises de espectroscopia Mössbauer foram obtidas a temperatura
13 ambiente em um espectrofotômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250
14 (aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh), utilizando ferro como
15 referência. Para obtenção dos espectros foi utilizada a geometria de transmissão. Esta
16 técnica objetiva obter informações a respeito da natureza e cristalinidade das fases
17 metálicas presentes. As análises foram realizadas no CDTN.

Análise Termogravimétrica (TG)

18 Com a finalidade de obter informações a respeito da variação de massa e
19 estabilidade térmica do material, foram realizadas análises termogravimétricas (TG)
20 no equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra
21 entre 5 e 15 mg, fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} , submetidos ao aquecimento até
22 900°C com razão de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$. As análises foram realizadas no
23 Laboratório de Caracterizações de Materiais do Departamento de Química do CEFET-
24 MG.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

1 Com o propósito de analisar a morfologia do material foi realizada a
2 microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material. Esta foi realizada utilizando o
3 equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX500 superscan, com as amostras
4 dispersas em uma placa de silício. As análises foram realizadas no Laboratório de
5 Caracterização e Microscopia DEMAT no CEFET–MG.

Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

6 Os espectros EDS foram obtidos a partir das imagens de MEV, com o intuito
7 de caracterizar a superfície do material em relação a sua composição. O equipamento
8 utilizado é da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan. As análises foram
9 realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia DEMAT no CEFET–MG.

Espectroscopia Raman

10 Com o objetivo de identificar o tipo de estrutura carbonácea depositada nos
11 materiais, foi realizada a espectroscopia Raman. As medidas Raman foram obtidas a
12 partir de um espectrômetro Raman Senterra da Bruker, equipado com um detector
13 CCD. O espectrômetro possui um microscópio óptico (OLYMPUS BX51) acoplado
14 para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada. Para
15 excitar a amostra utilizou-se o laser no comprimento de onda de 633 nm. Os espectros
16 Raman foram obtidos no Grupo de Tecnologias Ambientais - GRUTAM, do
17 Departamento de Química.

Área Superficial pelo método BET

18 As áreas de superfície específica foram obtidas através do método BET
19 (Brunauer-Emmett-Teller) multiponto em equipamento Autosorb, da Quantachrome

1 Corporation. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterizações de
2 Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

3 Com o intuito de identificar os grupos funcionais dos materiais, foi realizado a
4 espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho foram
5 obtidos em um aparelho IRPrestige – 21, Shimadzu com acessório FTIR, por
6 transformada de Fourier. As análises foram realizadas no Laboratório de
7 Caracterizações de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

Ângulo de contato

8 As medidas de ângulo de contato foram feitas sobre pastilhas obtidas a partir
9 dos materiais, com a finalidade de avaliar o caráter anfifílico. Sobre as pastilhas foram
10 colocados cerca de 10 μ L de água, e o ângulo de contato das gotas de água com a
11 superfície dos materiais determinado. As análises foram realizadas no Laboratório de
12 Química do CEFET-MG.

3.1.4. Aplicação dos carvões ativados

13 Os carvões ativados foram aplicados na remoção de poluentes ambientais. Na
14 remoção de corantes têxteis, utilizaram-se o azul de metileno e o índigo carmim como
15 moléculas modelo. Na remoção de metais tóxicos, utilizaram-se íons de cádmio
16 bivalentes. E para a remoção e compostos sulfurados e nitrogenados, utilizou-se o
17 dibenzotiofeno e a quinolina como moléculas modelo.

Cinética de Adsorção de Azul de Metileno

18 O azul de metileno foi utilizado como molécula catiônica modelo para o teste
19 de adsorção. Para o processo adsortivo, foram utilizados 30 mg de carvão ativado
20 sintetizado e 10 mL de solução de azul de metileno na concentração de 50 ppm. A
21 solução foi mantida em contato com o carvão ativado sintetizado por 3 h e mantida

1 sob agitação, e alíquotas da solução foram retiradas nos intervalos de tempo 0, 5, 10,
2 20, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos para a análise no Espectômetro UV-VIS Varian
3 modelo Cary 50 Cont no comprimento de onda máximo $\lambda = 665\text{nm}$.

Cinética de Adsorção de Indigo Carmim

4 O índigo carmim foi utilizado como molécula aniônica modelo para o teste de
5 adsorção. Para a análise da cinética de adsorção, 30 mg de carvão ativado sintetizado
6 foram colocados em contato com 10 mL de solução de índigo carmim na concentração
7 de 50 ppm. Durante o período de 3 h, uma alíquota da solução foi retirada nos
8 intervalos de tempo 0,10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 e 180 minutos. Os espectros foram
9 obtidos pelo Espectômetro UV-VIS Varian modelo Cary 50 Cont no comprimento de
10 onda máximo $\lambda = 610\text{ nm}$.

Cinética de Adsorção de Íons Cádmio Bivalentes

11 Íons de cádmio bivalentes foram utilizados como modelo de metais tóxicos para
12 o teste de adsorção. Nesta análise, 30 mg de carvão ativado foram colocados em
13 contato com 10 mL de solução de íons cádmio 50 ppm. No período de 3 h, uma
14 alíquota da solução foi retirada nos intervalos de tempo 0, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120
15 e 180 minutos e analisados por absorção atômica no Espectrômetro AA Agilent 55B.

Adsorção de Enxofre em Dibenzotiofeno

16 Para o teste de adsorção de enxofre, o dibenzotiofeno foi utilizado como
17 molécula modelo. Neste processo adsortivo, 30 mg de carvão ativado foram colocados
18 em contato com 10 mL de uma solução de 500 ppm de enxofre em dibenzotiofeno.
19 Após 3h de reação, uma alíquota da solução foi retirada e analisada por cromatografia
20 gasosa acoplada a espectrometria de massas GC-FID Agilent 6890, onde se observou
21 a variação da área do pico referente ao dibenzotiofeno.

Adsorção de Nitrogênio em Quinolina

1 Para a adsorção de nitrogênio, a quinolina foi utilizada como molécula modelo.
 2 Neste processo, 30 mg de carvão ativado foram colocados em contato com 10 mL de
 3 uma solução de 500 ppm de nitrogênio em quinolina. Decorrido 3 h de reação, uma
 4 alíquota da solução foi retirada e analisada por cromatografia gasosa acoplada a
 5 espectrometria de massas GC-FID Agilent 6890, onde se observou a variação da área
 6 do pico referente à quinolina.

Isoterma de adsorção de dibenzotiofeno

7 Uma vez que o material CA/CO₂600 apresentou a maior capacidade de
 8 adsorção de uma solução de 500 ppm de S em DBT foi realizado uma isoterma de
 9 adsorção de S em DBT para esse material, a fim de avaliar a sua capacidade adsortiva
 10 máxima e a forma como o adsorvente efetivamente adsorve o soluto.

11 A isoterma de adsorção foi realizada a partir de 15 mg do material CACO₂600
 12 em contato com soluções de diferentes concentrações de DBT. Para este processo,
 13 foram utilizadas 10 mL de soluções de S em DBT nas concentrações de 100, 500,
 14 750, 1500 e 2000 ppm. Após 3 h de agitação, uma alíquota de cada solução foi
 15 analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, GC-FID
 16 Agilent 6890.

17 A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q)
 18 foi calculada de acordo com a seguinte relação (Equação 1):

$$q = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (\text{Equação 1})$$

19 Onde:

20 C_o: concentração inicial do adsorvato (mg L⁻¹)

21 C_e: concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (mg L⁻¹)

22 V: volume da solução (L)

23 m: massa do material adsorvente (g)

3.1.5. Aplicação dos catalisadores

1 Os catalisadores foram aplicados na oxidação de corantes têxteis, utilizando o
2 azul de metileno como molécula modelo. O material com o melhor desempenho foi
3 utilizado em um teste de reuso de azul de metileno. Na oxidação de compostos
4 sulfurados, utilizou-se o dibenzotiofeno como molécula modelo. Para o catalisador
5 com maior eficiência

Reações de oxidação do azul de metileno

6 Na oxidação de corantes têxteis, utilizou-se o azul de metileno (AM) como
7 molécula catiônica modelo. Inicialmente 30 mg do catalisador foram colocados em
8 contato com uma solução de azul de metileno 50 ppm durante 3 h, com o objetivo de
9 saturar sua superfície e eliminar o efeito de adsorção. Em seguida, o catalisador foi
10 retirado desta solução, centrifugado e colocado em contato com 10 mL de uma nova
11 solução de azul de metileno 50 ppm e 500 μ L de peróxido de hidrogênio 35%. Nos
12 intervalos de 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos, uma alíquota da solução foi
13 retirada para análise no Espectômetro UV-VIS Varian modelo Cary 50 Cont no
14 comprimento de onda máximo $\lambda=665$ nm.

15 Para identificar as espécies intermediárias formadas durante a oxidação do AM,
16 utilizou-se um espectrômetro de massa com ionização via eletropulverização
17 (temperatura capilar aquecida de 275 °C, gás (N_2) a uma vazão de 10 dm^3 min^{-1} ,
18 voltagem de pulverização de 4 kV, voltagem capilar de 25 V e voltagem offset de lente
19 de tubo de 25V).

Reuso do catalisador para azul de metileno

20 Neste experimento, 30 mg do catalisador OBPA5 foram colocados em contato
21 com 10 mL de solução de azul de metileno 500 ppm e 500 μ L de H_2O_2 durante 3 h.
22 Após cada ciclo, o catalisador foi centrifugado, lavado três vezes com água destilada
23 e reutilizado nas mesmas condições descrita.

Reações de oxidação em sistemas bifásicos

1 Os materiais sintetizados nesta etapa do trabalho, são de grande interesse
 2 para a catálise em sistemas bifásicos por serem anfifílicos. Materiais anfifílicos são
 3 aqueles que possuem uma parte hidrofílica (maior interação em meio aquoso) e uma
 4 parte hidrofóbica (menor interação em meio aquoso). Nos materiais sintetizados, a
 5 hidroxiapatita e as fases de ferro são hidrofílicas enquanto a superfície carbonácea é
 6 hidrofóbica.

Reações de oxidação do dibenzotiofeno

7 Na oxidação de compostos sulfurados, utilizou-se o dibenzotiofeno (DBT) como
 8 molécula modelo e o peróxido de hidrogênio como agente oxidante, em um sistema
 9 bifásico. Inicialmente 30 mg de catalisador foram colocados em contato com 10 mL
 10 de uma solução de 500 ppm de S em dibenzotiofeno durante 3 h, com o objetivo de
 11 eliminar o efeito de adsorção do catalisador, saturando sua superfície. Em seguida, o
 12 catalisador é centrifugado e colocado em contato com 10 mL de uma nova solução de
 13 500 ppm de S em DBT, 5 mL de acetonitrila e 500 μL de H_2O_2 durante 3 h. Após este
 14 período, uma alíquota é retirada para a análise. Com o objetivo de eliminar o efeito da
 15 migração das moléculas de DBT para a acetonitrila, é feito uma amostra denominada
 16 branco, em que é colocado 10 mL de solução de 500 ppm de S em DBT com 5 mL de
 17 acetonitrila por 3 h. Os compostos sulfurados estão presentes na fase orgânica,
 18 enquanto o peróxido de hidrogênio se encontra na solução de acetonitrila (Figura 10).
 19 A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de
 20 massas GC-MS Agilent 6890, onde se observou a variação da área do pico referente
 21 ao dibenzotiofeno.

22 Como o contaminante e o agente oxidante estão em fases distintas, a utilização
 23 de um catalisador anfifílico é vantajoso para o processo de oxidação.

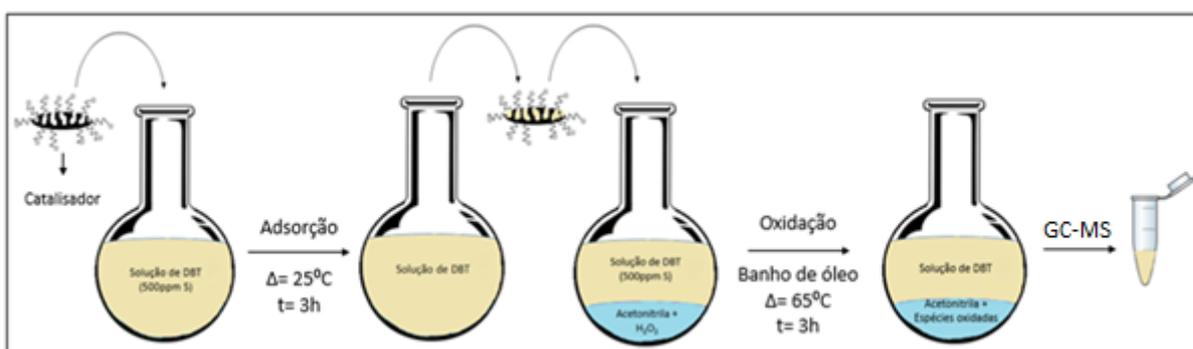


Figura 10. Esquema da reação de oxidação do DBT

Reuso do catalisador para reações de oxidação de dibenzotiofeno

1 Nesta análise, 15 mg do catalisador foram colocados em contato com 10 mL
2 de solução de 500 ppm de S em DBT por 3h, para eliminar o efeito de adsorção. Em
3 seguida, o catalisador foi retirado, centrifugado e colocado em contato com uma nova
4 solução de DBT nas mesmas condições descrita acima, 5 mL de acetonitrila e 500 µL
5 de H₂O₂ durante 3 h. Decorrido este período, uma alíquota da solução foi retirada e
6 analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização por chamas GC-FID
7 Agilent 6890 onde se observou a variação da área do pico referente ao dibenzotiofeno.

Capítulo 4

Síntese, Caracterizações e Aplicações dos Carvões Ativados a partir de Hidroxiapatita

Resumo

1 Neste capítulo serão apresentados a síntese, caracterização e aplicações dos
2 carvões ativados sintetizados por ativação física, diversificando o agente ativante e a
3 temperatura reacional. Desta forma, três materiais foram sintetizados, dois deles
4 utilizando CO₂ como fonte de carbono, variando a temperatura de ativação, de 600 °C
5 e 700 °C. O terceiro material foi sintetizado utilizando etanol como fonte de carbono e
6 temperatura de ativação de 600 °C. Em ambos, o carbono orgânico presente no osso
7 bovino, principalmente na forma de colágeno e proteína, foi convertido em carbono
8 amorfo.

9 Os carvões ativados sintetizados foram caracterizados por TG, BET, MEV, IV
10 e DRX. Na análise de TG foi possível estimar a deposição da camada de carbono na
11 hidroxiapatita, e observou-se que o carvão ativado com etanol possui maior teor de
12 carbono, aproximadamente 11%. Nas análises de BET e MEV foi possível observar a
13 diminuição do tamanho dos grãos das partículas e um aumento da área superficial de
14 0,3 m² g⁻¹ para 111 m² g⁻¹. Nas análises de IV e DRX foi possível observar picos
15 característicos da hidroxiapatita nos materiais sintetizados, o que demonstra a
16 conversão da estrutura orgânica, como colágeno e proteína, em carbono amorfo.

17 Os carvões ativados sintetizados foram aplicados como adsorventes de
18 corantes, metais tóxicos, compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo. Todos os
19 materiais se mostraram ativos para a adsorção de corantes, com capacidade de
20 remoção de azul de metileno de 100% para CA/CO₂600, 95,5% para o CA/CO₂700 e
21 100% para o CA/Et600 e 98,5%, 98% e 85% para CA/CO₂600, CA/CO₂700 e
22 CA/Et600 de remoção de índigo carmim.

23 Na adsorção de metais tóxicos, utilizou-se íons de cádmio bivalentes. Os
24 materiais CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600 tiveram capacidade de remoção de
25 98%, 92% e 98%, respectivamente.

26 Na adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados foram utilizados o
27 dibenzotiofeno (DBT) e a quinolina (QN) como moléculas modelo. Os materiais
28 CA/CO₂600 CA/CO₂700 e CA/Et600 adsorvem respectivamente 92,8, 44,8 e
29 52,8 mg g⁻¹ de S em DBT, e 164,36, 112,2 e 105,4 mg g⁻¹ de N em QN. Os resultados
30 são promissores quando comparados aos da literatura, o que os torna adsorventes
31 em potencial.

4.1. Síntese dos Carvões Ativados

1 Nesta etapa do trabalho, o osso bovino seco (OBS) foi escolhido como material
2 precursor para a síntese de carvões ativados, utilizando CO₂ e etanol como agentes
3 ativante [82, 83, 84].

4 O OBS foi escolhido como precursor devido suas características desejáveis em
5 um adsorvente como: porosidade, baixo custo e a grande área superficial interna
6 desenvolvida durante a ativação. Além disso, como o OBS possui íons cálcio, fosfato
7 e hidroxilas em sua estrutura, a combinação com vários metais é facilitada [85].

8 Inicialmente, o osso bovino foi triturado, peneirado e seco na mufla a 80 °C por
9 3 h. Em seguida, 2,0 g do osso bovino seco (OBS) foram ativados à 600 °C por
10 30 minutos, em atmosfera de etanol (utilizando N₂ como gás de arraste), com fluxo de
11 50 mL min⁻¹ e rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

12 Durante este processo, os compostos voláteis e gases leves como o CO, CO₂,
13 CH₄, H₂ são removidos, produzindo uma massa de carbono fixa e uma estrutura
14 porosa primária. Neste processo, parte do colágeno e da proteína são oxidados,
15 restando a hidroxiapatita, principal constituinte inorgânico do OB, e uma estrutura
16 carbonácea. Os agentes ativantes utilizados têm como objetivo aumentar a área
17 superficial do carvão, através de reações com sua superfície [80].

18 O CO₂ foi utilizado como agente ativante por ser uma fonte de carbono de baixo
19 custo, quando comparado aos precursores de carbono mais utilizados, como
20 hidrocarbonetos, não tóxico, de baixa energia e abundante. Além disso, possui um
21 teor de rendimento de carbono relativamente elevado [81]. No entanto, trata-se de um
22 composto relativamente estável, o que dificulta sua decomposição. Já o etanol é uma
23 alternativa competitiva devido à sua disponibilidade, baixo custo relativo e além disso,
24 trata-se de uma fonte renovável, e de baixa toxicidade. A utilização de etanol pode
25 gerar estruturas funcionalizadas oxidantes, como radicais hidroxil [86, 87, 88].

26 O processo de ativação utilizando CO₂ como fonte de carbono foi realizado nas
27 mesmas condições descritas acima, porém em diferentes temperaturas de ativação,
28 de 600 e 700 °C, formando assim dois materiais distintos. Os materiais produzidos
29 foram nomeados como CA/Et600, CA/CO₂600 e CA/CO₂700, segundo a fonte de
30 carbono utilizada durante a ativação e a temperatura reacional (Figura 11).

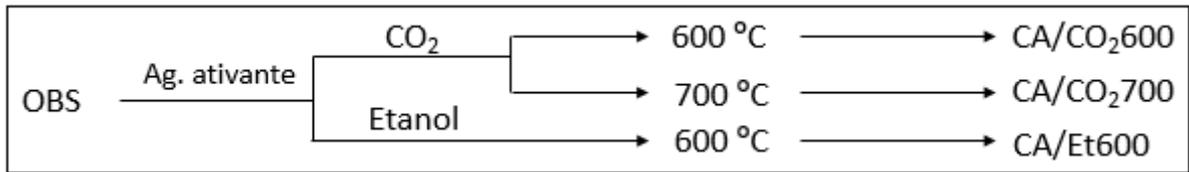


Figura 11. Esquema de ativação do OBS por CO₂ e Etanol

1 O OBS e os carvões ativados com CO₂ e etanol foram caracterizados por
 2 Análise Termogravimétrica (TG), Área Superficial Específica, Microscopia Eletrônica
 3 de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia na região do
 4 Infravermelho (IV).

5 Os materiais sintetizados foram testados na adsorção de corantes têxteis,
 6 utilizando o azul de metileno como molécula catiônica modelo e o índigo carmim, como
 7 molécula aniônica modelo. Para a adsorção de metais tóxicos utilizou-se íons de
 8 cádmio bivalentes como modelo. Para a adsorção de compostos sulfurados e
 9 nitrogenados, utilizou-se o dibenzotiofeno e a quinolina como moléculas modelo [89].

4.2. Caracterizações dos carvões ativados sintetizados com CO₂ e Etanol

Análise Térmica

10 A Figura 12 apresenta as curvas TG (a) e DTG (b), em atmosfera de ar sintético,
 11 para os materiais OBS, CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600.

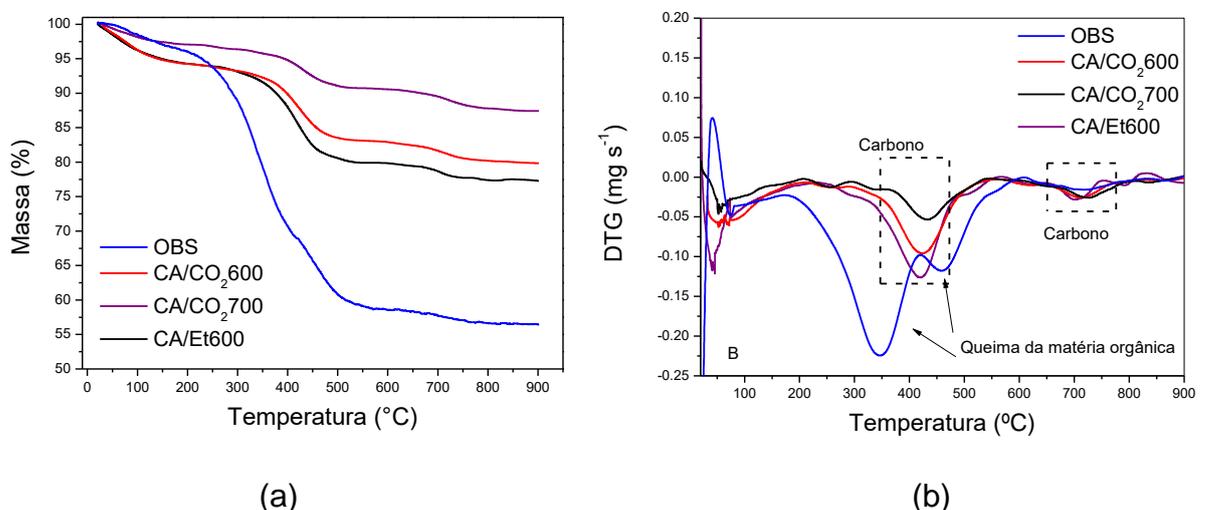


Figura 12. Curva de TG (a) e DTG (b) do OBS e dos carvões ativados sintetizados.

1 Através da curva TG (Figura 12(a)) para o OBS, pode-se observar três perdas
2 de massa consecutivas. O primeiro evento, de 3,5% a 185 °C está relacionado à perda
3 de moléculas de água adsorvidas no material. O segundo evento que ocorre entre 250
4 °C e 480 °C com a perda de 34% de massa está relacionado à oxidação da matéria
5 orgânica, principalmente carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio presentes no osso
6 na forma de colágeno e proteína. O terceiro evento, de 5% entre 600 °C e 750 °C está
7 relacionado a decomposição do carbonato de cálcio presente no material em óxido de
8 cálcio e dióxido de carbono. Como pode ser observado pela DTG (Figura 12(b)) em
9 350 °C e 480 °C há dois eventos de perda de massa possivelmente relacionados à
10 oxidação de colágeno e proteína, respectivamente.

11 Através das curvas TG para os materiais CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600
12 pode-se observar que em aproximadamente 100 °C há perda de massa de 4%, 2,5%
13 e 4%, respectivamente, relativas à perda de água adsorvida nos materiais. Outro
14 evento de 9,5%, 4% e 11% para os materiais CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600,
15 respectivamente, em aproximadamente 425 °C (DTG, Figura 12(b)) se deve
16 possivelmente à oxidação de carbono amorfo, característico de carvão ativado. Pode-
17 se observar ainda que o material com maior teor de carbono é o material tratado com
18 etanol a 600 °C, seguidos dos materiais CA/CO₂600 e CA/CO₂700. A menor
19 quantidade de carbono no material CA/CO₂700 possivelmente está relacionada com
20 a possível sinterização do material a uma maior temperatura, além de uma maior
21 perda de carbono devido à oxidação ocorrer a uma temperatura mais elevada, o que
22 acarreta em uma menor conversão.

23 O carbono orgânico, presente no precursor, na forma de colágeno e proteína,
24 oxida a temperaturas próximas a 400 °C como pode ser observado pela
25 DTG (Figura 12(b)). Após o processo de síntese dos carvões ativados pode-se
26 observar que a queima do carbono ocorre a temperaturas superiores (entre 450 e
27 500 °C) o que é possível concluir que o carbono presente nestes materiais é amorfo,
28 convertidos durante a ativação.

Área Superficial Específica

1 A Figura 13 apresenta os valores de área superficial específica obtida para os
 2 materiais OBS, CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600.

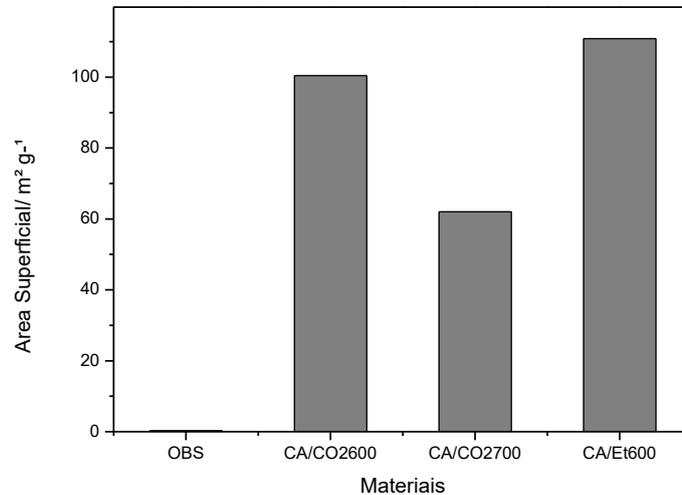


Figura 13. Áreas específicas medidas pelo método BET para o OBS e carvões ativados sintetizados.

3 Os materiais OBS, CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600 apresentam áreas
 4 específicas de 0,3, 100, 62 e 111 m² g⁻¹, respectivamente. Uma vez que os materiais
 5 foram submetidos ao processo de ativação o aumento da área superficial dos
 6 materiais sintetizados a partir do OBS era esperado. Dentre os materiais, o
 7 CA/CO₂700 apresentou menor área superficial, possivelmente devido a menor
 8 quantidade de carbono convertida em amorfo como já observado pela TG.

9 Dentre os materiais sintetizados, o CA/CO₂600 e o CA/Et600 possuem
 10 quantidades de carbono próximas e, portanto, possuem valores de área superficial
 11 aproximadas. Logo, foi possível observar que a área superficial dos materiais está
 12 relacionada com a quantidade de carbono presente em sua estrutura. Os materiais
 13 com maior deposição de carbono são aqueles que possuem maiores valores de área
 14 superficial. Na Tabela 5 é possível observar a relação entre a porcentagem de carbono
 15 presente nos carvões ativados e sua respectiva área superficial.

1 **Tabela 5.** Porcentagem de carbono e a área superficial dos materiais precursor e
 2 sintetizados

Materiais	%C	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
OB	34	0,3
CA/CO ₂ 600	9,5	100
CA/CO ₂ 700	4	62
CA/Et600	11	111

3 Pode-se observar através da Tabela 5, mesmo com apenas 4% de carbono
 4 total, o material CA/CO₂700 apresenta área superficial 206 vezes maior do que o OB,
 5 que contém 34% de carbono total. Isso se deve ao fato do carbono do OB ser orgânico,
 6 enquanto do material CA/CO₂700 o carbono é amorfo.

7 Comparando com a literatura, o carvão ativado preparado a partir de osso de
 8 camelo, em atmosfera inerte a 800 °C durante 5 h, possui área superficial de
 9 72,24 m² g⁻¹ [87]. Já o carvão ativado preparado a partir de liguinina, em atmosfera
 10 inerte a 850 °C durante 2,5 h, possui área superficial de 44,37 m² g⁻¹ [90]. Desta forma,
 11 com um processo simples e de baixo custo, foi possível obter carvões ativados a partir
 12 de hidroxiapatita proveniente do osso bovino, um resíduo da indústria alimentícia, com
 13 áreas superficiais superiores quando comparado as descritas na literatura.

Microscopia Eletrônica de Varredura

14 A Figura 14 apresenta as imagens de MEV obtidas dos materiais OBS,
 15 CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600.

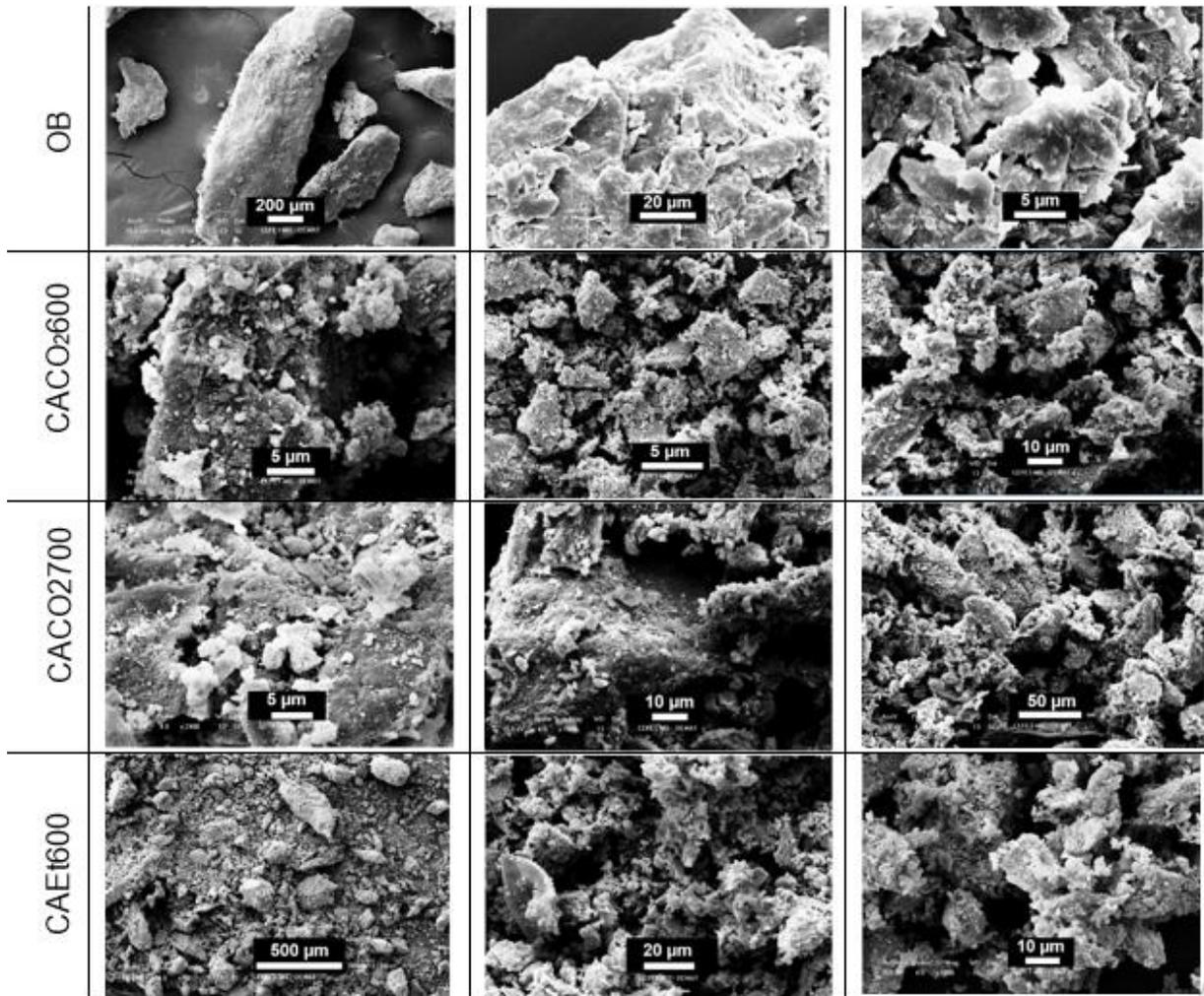


Figura 14. Imagens obtidas por MEV para os materiais OBS e carvões ativados sintetizados

1 As imagens obtidas por MEV para o OBS mostram grãos maiores quando
 2 comparados aos materiais sintetizados, sem porosidade aparente. O que era
 3 esperado, uma vez que o precursor não passou por processo de ativação.

4 Já para os materiais CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600 observam-se grãos
 5 menores, superfície irregular, com uma fina camada clara supostamente do carbono
 6 amorfo presente na superfície dos materiais. Os grãos são menores do que o
 7 precursor possivelmente devido ao processo de ativação no qual foram submetidos,
 8 conseqüentemente houve um aumento da sua área superficial, como foi possível
 9 observar através do BET.

Difração de Raios X

1 A Figura 15 apresenta os padrões de DRX para o OBS e os materiais
 2 sintetizados.

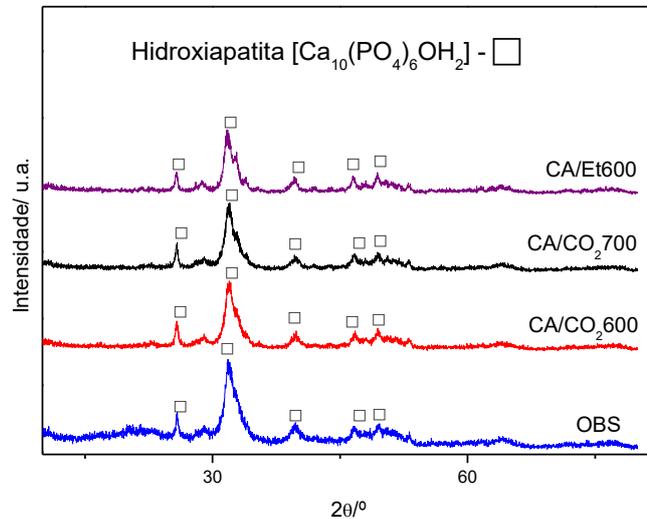


Figura 15. Padrões de difração de Raios-X para o OBS e os carvões ativados sintetizados

3 Através dos padrões de Difração de Raios X (Figura 15) para os materiais OBS,
 4 CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600, pode-se observar os picos característicos da
 5 hidroxiapatita (JCPDS nº 09-0432) [91], proveniente do precursor de osso bovino,
 6 localizados nos valores de 2θ variando entre 25 e 70°, como indicado na Figura 14.
 7 Devido à baixa quantidade de carbono amorfo no material, não foi possível identifica-
 8 lo nos difratogramas.

Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

9 Os espectros na região do Infravermelho para os materiais OBS, CA/CO₂600,
 10 CA/CO₂700 e CA/Et600 são apresentados na Figura 16.

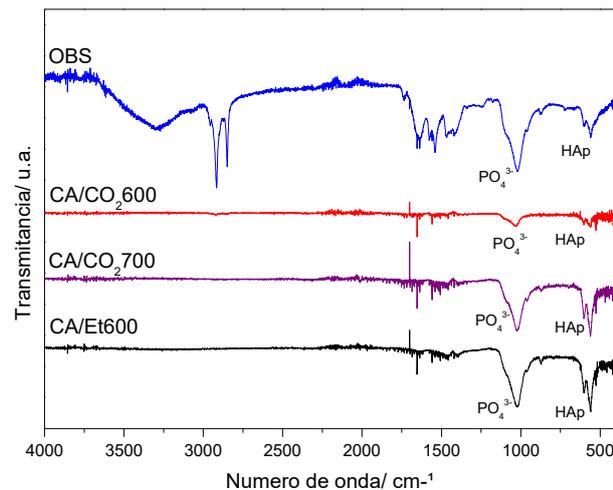


Figura 16. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho do OBS e dos carvões ativados sintetizados

1 O espectro na região do infravermelho do OB apresenta bandas em 1023 e
 2 560 cm^{-1} , características da hidroxiapatita e do fosfato presentes em sua estrutura. Os
 3 materiais CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600, também apresentam bandas
 4 características da hidroxiapatita e fosfato, que são os principais constituintes dos
 5 carvões ativados sintetizados. Não é possível observar bandas em 3300 cm^{-1}
 6 relacionada a ligação C-H, presentes em estruturas orgânicas, o que comprova a total
 7 conversão para estrutura inorgânica no processo de ativação.

4.3. Aplicações dos carvões ativados sintetizados

8 Os materiais sintetizados foram aplicados em processos de adsorção através
 9 da remoção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes industriais e no
 10 petróleo. O azul de metileno e o índigo carmim foram utilizados como moléculas
 11 modelo dos contaminantes de efluentes têxteis. Íons cádmio bivalentes foram
 12 utilizados como moléculas modelo de metais tóxicos, presentes em efluentes
 13 industriais. E, por fim, o dibenzotiofeno e a quinolina foram utilizados como moléculas
 14 modelo de compostos sulfurados e nitrogenados presentes no petróleo.

Testes de Adsorção de Azul de Metileno

15 Os resultados da adsorção de azul de metileno na presença dos dos materiais
 16 OBS, CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600 são apresentados na Figura 17.

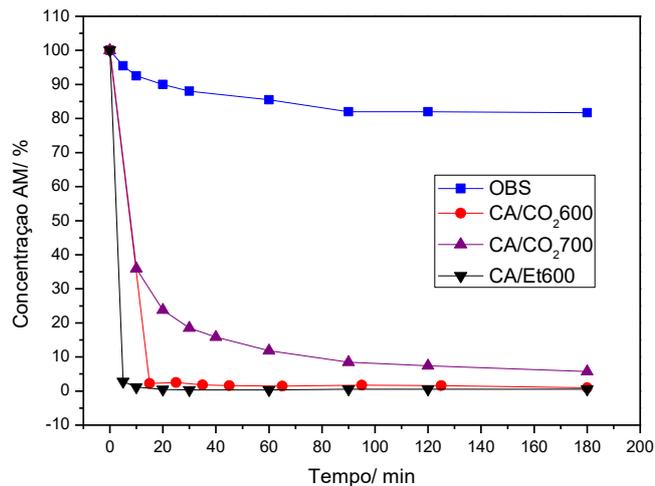


Figura 17. Cinética de adsorção de azul de metileno na presença do OB e dos carvões ativados sintetizados

1 Observa-se uma adsorção de azul de metileno de 18,3% para o OBS, 100%
 2 para o CA/CO₂600, 95,5% para o CA/CO₂700 e 100% para o CA/Et600.

3 O OBS apresenta adsorção em menor proporção quando comparado aos
 4 materiais ativados, o que possivelmente pode estar relacionado a sua baixa área
 5 superficial e baixo teor de carbono, como foi comprovado através do BET e MEV.

6 Observa-se que os materiais CA/CO₂600 e CA/Et600 que contêm maior
 7 quantidade de carbono em sua estrutura, como foi identificado através da TG,
 8 possuem maior capacidade de adsorção. Já o material CA/CO₂700, que possui uma
 9 menor quantidade de carbono, possui capacidade de adsorção menor, quando
 10 comparada com os outros materiais.

Testes de Adsorção de Índigo Carmim

11 Os resultados da adsorção de índigo carmim para os materiais OBS,
 12 CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600 são apresentados na Figura 18.

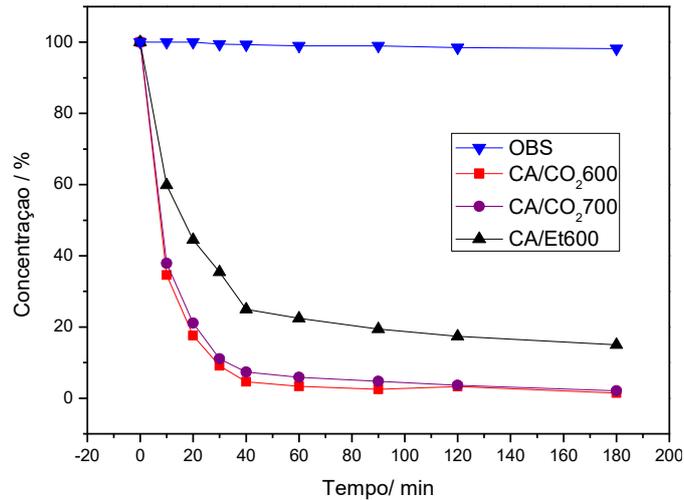


Figura 18. Cinética de adsorção de índigo carmim na presença do OBS e dos carvões ativados sintetizados

1 Observa-se uma adsorção de índigo carmim de 2%, 98%, 98% e 85% para os
 2 materiais OBS, CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600, respectivamente.

3 O OBS apresenta menor capacidade adsortiva, o que possivelmente pode estar
 4 relacionado a sua baixa área superficial, e por se tratar basicamente de hidroxiapatita,
 5 carregada negativamente, dificulta a sua interação com o índigo carmim, que também
 6 apresenta cargas negativas.

7 Observa-se que os materiais CA/CO₂600 e CA/CO₂700 apresentam
 8 capacidade adsortiva semelhantes, apesar do CA/CO₂600 possuir 9,5% de carbono e
 9 100 m² g⁻¹ de área superficial, enquanto o CA/CO₂700 apresenta 4% de carbono e 62
 10 m² g⁻¹ de área superficial. Isto pode ocorrer possivelmente porque a adsorção do IC
 11 não está ocorrendo nos poros do material e sim pelo efeito de carga.

12 Já o CA/Et600 possui menor capacidade adsortiva, apesar de possuir mais
 13 porcentagem de carbono e maior área superficial quando comparado com os outros
 14 materiais. Isto ocorre porque geralmente os materiais sintetizados com etanol formam
 15 grupos superficiais, como hidroxilas e carboxilas, portanto o carbono fica
 16 funcionalizado negativamente, dificultando a adsorção do IC.

17 De acordo com Chaves et al., o carvão ativado comercial aplicado a condições
 18 semelhantes a este trabalho, possuem capacidade de adsorção de IC de
 19 aproximadamente 90%. Vale ressaltar que os carvões ativados deste trabalho são
 20 sintetizados em condições brandas e a partir de resíduo ambiental [92].

Testes de adsorção de Íons de Cádmiio Bivalentes

- 1 Os resultados da adsorção de Cd(II) na presença dos materiais OBS,
2 CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600 são apresentados na Figura 19.

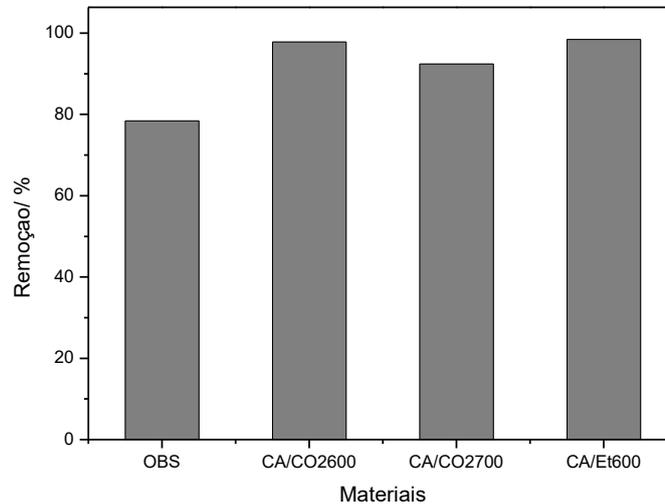


Figura 19. Remoção de Cd(II) em solução de CdCl₂ na presença dos materiais OBS e dos carvões ativados sintetizados.

- 3 A remoção de íons cádmio bivalentes observada foi de 78%, 98%, 92% e 98%
4 para os materiais OBS, CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600, respectivamente.

5 O OBS apresentou capacidade de adsorção considerável, apesar de possuir
6 menor área superficial. Logo a adsorção do OBS está relacionada com a troca iônica
7 de Ca²⁺ presente na hidroxiapatita para Cd²⁺. Como esperado, o CA/CO₂700 possui
8 uma menor capacidade de adsorção, o que possivelmente está relacionado com a
9 menor quantidade de carbono presente na estrutura. Já os materiais CA/CO₂600 e
10 CA/Et600 possuem capacidade de adsorção semelhantes entre si, uma vez que
11 possuem maior quantidade de carbono, facilitando a interação com os íons cádmio.
12 Além disso, a funcionalização dos carbonos no material CA/Et600 também facilita a
13 interação do material com os íons cádmio (Cd(II)), o que possivelmente favorece do
14 processo de adsorção.

Testes de adsorção de Dibenzotiofeno e Quinolina

- 15 O dibenzotiofeno (DBT) e a quinolina (QN), foram utilizados como molécula
16 modelo de compostos sulfurados e nitrogenados, respectivamente. Os resultados de
17 adsorção são apresentados na Figura 20.

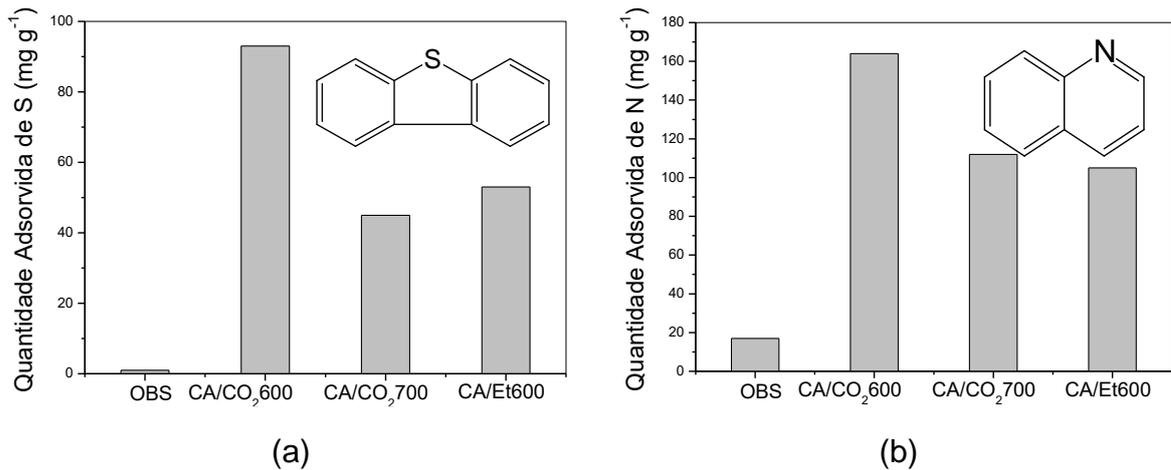


Figura 20. Adsorção de DBT (a) e QN (b) na presença do OBS e dos carvões ativados sintetizados

1 Os testes de adsorção de DBT (Figura 19(a)) e QN (Figura 19(b)) na presença
 2 do OBS mostram que este apresenta capacidade adsortiva próxima de zero para DBT
 3 e de 17 mg g⁻¹ para a QN. Já os materiais CA/CO₂600 CA/CO₂700 e CA/Et600
 4 adsorvem 93, 45 e 53 mg g⁻¹ de S em DBT, respectivamente. Para a adsorção de
 5 nitrogênio em QN os materiais CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et 600 adsorvem 164,
 6 112 e 105 mg g⁻¹, respectivamente.

7 O OBS apresenta baixa capacidade adsortiva para as moléculas de DBT e QN,
 8 possivelmente devido à baixa quantidade de carbono inorgânico presente em sua
 9 estrutura.

10 Observa-se que o CA/CO₂600 possui maior capacidade adsortiva,
 11 possivelmente devido a quantidade de carbono em sua superfície. O CA/CO₂700
 12 possui menor capacidade adsortiva, devido a menor quantidade de carbono em sua
 13 superfície e conseqüente menor área superficial, quando comparado com os demais
 14 materiais. Já para o CA/Et600, embora possua uma maior quantidade de carbono em
 15 sua superfície, este possivelmente está funcionalizado negativamente, o que dificulta
 16 sua interação com a molécula de DBT e QN, que possuem densidade eletrônica
 17 acentuada nos átomos de S e N.

18 Comparando com a literatura, segundo Mambrini et al., compósitos de
 19 bentonita e ferro sintetizados por deposição química a vapor (Chemical Vapor
 20 Deposition – CVD) utilizando etanol a 600 °C por 1 h, tiveram capacidade de adsorção

1 de 38,7 mg g⁻¹ de N em QN e 54,5 mg g⁻¹ de S em DBT, o que mostra que os materiais
 2 sintetizados nesse trabalho apresentam maior capacidade de adsorção.

3 Neste trabalho, em ambos os casos, o CA/CO₂600 foi o material com maior
 4 capacidade de adsorção. Com estes resultados, é possível afirmar que o processo de
 5 ativação foi eficiente, melhorando significativamente a capacidade adsorviva dos
 6 materiais. Desta forma, foi realizado a isoterma de adsorção de S em DBT quando
 7 colocados em contato com o CA/CO₂600. Os resultados são apresentados na
 8 Figura 21.

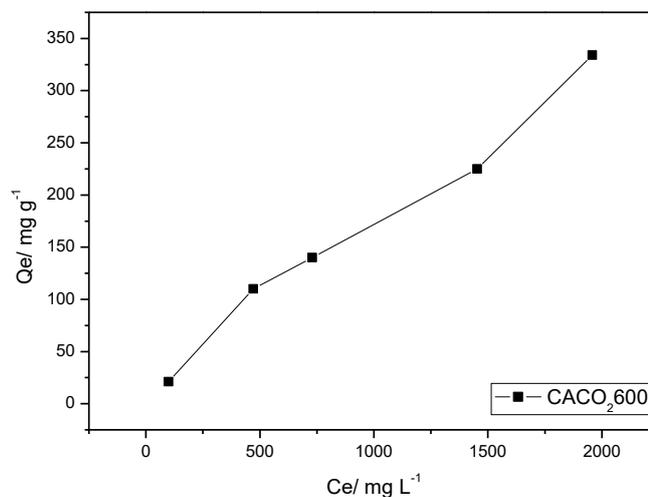


Figura 21. Isoterma de adsorção de S em DBT quando em contato com o material CACO₂600

9 É possível observar que nas concentrações de 100, 500, 750, 1500 e
 10 2000 ppm, o CACO₂600 adsorve respectivamente, 21, 110, 140, 225 e 334 mg g⁻¹ de
 11 S em DBT. A isoterma de adsorção é linear, constituída de uma reta a qual se inicia
 12 na origem e sugere que a quantidade adsorvida é equivalente a concentração da
 13 solução, não há formação de patamar, ou seja, não há um equilíbrio da adsorção. Isso
 14 ocorre uma vez que a adsorção se dá em múltiplas camadas e a interação adsorvente-
 15 adsorvato é menor do que a interação adsorvato-adsorvato [93].

Comparação do desempenho dos carvões ativados

1 Através dos resultados dos testes de adsorção, apresentados na Figura 22,
 2 pode-se observar que o processo de ativação mostrou-se eficiente frente aos
 3 materiais sintetizados a partir do OBS utilizando CO₂ e etanol como agentes
 4 ativadores.

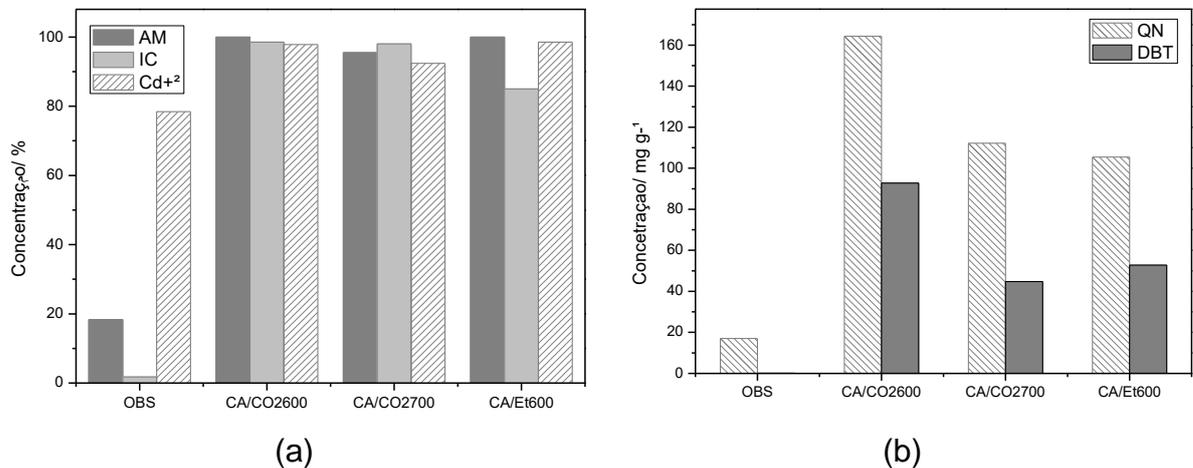


Figura 22. Gráfico comparativo dos testes de adsorção para o OBS e os carvões ativados sintetizados

5 Os materiais foram caracterizados por TG, DRX e IV, que confirmaram a
 6 presença de carbono amorfo em sua estrutura, o que possibilitou as aplicações em
 7 testes de adsorção.

8 A adsorção dos carvões ativados não ocorre somente por poro, caso contrario
 9 o CA/CO₂700 não adsorveria grandes quantidades de nenhum contaminante utilizado,
 10 uma vez que possui a menor área superficial. A adsorção também não ocorre somente
 11 por carga, caso contrário haveria adsorção apenas de contaminantes com cargas
 12 positivas ou negativas. Logo, o efeito sinérgico de carga e poro dos materiais
 13 favoreceu a adsorção dos diversos contaminantes utilizados. No entanto, o efeito de
 14 carga é pronunciado no carvão ativado com etanol, uma vez que o carbono amorfo
 15 presente em sua estrutura está funcionalizado, na forma de hidroxilas e carboxilas.

16 Os resultados são satisfatórios para todos os materiais sintetizados, quando
 17 comparado aos da literatura. Segundo Mambrini et al, 2013, compósitos magnéticos
 18 hidrofóbicos formados por filamentos de carbono na superfície da bentonita, são
 19 capazes de adsorver 38,7 mg g⁻¹ de N em QN e 54,5 mg g⁻¹ de S em DBT. Segundo
 20 Huang et al., 2007, carvão ativado granulado oxidado com ácido nítrico têm adsorção
 21 máxima de cádmio de 51,02 μmol g⁻¹ [94,95,96,97].

1 O CA/CO₂600 mostrou-se o material mais promissor por sua maior capacidade
2 adsortiva, frente a diferentes tipos de moléculas. Além disso, são materiais de fácil
3 remoção do meio reacional, o que facilita sua reutilização.

4.4. Conclusões

4 Neste capítulo foram sintetizados materiais à base de hidroxiapatita, utilizando
5 CO₂ e etanol como ativadores físicos.

6 Através das curvas TG's foi possível observar que o material CA/Et600 possui
7 maior quantidade de carbono, 11%, seguido dos materiais CA/CO₂600 e CA/CO₂700,
8 9,5% e 4%, respectivamente, isto possivelmente está relacionado com a maior
9 estabilidade térmica do CO₂, quando comparado ao etanol [85]. Nas análises de MEV
10 e BET foi possível observar a diminuição dos grãos e um aumento de 370 vezes maior
11 da área superficial do precursor quando comparado ao carvão ativado sintetizado. Nas
12 análises de IV e DRX observou-se picos característicos de hidroxiapatita nos
13 materiais. Não foi possível observar picos característicos do carbono amorfo presente
14 nos carvões ativados sintetizados, devido a baixa quantidade em sua estrutura.

15 Observa-se que o processo de ativação física foi eficiente na síntese dos
16 materiais, uma vez que estes apresentaram uma maior quantidade de carbono amorfo
17 e um aumento na área superficial quando comparados ao precursor (OBS). Essas
18 características são de grande interesse para a aplicação em processos adsortivos
19 [17].

20 A interação dos materiais com os compostos orgânicos utilizados nos
21 processos de adsorção é facilitada pela presença de carbono amorfo, depositado
22 durante o processo de ativação, nos materiais sintetizados.

23 Os materiais foram testados como adsorventes de corantes têxteis, utilizando
24 AM e IC como moléculas modelo. Para o AM, os materiais CA/CO₂600, CA/CO₂700 e
25 CA/Et600 tiveram remoção de até 100% e para o IC a remoção de até 98,5%. O
26 material CA/CO₂600 apresentou melhor eficiência na adsorção, possivelmente devido
27 a quantidade de carbono amorfo em sua superfície, como foi possível observar
28 através da TG. Embora o CA/Et600 possua maior quantidade de carbono, este pode
29 estar funcionalizado negativamente, o que interfere na interação com moléculas que
30 possuem densidade eletrônica acentuada.

31 Os materiais CA/CO₂600, CA/CO₂700 e CA/Et600 também foram testados para
32 a adsorção de metais tóxicos, utilizando íons Cd²⁺ como modelo, e os resultados foram

1 de até 98,5% de remoção. A funcionalização do carbono presente na superfície do
2 CA/Et600 facilitou a interação deste com os íons, o que favoreceu a adsorção e,
3 portanto, este material apresentou maior eficiência.

4 Para a adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados, utilizaram-se o DBT
5 e a QN como moléculas modelo. Para os materiais CA/CO₂600, CA/CO₂700 e
6 CA/Et600, a adsorção de S em DBT foi de até 92,8 mg g⁻¹ de carvão ativado. E para
7 o N em QN a adsorção foi de até 164,36 mg g⁻¹ de carvão ativado. O material
8 CA/CO₂600 apresentou melhor eficiência nos processos de adsorção, embora não
9 seja o material com maior quantidade de carbono, por este não estar funcionalizado,
10 facilitou a interação frente aos diversos compostos orgânicos. Embora o CA/Et600
11 apresente maior quantidade de carbono depositado no processo CVD, como foi
12 possível observar através da TG, como este pode estar funcionalizado, dificultou a
13 interação com os compostos orgânicos que possuem densidade eletrônica acentuada
14 e assim, a adsorção foi desfavorecida. Os resultados são promissores quando
15 comparados aos da literatura, o que os torna adsorventes em potencial para diversas
16 aplicações [94, 95, 96, 97].

Capítulo 5

**Síntese, Caracterizações e Aplicações de
Catalisadores Híbridos baseados em Pó de Aciaria e
Hidroxiapatitas**

Resumo

1 Neste capítulo foram sintetizados catalisadores baseados em pó de aciaria
2 suportados em hidroxiapatita e submetidos ao processo de Chemical Vapor
3 Deposition (CVD) utilizando o etanol como fonte de carbono. Este processo tem como
4 objetivo a deposição de carbono na superfície do material sintetizado, na forma de
5 filamentos e/ou nanotubos. Os materiais foram sintetizados variando a porcentagem,
6 de 5 e 15% m/m de pó de aciaria impregnado em osso bovino, utilizado como suporte
7 para a impregnação do metal e foram denominados OBPA5 e OBPA15.

8 Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX),
9 espectroscopia Mössbauer, análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de
10 varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e
11 espectroscopia Raman. Através das análises de DRX e Mössbauer foi possível
12 identificar as fases de ferro presente nos materiais sintetizados. Estas análises
13 mostraram a eficiência do processo CVD, através da redução das fases de ferro
14 proveniente do pó de aciaria em fases ativas para aplicação na catálise. Através do
15 MEV foi possível observar a diminuição dos grãos dos materiais sintetizados quando
16 comparado aos precursores, aumentando assim a área superficial destes materiais.
17 Através da análise de TG foi possível quantificar o carbono presente nos materiais
18 sintetizados. Entre os materiais baseados em pó de aciaria, o OBS15PA possui maior
19 quantidade de carbono amorfo depositado no material. Através do Raman foi possível
20 observar a formação das bandas D e G, características de materiais carbonáceos,
21 onde o material OBS5PA os materiais não foram descritos até aqui, portanto é bom
22 descrever qual é apresenta maior quantidade de carbono grafítico quando comparado
23 ao carbono amorfo.

24 Os materiais sintetizados foram aplicados na oxidação de corantes têxteis,
25 utilizando o corante azul de metileno, e na oxidação de compostos sulfurados, utilizou-
26 se o dibenzotiofeno como molécula modelo. Todos os materiais se mostraram ativos
27 para a oxidação, com capacidade máxima de remoção de 98% para o azul de metileno
28 e 63% para o enxofre. Os resultados são promissores quando comparados aos da
29 literatura, o que os torna catalisadores em potencial.

5.1. Síntese de Catalisadores baseados em Pó de Aciaria

1 Neste capítulo, foram sintetizados catalisadores baseados em hidroxiapatita e
2 pó de aciaria. Por possuírem características hidrofóbicas e hidrofílicas os materiais
3 podem ser chamados de materiais híbridos. A vantagem de sintetizar um material
4 híbrido consiste no caráter anfifílico adquirido, o que possibilita sua aplicação em
5 reações de oxidação de moléculas orgânicas, pois são capazes de interagir com as
6 fases polar e apolar do processo [98].

7 Os catalisadores híbridos sintetizados apresentam a hidroxiapatita e fases de
8 ferro como núcleos como componentes inorgânicos, que constituem a parte hidrofílica
9 e carbono na forma de nanotubos e/ou nanofibras como componente orgânico, que
10 constitui a parte hidrofóbica. A presença de carbono nos materiais facilita a interação
11 dos materiais com as moléculas orgânicas, e a presença da hidroxiapatita permite a
12 interação com a fase inorgânica, onde o agente oxidante está presente.

13 Os materiais híbridos sintetizados através do processo CVD possuem fases
14 metálicas reduzidas e nanotubos e/ou nanofibras de carbono formados sobre a
15 superfície da hidroxiapatita.

16 Desta forma, além de sintetizar catalisadores de baixo custo, visto que os
17 precursores são resíduos industriais, com baixo valor agregado, ainda é possível dar
18 um novo destino para estes resíduos, o que é favorável ambientalmente [99,100,101].

Síntese e caracterização de catalisadores híbridos baseados em pó de aciaria

19 A hidroxiapatita proveniente do osso bovino seco (OBS) foi utilizado como
20 suporte para a síntese de catalisadores, impregnado com pó de aciaria (PA) como
21 fonte de metal. O pó de aciaria (PA) foi escolhido por ser um resíduo que contém
22 quantidades consideráveis de ferro e com tratamento adequado, pode ser de grande
23 interesse para a aplicação na catálise [102,103].

24 Foram sintetizados dois catalisadores, variando a porcentagem de PA em 5 e
25 15% m/m, suportados em OBS. Para o catalisador com 5% de PA, colocaram-se-se
26 0,25 g de PA em um béquer com 200 mL de água destilada e agitou-se por 30 min.
27 Após o tempo de 1 h sob agitação, evaporou-se todo o solvente. O sólido obtido foi
28 calcinado a 450 °C por 3 h. Posteriormente, 0,5 g do material calcinado foi submetido
29 ao processo CVD a 700 °C por 30 min sob o fluxo de 100 mL min⁻¹ de N₂ saturado

1 com etanol (utilizado como fonte de carbono) e rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.
2

3 Para o catalisador com 15% m/m de PA foi realizado o mesmo processo
4 descrito acima, porém utilizando-se 0,75 g de PA e 4,25 g de OBS. Os materiais
5 produzidos foram nomeados como OBPA5 e OBPA15, segundo o resíduo utilizado e
6 a porcentagem correspondente de impregnação (Figura 23).

7 Os catalisadores baseados em PA foram caracterizados por difração de raios
8 X (DRX), espectroscopia Mössbauer, análise termogravimétrica (TG), microscopia
9 eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS),
10 espectroscopia Raman; e então foram aplicados na oxidação do azul de metileno e
11 do dibenzotiofeno (Figura 23). O azul de metileno foi escolhido como molécula
12 catiônica modelo para a oxidação de corantes têxteis [104]. Já o dibenzotiofeno foi
13 utilizado como molécula modelo para a oxidação de compostos sulfurados presentes
14 em combustíveis [105].

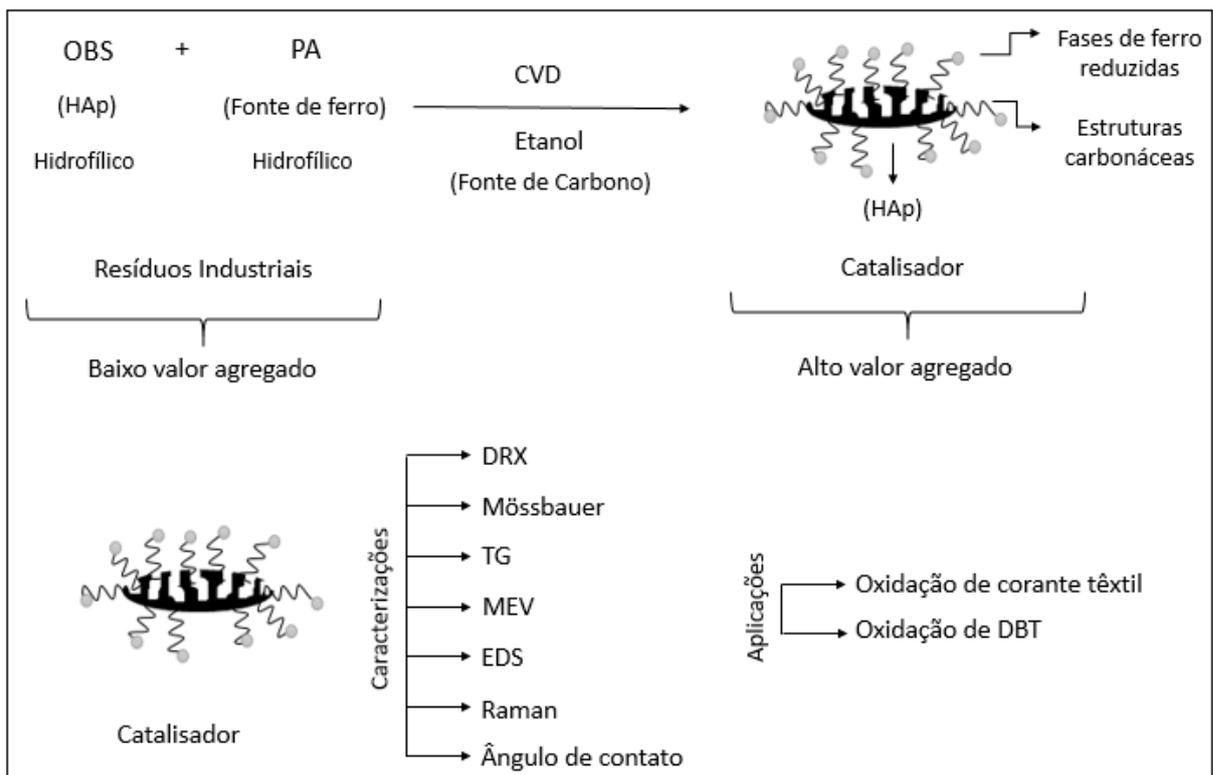


Figura 23. Esquema da síntese dos catalisadores com PA

5.2. Caracterização dos materiais baseados em pó de aciaria

Difração de Raios X

1 O OBS é um material constituído predominantemente por hidroxiapatita
 2 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) além de colágeno e proteína. Ao impregnar PA no OBS os materiais
 3 foram calcinados a 450 °C, o que possivelmente oxidou o colágeno e a proteína a CO_2
 4 e H_2O , restando apenas hidroxiapatita em sua estrutura.

5 A fim de verificar a perda de colágeno e proteína após o aumento de
 6 temperatura foi realizada a calcinação do OBS. A Figura 24 apresenta os padrões de
 7 difração de DRX para o OBS e para o osso bovino seco calcinado (OBC).

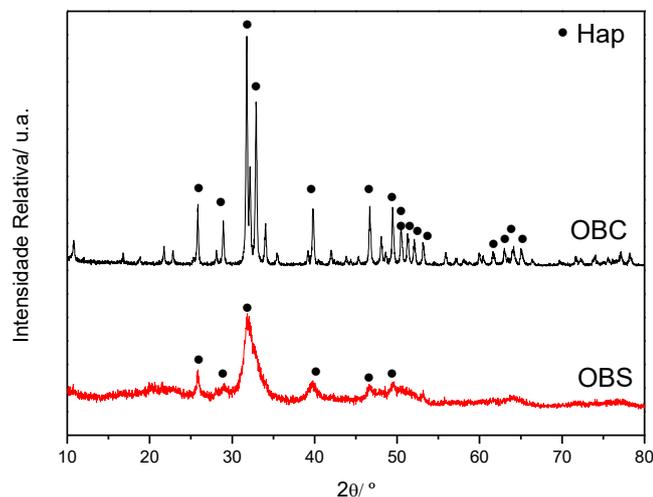


Figura 24. Padrões de difração de raios X para OBS e OBC

8 Através dos padrões de difração de raios X para o OBS e o OBC observam-se
 9 picos característicos da hidroxiapatita (JCPDS nº 09-0432), localizados nos valores
 10 de 2θ variando entre 20 e 70° [106]. Entretanto, o OBC apresenta maior cristalinidade
 11 do que o OBS, o que está relacionado com a eliminação do carbono presente no OBS
 12 com o aumento da temperatura. Materiais orgânicos apresentam maior amorfismo em
 13 relação aos materiais inorgânicos [107].

14 A Figura 25 apresenta os padrões de difração de DRX para o PA, para os
 15 materiais sintetizados pelo processo CVD e para o OBC.

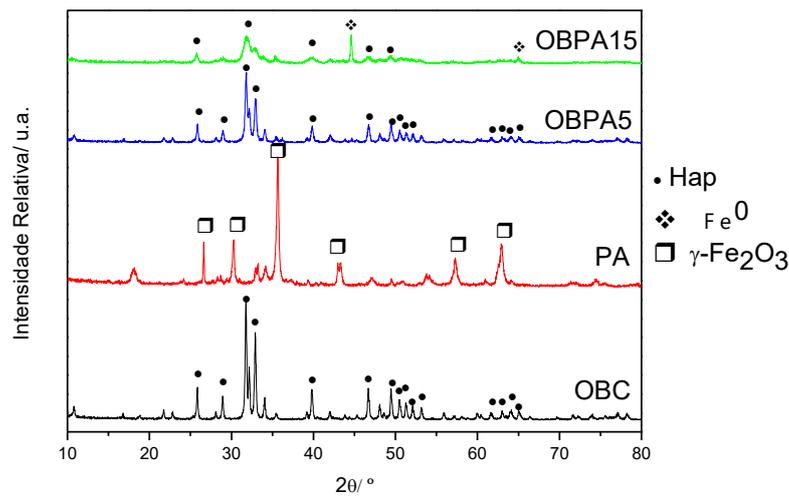
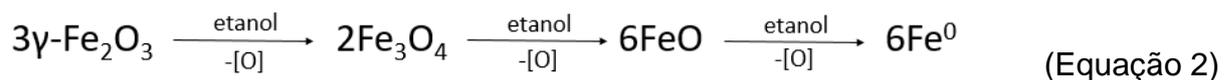


Figura 25. Padrões de difração de raios X para o OBC, PA e dos catalisadores baseados em PA

1 Para o PA, observa-se principalmente picos característicos da maguemita
 2 (γ - Fe_2O_3) (JCPDS 39-1346) [108], que pode ser oriunda tanto do mineral extraído
 3 para a fabricação do aço, quanto de todo o processo produtivo do mesmo, como pela
 4 adição de oxigênio para oxidação dos contaminantes do ferro gusa [108].

5 O OBS5PA, apresenta picos característicos de hidroxiapatita (JCPDS nº 09-
 6 0432), localizados nos valores de 2θ variando entre 20 e 70° [106]. Não é possível
 7 identificar picos característicos de ferro devido à baixa quantidade de impregnação de
 8 PA no osso bovino. Para o OBS15PA é possível observar picos característicos de
 9 hidroxiapatita (JCPDS nº 09-0432) e ferro metálico (Fe^0). A formação de ferro metálico
 10 no OBPA15, como pode-se observar na Equação 2, se deve possivelmente a redução
 11 das fases de ferro presentes na maguemita (γ - Fe_2O_3) pelo etanol, utilizado como fonte
 12 de carbono, no processo CVD [110].



Espectroscopia Mössbauer

13 Na Figura 26 estão apresentados os espectros Mössbauer para o PA e os
 14 materiais OBPA5 e OBPA15.

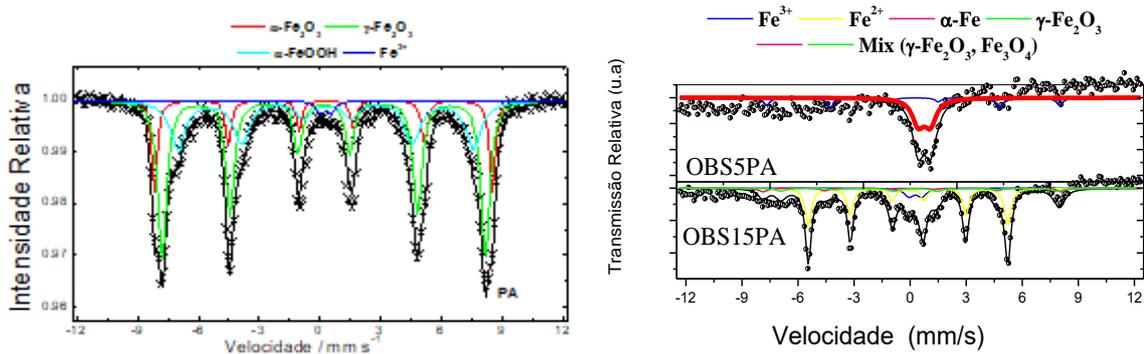


Figura 26. Espectros Mössbauer obtidos para o PA e os catalisadores OBPA5 e OBPA15

1 O espectro para o PA apresenta sexteto de maior intensidade característico da
 2 maguemita, com fase relativa de 50%, o que corrobora com a análise de DRX.
 3 Observam-se também sextetos de menor intensidade característicos das fases
 4 goethita e hematita e um dubleto característico da fase Fe^{3+} presente no composto de
 5 cálcio e ferro (CaFe_2O_4) com áreas relativas de 31, 17 e 2% respectivamente.

6 Após submeter o material impregnado com 5% de PA ao processo CVD, pode-
 7 se observar que a maguemita foi reduzida a Fe^{2+} , com área relativa de 81%. O que
 8 pode ser observado no espectro Mössbauer pela presença de um dubleto
 9 característico desta fase (Fe^{2+}), no seu estado superparamagnético [111,112].

10 Para o material OBPA15, observa-se que a maguemita foi reduzida nas fases
 11 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3O_4 e Fe^{3+} com áreas relativas a 57, 29 e 14%, respectivamente. É possível
 12 a visualização destas fases no Mossbauer, que apresenta em seu espectro um sexteto
 13 característico da fase $\alpha\text{-Fe}$, sextetos característicos dos sítios tetraédricos e
 14 octaédricos da fase Fe_3O_4 e um dubleto característico da fase Fe^{3+} [113]. Os
 15 parâmetros hiperfinos do PA e dos catalisadores baseados em PA estão apresentados
 16 na Tabela 5.

17 Os resultados de Mössbauer corroboram com os resultados de DRX e
 18 confirmam as reações entre a maguemita e o etanol, com a formação de fases
 19 reduzidas de ferro.

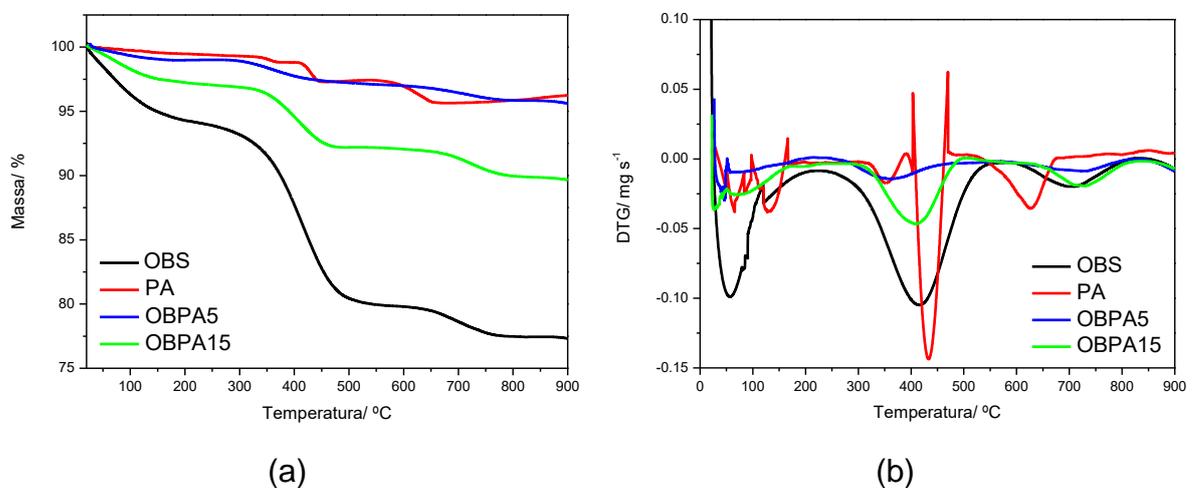
Tabela 6. Parâmetros hiperfinos referentes ao PA e aos catalisadores OBPA5 e OBPA15

Material	Fases	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{HF} (T)	Area (%)
PA	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,14		51,6	17
	γ -Fe ₂ O ₃	0,30	0,01		49,5	50
	α -FeOOH	0,43	-0,09		45,2	31
	CaFe ₂ O ₄	0,40	0,60		-	2
OBPA5	γ -Fe ₂ O ₃	0,28	-0,02		48,6	19
	Fe ²⁺	0,85	0,65			81
OBPA15	α -Fe	0,0	0,00		33	57
	[Fe ₃ O ₄]	0,28	-0,02		49,5	11
	{Fe ₃ O ₄ }	0,65	0,01		45,9	18
	Fe ³⁺	0,38	0,69		-	14

δ – deslocamento isomérico relativo ao α -Fe; ϵ – deslocamento quadrupolar; Δ – desdobramento quadrupolar; B_{hf} – campo magnético hiperfino; [] – sítio tetraédrico; { } – sítio octaédrico

Análise Térmica

- 1 A Figura 27 apresenta as curvas de TG (a) e DTG (b) em atmosfera de ar sintético para os materiais OBS, PA, OBPA5 e OBPA15.
- 2

**Figura 27.** Curvas de TG (a) e DTG (b) para o OBS, PA e materiais OBPA5 e OBPA15

1 Através das curvas de TG (Figura 27(a)) e DTG (Figura 27(b)) para o OBS,
2 pode-se observar perdas de massa consecutivas. O primeiro evento, de 3,5% a 185 °C
3 está relacionado à perda de moléculas de água adsorvidas no material. O segundo
4 evento que ocorre de 250 °C a 480 °C com a perda de 34% de massa está relacionado
5 à oxidação da matéria orgânica presentes no osso na forma de colágeno e proteína,
6 restando no material 63,5%, correspondente a hidroxiapatita. O terceiro evento, ocorre
7 entre 600 °C e 750 °C, com perda de 5% de massa e está relacionado a decomposição
8 do carbonato de cálcio para óxido de cálcio e dióxido de carbono [114].

9 A curva de TG para o PA, observa-se um decréscimo de massa à 410 °C de
10 1,5% e a 578 °C de 2%, devido à oxidação do material. Há um ganho de massa a 500
11 °C, o que possivelmente está relacionado à formação de óxidos dos contaminantes,
12 como o óxido de cálcio, por exemplo [112]

13 O material OBPA5 apresenta perda de 1% em 185 °C, possivelmente
14 relacionada à perda de moléculas de água adsorvida no material. O segundo evento
15 de 1,5% entre 315 °C a 430 °C, possivelmente está relacionado com a oxidação do
16 carbono formado na superfície do material. O material OBPA15 apresenta perda de
17 3% em 185 °C, possivelmente relacionada a perda de moléculas de água adsorvidas
18 no material. A segunda perda de 4,5% entre 340 °C a 460 °C, possivelmente
19 relacionada a oxidação do carbono formado na superfície do suporte durante o
20 processo CVD.

21 Uma vez que a perda de massa relacionada à oxidação de carbono ocorre a
22 uma temperatura próxima ao ganho de massa da oxidação de fases metálicas de ferro
23 [115] a quantidade total de carbono depositada nos materiais não pode ser calculada
24 através da perda de massa das curvas TG's.

25 Mesmo não sendo possível calcular a porcentagem exata de carbono nos
26 materiais é possível observar que o material OBPA15 possui maior quantidade de
27 carbono em sua superfície, quando comparado ao OBPA5. Pois apesar de apresentar
28 mais fases metálicas reduzidas, o que deveria ter maior ganho de massa, apresenta
29 a maior perda de massa, portanto, maior quantidade de carbono depositada no
30 material.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

- 1 A Figura 28 apresenta as imagens de MEV obtidas dos materiais OBS, PA,
2 OBPA5 e OBPA15.

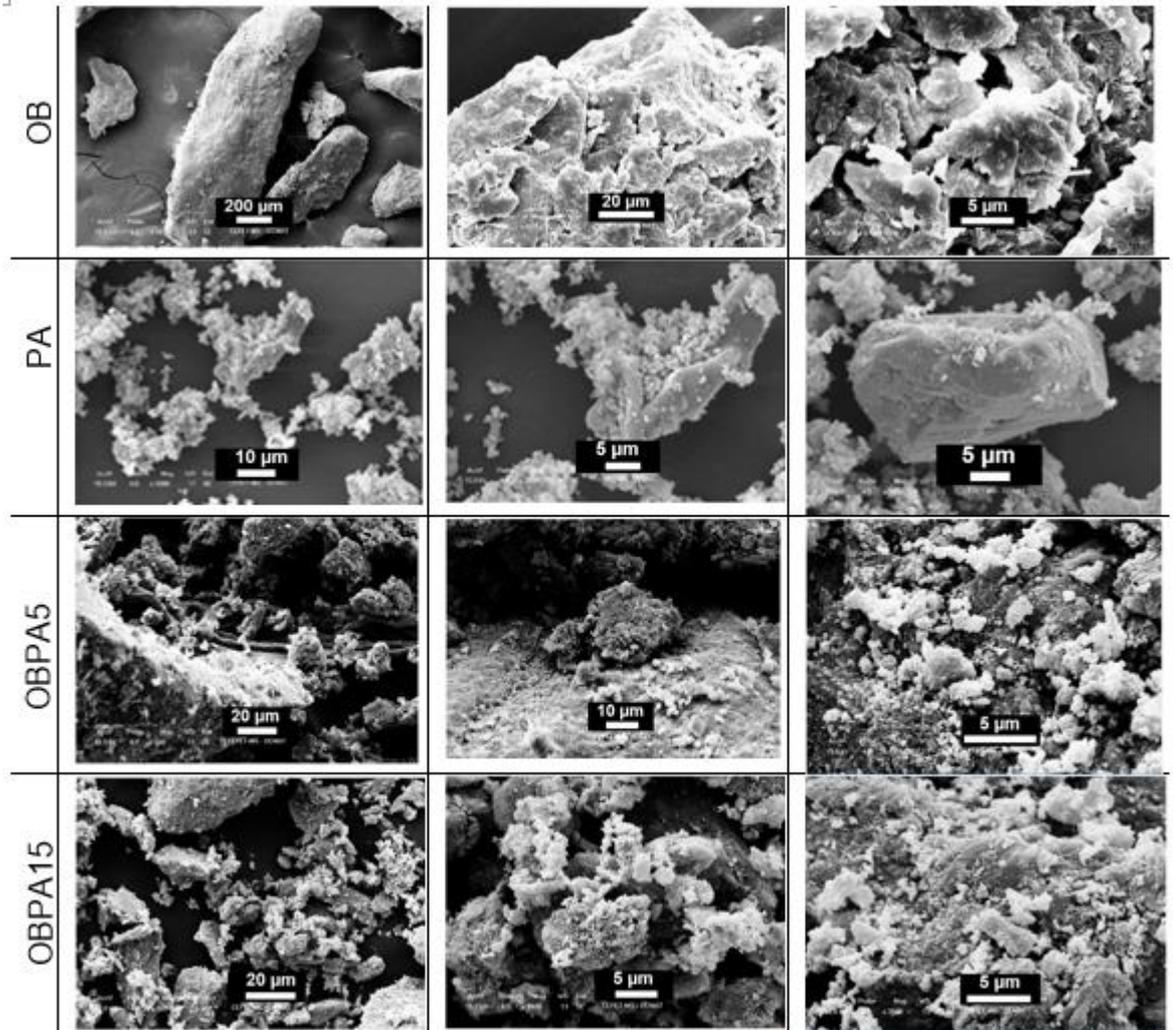


Figura 28. Imagens obtidas por MEV para os materiais OBS, PA, OBPA5 e OBPA15

- 3 As imagens obtidas por MEV para o OBS mostram grãos maiores quando
4 comparados aos materiais sintetizados, sem porosidade aparente. O PA apresenta
5 forma granular, característica de óxidos, o que corrobora com sua composição
6 majoritária de maguemita e outros óxidos como hematita e goethita.

- 7 Para os materiais OBPA5 e OBPA15 observa-se grãos menores quando
8 comparados ao precursor, superfície irregular, com regiões mais claras,
9 possivelmente de ferro presente nos materiais, dispersos de maneira uniforme.

Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X

- 1 Os espectros de EDS do OBS e dos materiais OBPA5 e OBPA15 foram obtidos
2 a partir das imagens de MEV e são apresentados na Figura 29.

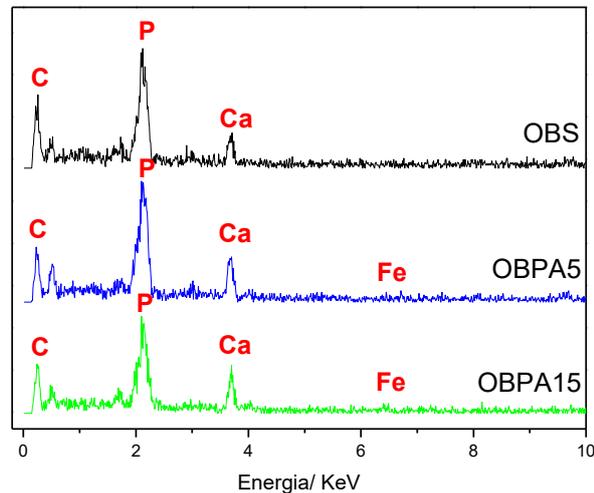


Figura 29. Espectro EDS para o OBS e os catalisadores com PA

- 3 Para o OBS é possível observar picos característicos de carbono, fósforo e
4 cálcio correspondentes a hidroxiapatita. Já para os materiais OBPA5 e OBPA15, é
5 possível observar picos de fósforo e cálcio relativos a hidroxiapatita do precursor e
6 picos de ferro relativos a fonte de metal (PA) utilizada. Ainda é possível observar a
7 presença de carbono nos materiais indicando a deposição de carbono amorfo nos
8 materiais pelo processo CVD. Os picos de ferro não são intensos devido à baixa
9 concentração do mesmo presente nos materiais.

Ângulo de Contato e Área Superficial BET

- 10 Com o objetivo de avaliar o caráter anfifílico dos materiais o ângulo de contato
11 dos precursores OBS, PA e dos materiais sintetizados OBPA5 e OBPA15 foram
12 medidos (Figura 30(a)). Ângulos menores de 45° indicam maior caráter hidrofílico e
13 ângulos maiores que 45° indicam maior caráter hidrofóbico [116]. A área superficial
14 dos materiais está apresentada na Figura 30(b).

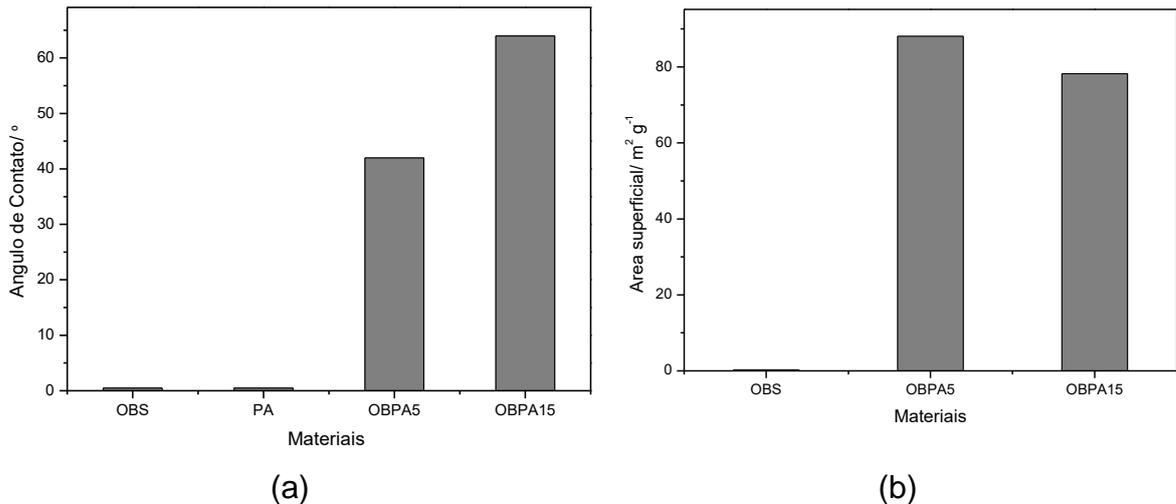


Figura 30. Ângulo de contato dos materiais precursores e sintetizados

1 Os materiais precursores, OBS e PA possuem ângulo de contato próximo a 0° ,
 2 o que caracteriza materiais hidrofílicos, como era de se esperar, uma vez que o OBS
 3 é constituído basicamente de hidroxiapatita e o PA de óxidos de ferro. Já os materiais
 4 OBPA5 e OBPA15 possuem ângulo de contato de 42° e 64° respectivamente, o que
 5 indica maior caráter hidrofóbico quando comparado com os precursores. Os
 6 resultados corroboram com as caracterizações realizadas, uma vez que o material
 7 OBPA15 possui maior quantidade de carbono amorfo em sua estrutura.

8 Em relação a área superficial, observou-se um aumento significativo da área
 9 do precursor OBS, que possui $0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os materiais OBPA5 e OBPA15 que
 10 possuem área superficial de $88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O aumento da área superficial nos
 11 catalisadores era esperado, uma vez que estes materiais foram submetidos ao
 12 processo CVD. Apesar de possuir maior quantidade de carbono e maior ângulo de
 13 contato, o OBPA15 apresenta área superficial menor do que o OBPA5. Isto
 14 possivelmente está relacionado com a aglomeração das estruturas carbonáceas, o
 15 que causa defeitos estruturais e diminuição na área superficial.

Espectroscopia Raman

16 A Figura 31 apresenta o espectro Raman para os materiais OBPA5 e OBPA15.
 17 Através do modo vibracional do carbono presente em cada material, é possível
 18 identificar o tipo de estrutura carbonácea depositada nos materiais. A formação de

1 carbono mais organizado é característica da banda G, e aparece na região de
 2 frequência entre 1500 a 1600 cm^{-1} . Já a formação do carbono amorfo é característica
 3 da banda D, e aparece no espectro na região de frequência entre 1300 a 1400 cm^{-1}
 4 [117].

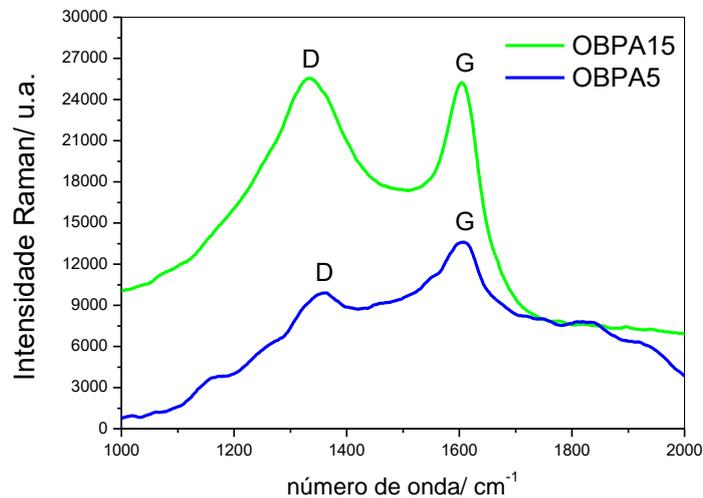


Figura 31. Espectros Raman obtidos para os materiais OBPA5 e OBPA15

5 O material OBPA5 apresenta banda G em 1600 cm^{-1} e banda D em 1358 cm^{-1} .
 6 Já o material OBPA15 apresenta banda G em 1598 cm^{-1} e banda D em 1330 cm^{-1} .
 7 Os modos vibracionais das bandas G e D, estão relacionados com a vibração de
 8 carbonos fortemente ligados, nos planos hexagonais e a vibração entre as ligações
 9 C-C de átomos de carbono hibridizados sp^3 na rede cúbica, respectivamente [117].

10 Com o objetivo de identificar a quantidade de carbono grafítico em relação à
 11 quantidade de carbono amorfo dos materiais OBPA5 e OBPA15, foi calculada a razão
 12 I_G/I_D . Este cálculo é realizado de acordo com a intensidade relativa das bandas G e
 13 D de cada material sintetizado.

14 O valor da relação de I_G/I_D para o OBPA5 é de 1,35 o que sugere que este
 15 material apresenta maior quantidade de carbono grafítico, mais organizado, em
 16 relação a carbono mais desorganizado, amorfo. Já o material OBPA15 apresenta uma
 17 relação de I_G/I_D de 1,01 o que sugere que a quantidade de carbono grafítico e carbono
 18 amorfo são próximas.

19 A maior deposição de carbono na superfície dos materiais pode acarretar uma
 20 aglomeração das estruturas carbonáceas e com isso causar maior quantidade de

1 defeito nas estruturas e menor área superficial, o que pode ser comprovado pelas
 2 caracterizações. No entanto, a síntese dos catalisadores foi satisfatória, uma vez que
 3 houve um aumento da área superficial de $0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ do precursor para $88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ do
 4 catalisador, o ferro proveniente do PA foi reduzido a fases metálicas de maior
 5 interesse na catálise e houve deposição de carbono nos catalisadores.

5.3. Aplicações catalíticas para os materiais híbridos baseados em PA

Reações de oxidação em meio aquoso

6 Os catalisadores OBPA5 e OBPA15 são materiais que podem ser utilizados em
 7 reações de oxidação, pois possuem fases de ferro ativas para a catálise, e uma
 8 superfície carbonácea presente nas suas estruturas que favorece a interação com os
 9 corantes orgânicos, o que potencializa a atividade catalítica dos catalisadores [118].
 10 Além disso, como os catalisadores sintetizados são heterogêneos, a remoção do meio
 11 reacional é facilitada.

Reações de oxidação do azul de metileno

12 Na Figura 32 é possível observar o gráfico de cinética de oxidação do azul de
 13 metileno para os materiais OBS, PA, OBPA5 e OBPA15.

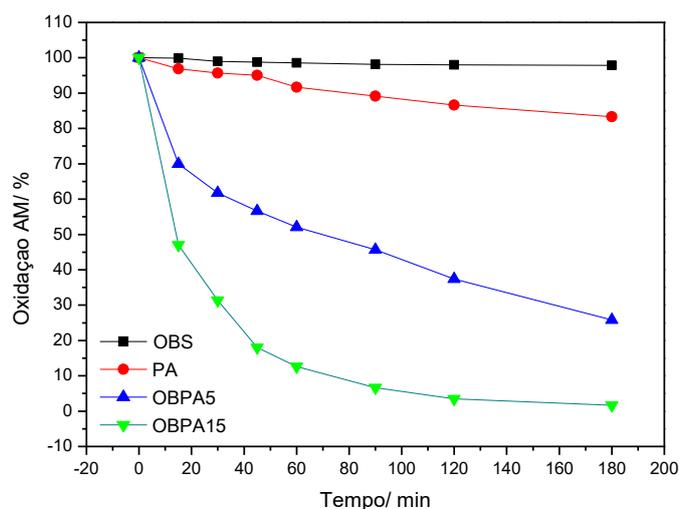


Figura 32. Oxidação do azul de metileno na presença do PA e dos catalisadores baseados em PA

1 Observa-se que a remoção de azul de metileno, após 3 h, foi de 17%, 74% e
 2 98,5% para os materiais PA, OBPA5 e OBPA15 respectivamente. Observa-se que o
 3 OBS não apresenta atividade catalítica. O PA possui menor capacidade de oxidação,
 4 devido à presença de fases menos ativas de ferro, como Fe^{3+} presente na maghemita.

5 O material OBPA15 possui maior capacidade de oxidação quando comparado
 6 com o OBPA5. Isto possivelmente está relacionado com a presença de fases mais
 7 ativas, como Fe^0 e Fe_3O_4 , que combinadas favorecem a atividade catalítica do
 8 OBPA15. Além disso, o OBPA15 apresenta maior quantidade de carbono, como
 9 observado nas caracterizações, o que possivelmente facilita a interação com o
 10 composto orgânico, facilitando assim a degradação.

11 As fases ativas de ferro, como Fe^0 e Fe^{2+} , presentes nos materiais oxidam o
 12 peróxido de hidrogênio em radicais hidroxil, que irão reagir com o azul de metileno,
 13 oxidando-o a CO_2 e H_2O (Figura 33). A presença do Fe^{3+} também oxida o peróxido de
 14 hidrogênio, porém em radical hidroperoxy, que é menos reativo do que o hidroxil.
 15 Portanto, é desejável que o material sintetizado tenha fases de ferro mais ativas, além
 16 disso, o carbono presente no material sintetizado facilita a interação com o composto
 17 orgânico [119].

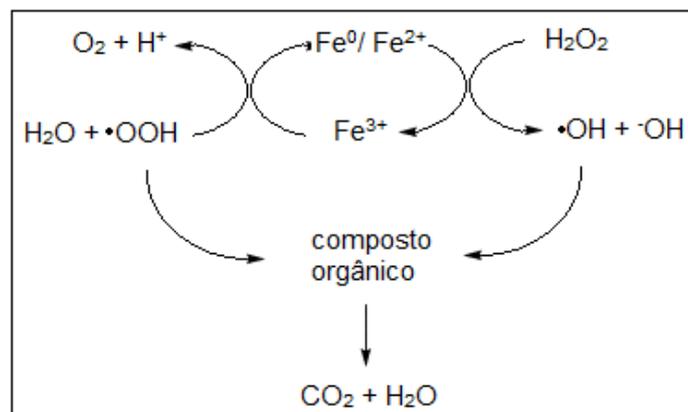


Figura 33. Oxidação do composto orgânico

18 A degradação do corante na presença de OBPA15 e H_2O_2 foi monitorada por
 19 espectrometria de massa com ionização por eletropulverização (ESI-MS). A análise
 20 mostrou para a solução inicial de azul de metileno, no modo positivo, a presença de
 21 apenas um único sinal ($m/z = 284$) em solução aquosa (Figura 34). Após 180 minutos

1 de reação, observa-se o aparecimento de novos picos com $m/z = 74, 102, 270, 274$ e
 2 318 . Os principais produtos de fragmentação foram interpretados por cada sinal m/z
 3 e uma proposta é mostrada de mecanismo é mostrado na Figura 35.

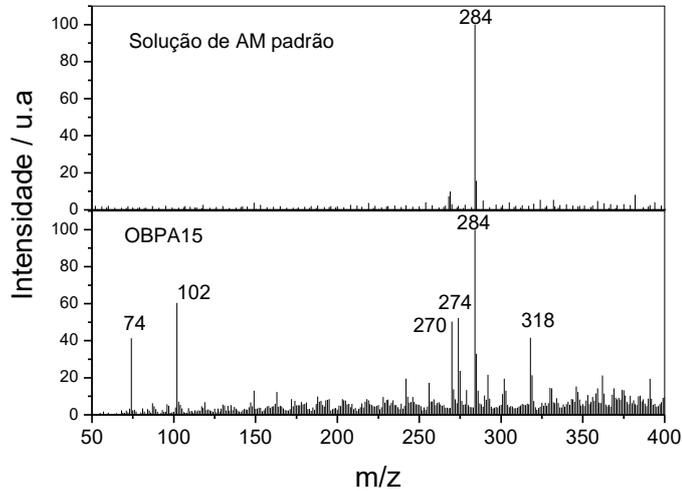


Figura 34. ESI(+)-MS de azul de metileno padrão (50 ppm) e após 3 h de reação na presença do OBPA15 e H_2O_2

4 No início da reação ($t = 0$ min), observa-se apenas um único sinal em 284 m/z
 5 atribuído a molécula de AM. Após 3 h de oxidação, o sinal 318 m/z foi atribuído à di-
 6 hidroxilação dos anéis aromáticos [138]. O sinal em 274 m/z é obtido pela
 7 desmetilação da molécula de AM [138]. Na presença de OBPA15, observa-se ainda
 8 um sinal de oxidação de AM em 120 m/z relacionado a ruptura dos anéis de AM. A
 9 degradação da molécula de AM ocorre através de sucessivas hidroxilações e
 10 desmetilação, através dos radicais $\bullet OH$ formados durante o processo catalítico.

11

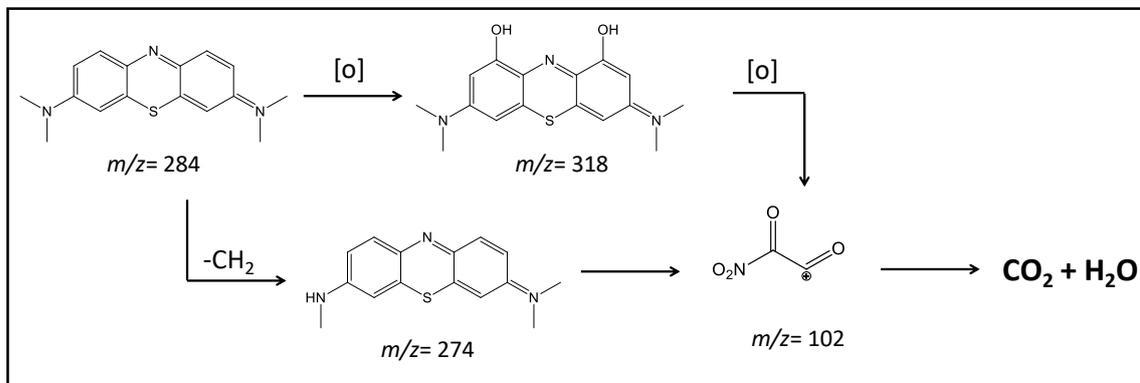


Figura 35. Proposta dos principais intermediários envolvidos na degradação do azul de metileno na presença de OBPA15 e H_2O_2

1 Freitas et. al [121] realizaram um estudo no qual 30 g de catalisador com rejeito
2 de minério de ferro foram colocados em contato com 500 mL de solução de AM na
3 concentração de 200 ppm por 5 h. Segundo o estudo, 99% do corante foi degradado,
4 no entanto, não há evidências dos intermediários formados como apresentados por
5 ESI-MS neste trabalho.

Reuso do catalisador para azul de metileno

6 Para analisar o desempenho do melhor catalisador, foi realizado o teste de
7 reuso com o OBPA15 na oxidação do azul de metileno com H_2O_2 . Os resultados são
8 apresentados na Figura 36.

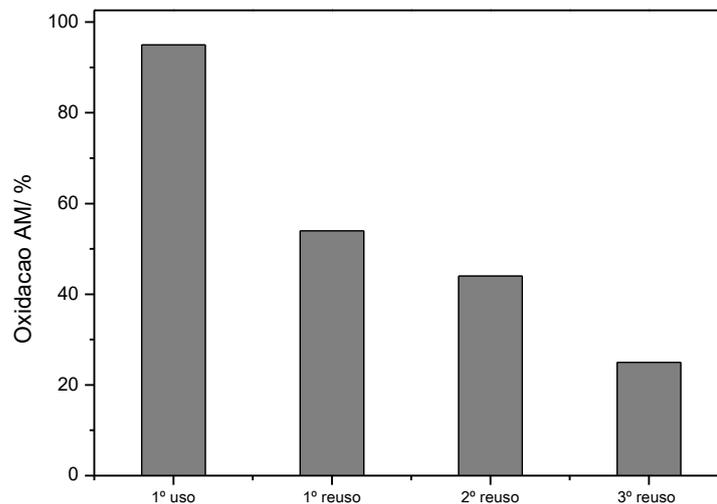


Figura 36. Estudo do reuso do OBPA15 nas reações de degradação do azul de metileno

9 É possível observar que a oxidação do azul de metileno foi de 95%, 54%, 44%
10 e 25% para o primeiro uso e primeiro, segundo e terceiro reuso, respectivamente.
11 Essa redução na oxidação do azul de metileno possivelmente está relacionada com a
12 perda de massa durante o processo de centrifugação e lavagem. Também pode ser
13 atribuída a lixiviação dos centros ativos de ferro presentes na estrutura do catalisador,
14 durante a oxidação.

Reações de oxidação em sistemas bifásicos

1 Para o processo de oxidação, o material sintetizado foi colocado em contato
 2 com uma solução bifásica de ciclohexano com dibenzotiofeno, acetonitrila e peróxido
 3 de hidrogênio. Essa reação é favorecida, pois o catalisador é anfifílico, ou seja, possui
 4 uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica em sua estrutura. Seu suporte inorgânico
 5 é hidrofílico, o que permite uma boa interação com a acetonitrila. As estruturas de
 6 carbono depositadas durante o processo CVD são hidrofóbicas, o que permite uma
 7 boa interação com a solução de DBT. E a presença das fases ativas nos materiais
 8 OBPA5 e OBPA15, degradam o peróxido de hidrogênio, que reagem com o
 9 dibenzotiofeno, oxidando-o. Os compostos intermediários formados [105], tem maior
 10 polaridade, e, portanto, migram para a fase acetonitrila, facilitando sua remoção.

Reações de oxidação do dibenzotiofeno

11 Os testes para a degradação de DBT (Figura 37) na presença dos materiais
 12 OBS, PA, OBPA5 e OBPA15, mostram que estes apresentam capacidade oxidativa
 13 de 1,7%, 8,6%, 63% e 45%, respectivamente.

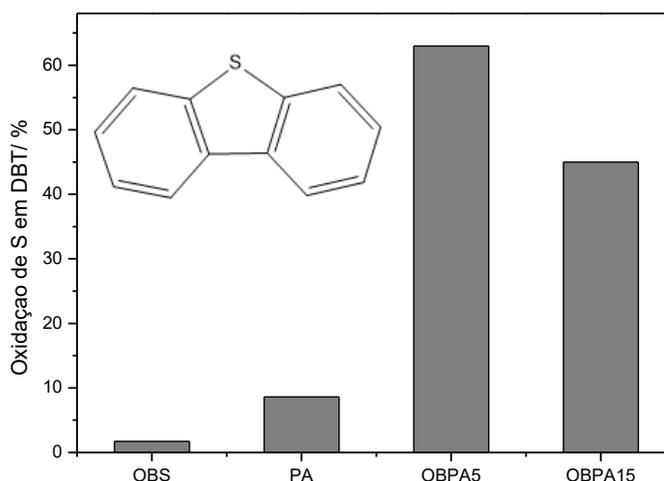


Figura 37. Oxidação de DBT na presença dos catalisadores sintetizados.

14 Na presença de fases ativas, como Fe^0 e Fe^{2+} , o peróxido de hidrogênio se
 15 decompõe em radical hidroxil, como descrito anteriormente. Por sua vez, o radical
 16 hidroxil reage com o DBT, o que promove sua degradação em sulfóxidos e sulfonas

- 1 (Figura 38). Os produtos formados apresentam maior polaridade, interagindo assim
 2 com a fase acetonitrila, o que facilita sua separação da solução de DBT.

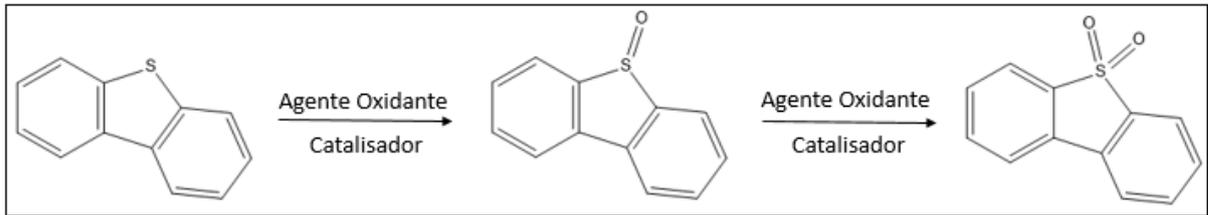


Figura 38. Oxidação do dibenzotiofeno

- 3 O material OBPA5 possui maior capacidade de oxidação do DBT,
 4 possivelmente devido a presença da fase de Fe^{2+} . Apesar do catalisador OBPA15
 5 possuir fases mais ativas como Fe^0 e Fe^{2+} e maior quantidade de carbono que
 6 possivelmente está aglomerado, o que acarreta em uma menor área superficial e
 7 portanto influencia no processo de oxidação do DBT.

Reuso do catalisador para reações de oxidação de dibenzotiofeno

- 8 Na oxidação do S em DBT, o catalisador OB5PA apresentou maior eficiência,
 9 e portanto, foi analisado quanto ao seu reuso. Após cada ciclo, o catalisador foi lavado
 10 com água destilada. Todo este processo foi refeito três vezes, utilizando o mesmo
 11 catalisador, e os resultados são apresentados na Figura 39.

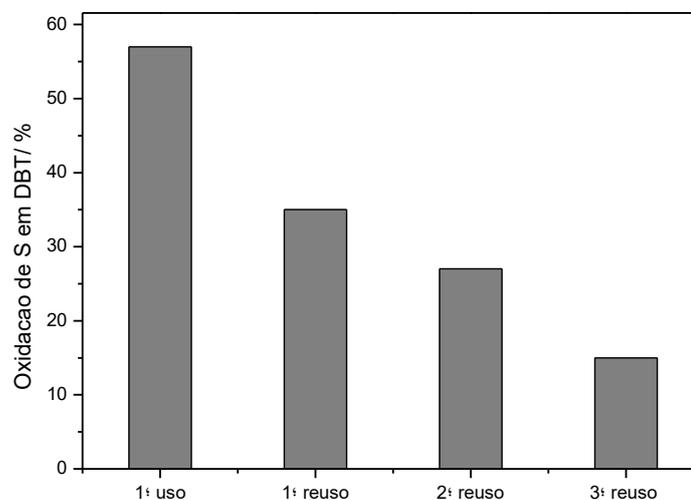


Figura 39. Estudo do reuso do OBPA5 nas reações de oxidação do S do DBT

1 A oxidação do S em DBT foi de 57%, 35%, 27% e 15% para o primeiro uso,
2 primeiro, segundo e terceiro reuso, respectivamente. A diminuição gradativa da
3 oxidação do S em DBT pode ser atribuída a perda de massa durante o processo de
4 centrifugação e lavagem, assim como a lixiviação dos centros ativos de Fe do
5 catalisador.

5.4. Conclusões

6 Neste capítulo foram sintetizados e caracterizados materiais híbridos baseados
7 em OBS impregnados com PA. Embora o PA seja uma fonte com alto teor de óxidos
8 de ferro [116, 119, 120], o mesmo se encontra na fase majoritária de maguemita (γ -
9 Fe_2O_3), o que não é de interesse para a catálise, uma vez que se encontra numa fase
10 mais oxidada. Desta forma, fez-se necessário submeter o material sintetizado ao
11 processo CVD, que converteu o ferro a fases mais ativas para a catálise, como Fe^{2+}
12 e Fe^0 , como foi possível comprovar na espectroscopia Mössbauer e nos padrões de
13 DRX. Além disso foi possível reduzir o tamanho dos grãos, o que acarretou em um
14 aumento da área superficial como foi possível observar através do MEV e BET. E por
15 fim, observou-se a deposição do carbono, como foi possível comprovar através da TG
16 e Raman.

17 A atividade catalítica dos materiais híbridos de OBS baseados em PA foi
18 analisada e observou-se que todos os materiais sintetizados são ativos para a
19 oxidação do azul de metileno e do dibenzotiofeno. A oxidação do dibenzotiofeno foi
20 favorecida pelo caráter anfífilico dos materiais sintetizados, que facilitou a interação
21 com a fase em que o oxidante está presente e a fase contendo o composto sulfurado.

22 O catalisador OBPA15 apresentou maior capacidade de oxidação para o azul
23 de metileno, degradando 98,5% deste corante. Possivelmente por possuir em sua
24 estrutura fases de Fe^{2+} e Fe^0 que, quando combinadas, apresentam maior atividade
25 catalítica, quando comparado ao OBPA5 que possui apenas Fe^{2+} . Entretanto, os dois
26 materiais apresentaram resultados promissores para a oxidação do azul de metileno.

27 Já para o dibenzotiofeno, observou-se que o catalisador OBPA5 possui maior
28 capacidade de oxidação, degradando 63% do composto sulfurado. Esta oxidação foi
29 favorecida possivelmente devido a fase Fe^{2+} presente em maior quantidade no

- 1 material e o caráter anfifílico do mesmo. O catalisador OBPA15 não apresentou maior
- 2 capacidade oxidativa, apesar de ter maior quantidade de carbono, por este estar
- 3 possivelmente aglomerado.

Capítulo 6

Conclusões Finais

1 Materiais adsorventes e catalisadores baseados em resíduos industriais foram
2 sintetizados e caracterizados. Os materiais adsorventes foram sintetizados a partir da
3 hidroxiapatita, principal constituinte inorgânico do osso bovino. Três novos carvões
4 ativados foram sintetizados, variando a temperatura reacional, entre 600 e 700 °C, e
5 o agente ativante, em dióxido de carbono e etanol. Já os catalisadores foram
6 sintetizados a partir da hidroxiapatita e do ferro, provenientes dos resíduos de osso
7 bovino e pó de aciaria, respectivamente. Dois novos materiais foram sintetizados
8 utilizando o método CVD, com o etanol como fonte de carbono, variando a
9 porcentagem do pó de aciaria em 5 e 15% m/m.

10 Os resultados obtidos para os carvões ativados mostraram que os processos
11 de ativação com dióxido de carbono e etanol foram eficientes, com um aumento
12 significativo da área superficial dos materiais. Foi possível observar que o material
13 tratado com etanol apresentou maior quantidade de carbono amorfo o que resultou
14 em uma área superficial de até 111 m² g⁻¹. Os adsorventes foram preparados através
15 de um processo de baixo custo e com o uso de agentes ativantes limpos, amplamente
16 disponíveis e baratos, o que viabiliza ainda mais o processo.

17 Os carvões ativados foram aplicados nos processos de adsorção de
18 contaminantes orgânicos presentes em efluentes têxteis, petróleo e metais tóxicos.
19 Os resultados do processo de adsorção foram promissores, com adsorção de até
20 100% do corante azul de metileno e 98,5% para o índigo carmim. Além de remover
21 92,8 mg g⁻¹ de dibenzotiofeno e 164,36 mg g⁻¹ de quinolina, contaminantes sulfurados
22 e nitrogenados do petróleo.

23 Para os catalisadores, a eficiência do processo CVD foi identificada através dos
24 resultados de espectroscopia Mössbauer e DRX, que mostraram a conversão do
25 ferro, presente na fase de maguemita para fases mais ativas na catalise, como Fe²⁺ e
26 Fe⁰. Além disso, através das curvas de TG foi possível observar que o material com
27 15 %m/m de PA apresenta maior quantidade de carbono depositado em sua
28 superfície.

29 Para os resultados de oxidação, os catalisadores mostraram ativos para a
30 degradação do azul de metileno e do dibenzotiofeno, com capacidade de até 98,5 e
31 63%, respectivamente. Nos testes de reuso, observou-se uma redução de 95% para
32 25% de oxidação do azul de metileno, e uma redução de 57% para 15% na oxidação

- 1 do S para DBT. Em ambos os testes, a diminuição da oxidação se deve a perda de
- 2 massa do catalisador, assim como a lixiviação dos centros ativos metálicos presentes
- 3 na estrutura do catalisador utilizado.

Referências Bibliográficas

- [1] Stahl R., **The genetic toxicology of organic compounds in natural water and wastewater**, Ecotoxicology and Environmental Safety, 1991, vol: 22, pp: 94-125.
- [2] Jafarinejad S., **Environmental impacts of the petroleum industry, protection options, and regulations**. Petroleum Waste Treatment and Pollution Control, 2017, vol: 36, pp: 85-116.
- [3] Ma X., Zhou A., Song C., **A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption**. Catalysis Today, 2007, vol: 123, pp: 276-284.
- [4] Sivalingam G., Hegde M., Masdras G., **Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂**, Applied Catalysis B: Environmental, 2003, vol: 45, pp: 23-38.
- [5] Bhattacharyya K., Sharma A., **Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem leaf powder**, Dye. Pigment, 2005, vol: 65, pp: 51-59.
- [6] Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N., **New tendencies on textile effluente treatment**, Quimica Nova, 2002, vol: 25, pp: 78-82.
- [7] Nasrin R., Campbell M., Sandi G., Golaz J. **Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge**. Carbon, 2000, vol. 38, pp: 1905-1915.
- [8] Fulmer M.; Martin R.; Brown P., **Formation of calcium deficient hidroxyapatite at near-physiological temperature**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1992, vol: 3, pp: 299-305.
- [9] Donald J., Pickles C., **Reduction of electric arc furnace dust with solid iron powder**. Canadian Metallurgical Quarterly, 1996, vol: 35, pp: 255-267.
- [10] Youcai Z.; Stanforth R. **Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium**. J. Hazard. Mater., 2000, vol: 80, pp: 223-240.
- [11] Gómez-Romero P., Sanchez C., **Functional Hybrid Materials**, New Journal of Chemistry, 2005, vol: 29, pp: 57-58.

- [12] Han Y., Zhang Y., Xu C., Hsu S., **Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum.** Fuel, 2018, vol: 221, pp: 144-158.
- [13] Speight, J., El-Gendy N., **Chapter 12- The future of petroleum biotechnology.** Introduction to Petroleum Biotechnology, 2018, vol: 27, pp: 471-483.
- [14] Sama S., Mangote C., Bouyssièrere B., Giusti P., Lobinski R., **Recent trends in elemento speciation analysis of crude oils and heavy petroleum fractions.** Trac Trends in Analytical Chemistry, 2018, vol: 104, pp: 69-76.
- [15] Rivoira L., Juárez J., Martínez L., Beltramone A., **Iron-modified mesoporous materials as catalysts for ODS of sulfur compounds,** Catalysis Today, 2018.
- [16] Boningari T., Smirniotis P., **Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement.** Current Opinion in Chemical Engineering, 2016, vol: 13, pp: 133-141.
- [17] Pathak H., Bhatia A., **Reactive Nitrogen and Its Impacts on Climate Change: Na Indian Synthesis.** The Indian Nitrogen Assessment, 2017, pp: 383-401.
- [18] Çelebi Y., Aydin H., **An overview on the light alcohol fuels in diesel engines,** Fuel, 2019, vol: 236, pp: 890-911.
- [19] Misra P., Badoga S., Dalai A., Adjaye J., **Enhancement of sulfur and nitrogen removal from heavy gas oil by using polymeric adsorbent followed by hydrotreatment.** Fuel, 2018, vol: 226, pp: 127-136.
- [20] Mendes P., Gregorio A., Daudin A., Bouchy C., Silva J., et al., **Elucidation of the zeolite role on the hydrogenating activity of Pt-catalysts,** Catalysis Communications, 2017, vol: 89, pp: 152-155.
- [21] Misra P., Chitanda J., Dalai A., Adjaye J., **Immobilization of fluorenone derived π -acceptors on poly (GMA-co-EGDMA) for the removal of refractory nitrogen species from bitumen derived gas oil,** Fuel, 2015, vol: 145, pp. 100-108.
- [22] Laosiripojana W., Kiatkittipong W., Sakdaronnarong C., Assabumrungrat S., Laosiripojana N., **Catalytic hydrotreatment of pyrolysis-oil with bimetallic Ni-Cu catalysts supported by several mono-oxide and mixed-oxide materials,** Renewable Energy, 2018, vol: 135, pp. 1048-1055.

- [23] Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., Mercader F., Westerhof R., Chaitwat W., Hasan M., Mourant D., ZhuLi C., **Effects of temperature on the hydrotreatment behaviour of pyrolysis bio-oil and coke formation in a continuous hydrotreatment reactor**. Fuel Processing Technology, 2016, vol: 148, pp: 175-183.
- [24] Mederos F., Rodriguez M., Anchieta J., Arce E., **Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreatment reactors**, Energy & Fuels, 2006, vol: 20, pp: 936-945.
- [25] Michaud P., Lemberton J., Perot G., **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of na acid componente on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst**, Applied Catalysis A: General, 1998, vol: 169, pp: 343-353.
- [26] Aguiar M., Coelho G., **Adsorption of sulfur compounds from natural gas by diferente adsorbents and desorption using supercritical CO₂**, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, vol: 5, pp: 4353-4364.
- [27] Liu Y., Pan Y., Wang H., Liu C., **Ordered mesoporous Cu-ZnO-Al₂O₃ adsorbents for reactive adsorption desulfurization with enhanced sulfur saturation capacity**, Chinese Journal of Catalysis, 2018, vol: 39, pp: 1543-1551.
- [28] Singh R., Philip L., Ramanujam S., **Continuous flow pulse corona discharge reactor for the tertiary treatment of drinking water: Insights on disinfection and emerging contaminants removal**, Chemical Engineering Journal, 2018, vol: 355, pp: 269-278.
- [29] Hussain T., Wahab A., **A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing**, Journal of Cleaner Production, 2018, vol: 198, pp: 806-819.
- [30] Ning J., Sun J., Song J., Hong Y., Cai H., **An integrated permanganate and ozone process for the treatment of textile dyeing wastewater: efficiency and mechanism**. Journal of Cleaner Production, 2018, vol: 204, pp: 12-19.
- [31] Leal T., Lourenço L., Scheibe A., Souza S., Souza A., **Textile wastewater treatment using low-cost adsorbent aiming the water reuse in dyeing process**, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, vol: 6, pp: 2705-2712.

- [32] Yang X., Al-Duri B., **Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon**, Chemical Engineering Journal, 2001, vol: 83 , pp: 15-23
- [33] Faria P., Órfão J., Pereira M., **Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries**. Water Res., 2004, vol: 38, pp: 2043-2052.
- [34] Swati S., Faruqui A., **Investigation on ecological parameters and COD minimization of textile effluent generated after dyeing with mono and bi-functional reactive dyes**, Environmental Technology & Innovation, 2018, vol: 11, pp: 165-173.
- [35] Oliveira S. P., Silva W., Viana R. R., **Evaluation of the capacity of adsorption of methylene blue die in aqueous solutions in natural kaolinite and intercalated with potassium acetate**, Cerâmica, 2013, vol: 59 pp: 338-344.
- [36] Secula M., Cretescu I., Petrescu S., **An experimental study of índigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation**. Desalination, 2011, vol: 277, pp: 227-235.
- [37] Harrache Z., Abbas M., Aksil M., Trari M., **Thermodynamic and kinetics studies na adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon**, 2019, vol: 144, pp: 180-189.
- [38] Zolgharnein J., Rastgordani M., **Optimization of simultaneous removal of binary mixture of índigo carmine and methyl Orange dyes by cobalto hydroxide nano-particles through Taguchi method**, Journal of Molecular Liquids, 2018, vol: 262, pp: 405-414.
- [39] Haddad M., Abid S., Hamdi M., Bouallagui H., **Reduction of adsorbed dyes contente in the discharged sludge coming from na industrial textile wastewater treatment plant using aerobic activated sludge process**. Journal of Environmental Management, 2018, vol: 223, pp: 936-946.
- [40] Gossuin Y., Vuong Q., **NMR relaxometry for adsorption studies: Proof of concept with copper adsorption on activated alumina**, Separation and Purification Technology, 2018, vol: 202, pp: 138-143.

- [41] Wang X., Jiang C., Hou B., Wang Y., Hao C., Wu J., **Carbon composite lignina-based adsorbents for the adsorption of dyes**, *Chemosphere*, 2018, vol: 206, pp: 587-596.
- [42] Stahelin P., Valério A., Souza S., Silva A., Valle J., Souza A., **Benzene and toluene removal from synthetic automotive gasoline by mono and bicomponent adsorption process**, *Fuel*, 2018, vol: 231, pp: 45-52.
- [43] Wang Y., Ma C., Qiao W., Ling L., **Fabrication of hierarchical carbon nanosheet-based networks for physical and chemical adsorption of CO₂**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, vol: 534, pp: 72-80.
- [44] Chen Y., Chen X., Liu Y., Yang Z., Zhang Z., **Evaluation of physical and chemical adsorption by the electrochemical noise technique for methylene blue in mild steel**, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, vol: 126, pp: 147-159.
- [47] Norouzi S., Heidari M., Alipour V., Rahmanian O., Fazlzadeh M., Moghadam F., Nourmoradi H., Goudarzi B., Dindarloo K., **Preparation characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced from Date Press Cake; na agro-industrial waste**, *Bioresource Technology*, 2018, vol: 258, pp: 48-56.
- [48] Wang Y., Shu L., Jegatheesan V., Gao B., **Removal and adsorption of diuron through nanofiltration membrane: the effects of ionic environment and operating pressures**. *Sep. Purif. Technology*, 2010, vol: 74, pp: 236-241.
- [49] Gupta V., Saleh T., **Sorption of pollutants by porous carbono, carbono nanotubes and fullerene-na overview**, *Environment Science Pollut. Res.*, 2013, vol: 20, pp: 2828-2843.
- [50] Xin H., Nai-yun G., Qiao-li Z., **Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon**, *Journal Environmental Science*, 2007, vol: 19, pp: 1287-1292.
- [51] Azouaoua N., Sadaoui Z., Djaafri A., Mokaddem H., **Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics and thermodynamics**, *Journal Hazard. Materials*, 2010, vol: 184, pp: 126-134.
- [52] Sharma Y., **Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on na indigenous clav**. *Chemical Engineer Journal*, 2008, vol: 145, pp: 64-68.

- [53] Rahman W., Fatima A., Anwer A. Athar M., Khan M., Khan N., Halder G., Biodiesel synthesis from eucalyptus oil by utilizing waste egg shell derived calcium based metal oxide catalyst, *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, vol: 122, pp: 313-319.
- [54] Samudrala P., Nakhate A., Gupta S., Rasal K., Deshmukh G., Gadipelly C., Theegala S., Dumbre D., Periasamy S., Komandur V., Bhargava S., Mannepalli L., **Oxidative coupling of carboxylic acids or benzaldehydes with DMF using hydrotalcite-derived oxide catalysts**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, vol: 240, pp: 348-357.
- [55] Carbajo J., Quintanilla A., Casas J., **Assessment of carbon monoxide formation in Fenton oxidation process: The critical role of pollutant nature and operating conditions**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, vol: 232, pp: 55-59.
- [56] Martini J., Orge C., Faria J., Pereira M., Soares S., **Sulfamethoxazole degradation by combination of advanced oxidation processes**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, vol: 6, pp: 4054-4060.
- [57] Zhou Y., Xiang Y., He Y., Yang Y., Zhang J., Luo L., Peng H., Dai C., Zhu F., Tang L., **Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation process for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds**. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, vol: 359, pp: 396-407.
- [58] Khodadadi A., Hamid D., Mokhtarani R., **Complete oxidative desulfurization using graphene oxide-based phosphomolybdic acid catalyst: Process optimization by two phase mass balance approach**. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol: 335, pp: 362-372.
- [59] Mrinal D., Baruah K., **Kinetic and thermodynamic studies on oxidative desulphurisation of organic sulphur from Indian coal at 50-150 °C**. *Fuel Processing Technology*, 2001, vol: 72, pp: 83-101.
- [60] Santiago J., Medina R., Roa R., Bolaños J., Vallejo R., Fuente J., Magadán J., **Deep oxidative desulfurization with simultaneous oxidative denitrogenation of diesel fuel and straight run gas oil**. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, vol: 236, pp: 326-337.

- [61] Oliveira A., Teixeira I., Christofani T., Tristão J., Guimarães I., Moura F., **Biphasic oxidation reactions promoted by amphiphilic catalysts based on red mud residue**. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, vol: 144, pp: 144-151.
- [62] Smith M., Oopathum C., Weeramongkhonlert V., Smith C., Chaveanghong S., Ketwong P., Booyuen S., **Transesterification of soybean oil using bovine boné waste as new catalyst**, Bioresource Technology, 2013, vol: 143, pp: 686-690.
- [63] Donskoi E., Mc Elwain D., Wibberley L., **Estimation and modeling of parameters for direct reduction in iron ore/coal composites: Part II. Kinetic parameters**, Metallurgical and Materials Transactions B, 2003, vol: 34, pp: 255-266.
- [64] Ogungbenro A., Quang D., Al-Ali K., Veja L., Zahra M., **Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO₂ capture**, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, vol: 6, pp: 4245-4252.
- [65] Sathishkumar P., Arulkumar M., Palvannan T., **Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR)**, Journal Clean. Prod., 2012, vol: 22, pp: 67-75.
- [66] Schuavoni M., Campisi S., Carniti P., Gervasini A., Delplanche T., **Focus on the catalytic performances of Cu-functionalized hydroxyapatites in NH₃-SCR reaction**, Applied Catalysis A: General, 2018, vol: 563, pp: 43-53.
- [67] Chen J., Zhou F., Xuan X., Liu J., Zhou J., Cen K., **Cascade chain catalysis of coal combustion by Na-Fe-Ca composite promoters from industrial wastes**, Fuel, 2016, vol: 181, pp: 820-826.
- [68] Carlini R., Alfieri I., Zanicchi G., Soggia F., Gombia E., Lorenzi A., **Synthesis and Characterization of iron-rich glass ceramic materials: A model for steel industry waste reuse**. Journal of Materials Science & Technology, 2016, vol: 32, pp: 1105-1110.
- [69] Segura S., Brillas E., **Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters**, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2017, vol: 31, pp: 1-35.

- [70] Sillanpaa M., Ncibi M., Matilainen A., **Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review**, Journal of Environmental Management, 2018, vol: 208, pp: 56-76.
- [71] Fanghui H., Zengqi Z., **Properties of 5-year-old concrete containing steel slag poder**, Powder Technology, 2018, vol: 334, pp: 27-35.
- [72] Zhao J., Yan P., Wang D., **Research on mineral characteristics of converter steel slag and its comprehensive utilization of internal and external recycle**, Journal Clean. Prod., 2017, vol: 156, pp: 50-61.
- [73] Sangeeta R., Bhawana J., Yogesh K., **Synthesis and characterization of activated carbono from the biomass of Saccharum bengalense for electrochemical supercapacitors**, Journal of Energy Storage, 2018, vol: 20, pp: 418-426.
- [74] Kwiatkowski M., Broniek E., **Na analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, vol: 529, pp: 443-453.
- [75] Kim D., Kil H., Nakabayashi K., Yoon S., Miyawaki J., **Structural elucidation of physical and chemical activation mechanisms based on the microdomain structure model**, Carbon, 2017, vol: 114, pp: 98-105.
- [76] JunMu R., Wang L., **Synthesis of konjac glucomannan-silica hybrid materials with honeycomb structure and its application as activated carbono support for Cu(II) adsorption**, Materials Letters, 2018, vol: 226, pp: 75-78.
- [77] Oallarés J., Cencerrado A., Arauzo I., **Production and characterization of activated carbono from barley straw by physical activation with carbono dioxide and stem**, Biomass and Bioenergy, 2018, vol: 115, pp: 64-73.
- [78] Oliveira A., Teixeira I., Ribeiro L., Tristao J., Dias A., Lago R., **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, 2010, vol: 21, pp: 2184-2188.

- [79] Bayrakceken A., Das Y., **Chemically synthesized reduced graphene oxide-carbon black based hybrid catalysts for PEM fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy, 2018, vol: 43, pp: 18691-18701.
- [80] J. Pallarés, A. G. Cencerrado, I. Arauzo. **Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam**. Biomass and Bioenergy, vol 5, pg. 64-73, 2018.
- [81] Bansal, R. C., Donnet, J. B. Stoeckli, F. **Active carbon**. New York: Marcel Decker, 1988.
- [82] Allaedini G., Tasirin S., Aminayi P., **Synthesis of CNTs via chemical vapor Deposition of carbon dioxide as a carbon source in the presence of NiMgO**, Journal of Alloys and Compounds, 2015, vol: 647, pp: 809-814.
- [83] Kousi P., Remoundaki E., Hatzikioseyan A., Brunet F., Joulian C., Kousteni, V., Tsezos M., **Metal precipitation in an ethanol-fed, fixed-bed sulfate-reducing bioreactor**, Journal of Hazardous Materials, 2011, vol: 189, pp: 677-684.
- [84] Simate, G., Iyuke S., Ndlovu S., Yah C., Walubita L., **The production of carbon nanotubes from carbon dioxide: challenges and opportunities**, Journal of Natural Gas Chemistry, 2010, vol: 19, pp: 453–460.
- [85] Zilm M., Yu, L., Hines W., Wei M., **Magnetic properties and cytocompatibility of transition-metal-incorporated hydroxyapatite**, Materials Science and Engineering: C, 2018, vol: 87, pp: 112-119.
- [86] Allaedini G., Tasirin S., Aminayi P., **Synthesis of CNTs via chemical vapor deposition of carbon dioxide as a carbon source in the presence of NiMgO**, Journal of Alloys and Compounds, 2015, vol: 647, pp: 809-814.
- [87] Hassan S., Awwad N., Aboterika A., **Removal of Mercury(II) from wastewater using camel bone charcoal**, Journal of Hazardous Materials, 2008, vol: 154, pp: 992-997.
- [88] Gao Y., Yue Q., Gao B., Sun Y., Wang W., **Preparation of high surface area-activated carbon from lignina of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption**, Chemical Engineering Journal, 2013, vol: 217, pp: 345-353.
- [89] Mambrini R., **Sistemas magnéticos nanoestruturados para a remoção seletiva de compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo**, 2013.

- [90] Kho E., Tan T., Lovell E., Wong R., Scott, J., Amal R., **A review on photo-thermal catalytic conversion of carbon dioxide**, Green Energy & Environment, 2017, vol: 2, pp: 204-217.
- [91] Sarmiento A., **Influência do acabamento superficial do substrato de metal duro no desempenho de ferramentas (pastilhas) com revestimento**, UNITAU, 2013.
- [92] Wang G., Wang H., Tang Z., Li W., Bai J., **Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al₂O₃ catalysts**, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, vol: 88, pp: 142-151.
- [93] Messmer N. R., **Síntese de hidroxiapatita para aplicação como matriz de biomaterial compósito**, 2014.
- [94] Popa N., Visa M., **The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater**, Advanced Powder Technology, 2017, vol: 28, pp: 1866-1876.
- [95] Mambrini R., Saldanha A., Ardisson J., Araujo M., Moura F., **Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite**, Appl. Clay Science, 2013, pp: 286-293.
- [96] Moreira S., Sousa F., Oliveira A., **Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju**, Química Nova, 2009, vol: 32, pp: 1717-1722.
- [97] Ge S., Liu Z., Furuta Y., Peng W., **Characteristics of activated carbon remove sulfur particles against smog**, Saudi Journal of Biological Sciences, 2017, vol: 24, pp: 1370-1374.
- [98] Lisi N., Buonocore F., Dikonimos T., Leoni E., Faggio G., Messina G., Morandi V., Ortolani L., Capasso A., **Rapid and highly efficient growth of grapheme on copper by chemical vapor deposition of ethanol**, Thin Solid Films, 2014, vol: 571, pp: 139-144.
- [99] Buzin P., Heck, N., Vilela A., **EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation**

- [100] Magalhães M., Faleschini F., Pellegrino C., Brunelli K., **Cementing efficiency of electric arc furnace dust in mortars**, Construction and Building Materials, 2017, vol: 157, pp: 141-150.
- [101] Mattaiou V., Oulego P., Frontistis Z., Collado S., Hela D., Konstantinou I., Diaz M., Mantzavinos D., **Valorization of steel slag towards a Fenton-like catalyst for the degradation of paraben by activated persulfate**, Chemical Engineering Journal, 2019, vol: 360, pp: 728-739.
- [102] Pepper R., Couperthwaite S., Millar G., **Value Adding Red Mud Waste: Impact of Red Mud Composition upon Fluoride Removal Performance of Synthesised Akaganeite Sorbents**, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, vol 6, pp: 2063-2074.
- [103] Delhaes C., Hauck A., Neuschütz D., **Mechanism of dust generation in a stainless steelmaking converter**, Steel Research, 1993, vol: 64.
- [104] Silva L., Borges S., Paulino P., Fraga M., Oliva S., Marchetti S., Rangel M., **Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls**, Catalysis Today, 2017, vol: 289, pp: 237-248.
- [105] Velasco U., Ayastuy J., Boukha Z., Bravo R., Ortiz M., **Transition metals supported on bone-derived hydroxyapatite as potential catalysts for the Water-Gas Shift reaction**, Renewable Energy, 2018, vol: 115, pp: 641-648.
- [106] Feng Y., Liao C., Deng Y., Zhang T., Shih K., **Red mud powders as low-cost and efficient catalysts for persulfate activation: Pathways and reusability of mineralizing sulfadiazine**, Separation and Purification Technology, 2016, vol: 167, pp: 136-145.
- [107] Nasuha N., Ismai S., Hameed, B., **Activated electric arc furnace slag as an efficient and reusable heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Reactive Black 5**, Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, vol: 67, pp: 235-243.
- [108] Oliveira, A., Costa D., Teixeira I., Parreira L., Menini L, Gusevskaya E., Moura, F., **Red mud based gold catalysts in the oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen**, Catalysis Today, 2017, vol: 289, pp: 89-95.

- [109] Essamlali Y., Amadine O., Larzek M., Len C., Zahouily M., **Sodium modified hydroxyapatite: Highly eficiente and stable solid-base catalyst for biodiesel production**, Energy Conversion and Management, 2017, vol: 149, pp: 355-367.
- [110] Delalio A., Bajger Z., Balaž P., Castro F., **Characterisation and pre-treatment of steelmaking dusts in order to recover valuable products**, in: P. Massacci (Ed.), Proceedings of the XXIth International Mineral Processing Congress, 2000, vol: 12, pp: 15–19.
- [111] Mello M., Sobrinho E., Silva, V., Pergher C., **V or Mn zeolite catalysts for the oxidative desulfurization of diesel fractions using dibenzothiophene as a probe molecule: Preliminary study**, Molecular Catalysis, 2018
- [112] Kumar G., Girija E., Thamizhavel A., Tokogawa Y. Kalkura S., **Synthesis and characterization of bioactive hydroxyappatite-calcite nanocomposite for biomedical applications**, 2010, Journal of Colloid and Interface Science, vol: 349, pp: 56-62.
- [113] Dimovic S., Smiciklas I., Plecas I., Antonovic D., Mitric M., **Comparative study of differently treated animal bonés for Co²⁺ removal**, Journal of Hazardous Materials, 2009, vol: 164, pp: 279-287.
- [114] Mambrini R., Maia C., Ardisson J., Souza P., Moura F., **Fe/C and FeMo/C hybrid materials for the biphasic oxidation of fuel contaminants**, New Journal Chemical, 2017, vol: 41, pp: 142-150.
- [115] Ramos R., **Caracterização do pó de aciaria elétrica e estudo da viabilidade de processos de aproveitamento**, 2013.
- [116] Rosmaninho M., **Sistemas redox reversíveis Fe⁰/óxido de ferro para a produção de hidrogênio**, 2010.
- [117] Joos A., Rumenapp C., Wagner F., Gleich B., **Characterisation of iron oxide nanoparticles by Mössbauer spectroscopy at ambiente temperature**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, vol: 399, pp: 123-129.
- [118] Diniz C., Fonseca M., Binatti I., Ardisson J., Lorençon E., Mambrini R., **Magnetic catalysts based on electric arc furnace dust used to remove pollutants**, Research on Chemical Intermediates, 2018, vol: 44, pp: 4339-4351.

[119] Radu T., Iacovita C., Benea D., Turcu R., **X-ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of iron oxide nanoparticles**, Applied Surface Science, 2017, vol: 405, pp: 337-343.

[120] Dresselhaus M., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A., **Raman spectroscopy of carbono nanotubes**, Physics Reports, 2005, vol: 409, pp: 47-99.

[121] Teixeira A., Purceno A., de Paula C., da Silva J., Ardisson J., Lago R., **Efficient and versatile fibrous adsorbent based on magnetic amphiphilic composites of chrysotile/carbon nanostructures for the removal of ethynilestradiol**, Journal of Hazardous Materials, 2013, vol: 248–249, pp: 295-302.

[122] Krivenko P., Kovalchuk O., Pasko A., Croymans T., Hult M., Lutter G., Vandevenne N., Shreurs S., Schoeyers W., **Development of álcali activated cements and concrete mixture design with high volumes of red mud**, Construction and Building Materials, 2017, vol: 151, pp: 819-826.

[123] Freitas V., Breder S., Silvas F., Rouse P., Oliveira L., **Use of iron ore tailing from tailing dam as catalyst in a fenton-like process for methylene blue oxidation in continuous flow mode**, Chemosphere, 2019, vol: 219, pp: 328-334.

[124] Collazo A., Fernandez D., Izquierdo M., Nóvoa X., Pérez C., **Evaluation of red mud as surfasse treatment for carbono steel prior painting**, Progress in Organic Coatings, 2005, vol: 52, pp: 351-358.

[125] Das B., Kusz J., Reddy V., Zubko M., Bhattacharjee A., **Solventless synthesis, morphology, structure and magnetic properties of iron oxide nanoparticles**, Solid State Sciences, 2017, vol: 74, pp: 62-69.

[126] Mouni L., Belkhiri L., Bollinger J., Bouzaza A., Assadi A., Tirri A., Dahmoune F., Madani K., Remini H., **Removal of mathylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: kinetic and equilibrium studies**, Applied Clay Science, 2018, vol: 153, pp: 38-45.

[127] Liu T., Li Y., Du Q., Sun J., Jiao Y., Yang G., Wang Z., Xia Y., Zhang W., Wang K., Zhu H., Wu D., **Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene**, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, vol: 90, pp: 197-203.

- [128] Ilunga A., Meijboom R., **Catalytic oxidation of methylene blue by dendrimer encapsulated silver and gold nanoparticles**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, vol: 411, pp: 48-60.
- [129] Santos P., Guimaraes I., Mesquita A., Guerreiro M., **Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, vol: 424, pp: 194-202.
- [130] Gupta V., Sharma M., Vyas R., **Hydrothermal modification and characterization of bentonite for reactive adsorption of methylene blue: Na ESI-MS study**, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, vol: 3, pp: 2172-2179.
- [131] Sun J., Sun S., Wang G., Quiao L., **Degradation of azo dye amido black 10 B in aqueous solution by Fenton oxidation process**, Dyes and Pigments, 2007, vol: 74, pp: 647-652.
- [132] Oliveira L., Guerreiro M., Guimaraes I., Souza W., **Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel**, Applied Catalysis A: General, 2009, vol: 360, pp: 205-209.
- [133] Zhang G., Liu D., He X., Yu D., Pu M., **Acid rain in Jiangsu province, eastern China: temporal variations features and analysis**, Atmospheric Pollution Research, 2017, vol: 8, pp: 1031-1043.
- [134] Murrieta F., Pedraza F., Hernandez E., Caero C., **Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst**, Catalysis Today, 2005, vol: 107-108, pp: 564-569.
- [135] Machado M., Bregles L., Menezes E., Caramão E., Benvenutti E., Zini C., **Between pre-fractionation and fractionation process of heavy gas oil for determination of sulfur compounds using comprehensive twodimensional gas chromatography**, Journal of Chromatography A, 2013, vol: 1274, pp: 165-172.
- [136] Zhang M., Wei Y., Li R., Zhu W., Li H., Zhang Q., Wang M., Chen X., Li H., **Magnetic POM-based mesoporous silica for fast oxidation of aromatic sulfur compounds**, Fuel, 2017, vol: 209, pp: 545-551.

[137] Leng K., Sun Y., Zhang X., Yu M., Xu W., **Ti-modified hierarchical mordenite as highly active catalyst for oxidative desulfurization of dibenzothiophene**, Fuel, 2016, vol: 174, pp: 9-16.

[138] Heitmann A. P., Patrício P. S. O., Coura I. R., Pedroso E. F., Souza P. P., Mansur H. S., Mansur A., Oliveira L. C. A., **Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye**, Applied Catalysis B: Environmental, 2016, vol: 189, pp: 141-150.