



# Mestrado em Engenharia Ambiental

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

## DISSERTAÇÃO

**CRESCIMENTO CATALÍTICO DE CARBONO  
NANOESTRUTURADO NA SUPERFÍCIE DE  
VERMICULITA: NANOESPONJAS PARA  
APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

**Autor: Aluir Dias Purceno**

Ouro Preto, MG

2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade Federal de Ouro Preto  
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental  
Mestrado em Engenharia Ambiental

**Aluir Dias Purceno**

**“CRESCIMENTO CATALÍTICO DE CARBONO  
NANOESTRUTURADO NA SUPERFÍCIE DE VERMICULITA:  
NANOESPONJAS PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: “Mestre em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Saneamento Ambiental”

Orientador: Prof(a). Dr(a).Flávia Cristina Camilo Moura

Co-orientador: Prof. Dr. Rochel Montero Lago

Ouro Preto, MG

2010

P985c

Purceno, Aluir Dias.

Crescimento catalítico de carbono nanoestruturado na superfície de vermiculita [manuscrito] : nanoesponjas para aplicações ambientais. / Aluir Dias Purceno - 2010.

xv, 54 f.: il., color; graf.; tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Flávia Cristina Camilo Moura  
Co-orientadora: Profa. Dra. Rachel Monteiro Lago.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto.  
Programa de Pós - graduação em Engenharia Ambiental.  
Área de concentração: Saneamento ambiental.

I. Vermiculita - Teses. 2. Nanotubos - Teses. 3. Hidrofobia - Teses.  
4. Derramamento de óleo - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto.  
II. Título.

CDU: 544.722.132

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)



“Coragem, coragem, se o que você quer é aquilo que pensa e faz. Coragem, coragem, eu sei que você pode mais...”

**Raul Seixas**

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente aos meus pais Aluir e Marjorie, por sempre terem me dado suporte emocional, financeiro e psicológico para seguir meu caminho da forma em que julguei certa. Ao meu irmão Breno pelo companheirismo e cumplicidade. Obrigado por acreditarem em mim mesmo quando muitos argumentavam contra. Amo vocês!

À minha família, madrinha Fátima, minhas avós Ida e Dida, tias, tios, primos e primas, muito obrigado pelo apoio.

À minha querida e eterna República Pronto Socorro, por estar sempre pronta a acolher um de seus filhos. Aos PSanos com quem vivi, obrigado por me aturarem nada menos do que “quatro anos”, entre habilitação e mestrado. Vocês tornaram tudo isto possível! Muito obrigado IRMÃOS, aonde quer que eu vá vocês estarão em meu peito!

Às gatinhas da República Tanto Faz, por fazerem o meu dia-a-dia mais feliz e por me mostrarem o quanto “Pô, amar é importante!”.

Em especial agradeço ao Danilo, Amanda, Moto e Lalau. Obrigado por terem me socorrido nos momentos difíceis, me aconselhado sabiamente durante as dúvidas, enxugado minhas lágrimas nos erros e comemorado honestamente as minhas vitórias. Sem vocês nada disso importaria.

Dani, palavras não podem expressar o tamanho da minha gratidão. Em todos os momentos difíceis você esteve lá. Muito obrigado!

Obrigado por ser meu grande amigo por toda a caminhada, pelos congressos, pelas provas, disciplinas em BH, pelos rock's e dificuldades. Valeu Resto! Você é brother!

Obrigado professora Célia, por me abrir os olhos. Professor Sérgio pela porta aberta. Professora Cláudia pelo carinho e atenção.

Ao professor Anderson do departamento de química da UFOP pelas análises Raman.

Ao professor Geraldo Magela do departamento de química da UFOP pela boa vontade e atenção dispensada nas análises Mössbauer e difrações de Raio X.

Ao Marley do laboratório de análise elementar da UFMG pelas análises de CHN.

A Juliana e Miguel alunos do laboratório de química inorgânica da UFMG pelas análises BET. Valeu demais galera!

## **Agradecimentos (Continuação)**

Em um mar de “nãos”, uma pessoa disse “sim” para um farmacêutico e ofereceu a oportunidade de me desenvolver na área química. Professora Flávia, minha orientadora, que com grande competência me guiou neste novo caminho. Mesmo com as intempéries do destino você foi atenciosa, inteligente, comprometida e presente. Muito obrigado!!

Ao meu co-orientador Rochel, que além de todas as oportunidades profissionais que me proporcionou, se tornou um grande amigo que se pode contar a qualquer momento! Valeu cambojano!!

Ao Breno, aluno de iniciação científica. Obrigado pela dedicação, atenção e comprometimento com o nosso trabalho!

Aos amigos do laboratório de química da UFMG, Patrícia, Juliana, Miguel, Carla, Evelise e Alex. Obrigado pela receptividade, ajuda, paciência e principalmente pelo bom humor do dia-a-dia.

Aos companheiros da Verti, Fabiano, Euler, Jamerson, Alberto, Fernanda, Ricardo, Vivian e Bituca. Com sabedoria e seriedade, sem nunca tirar o sorriso do rosto, vocês fazem desta empresa uma família.

À Vermiculita e FAPEMIG pela bolsa de desenvolvimento tecnológico, que paralelamente tornou possível todo meu trabalho.

A UFOP pela oportunidade do mestrado.



## Sumário

<b>Capítulo 1 - Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>2</b>
2.1 - Características da vermiculita e suas fontes.....	2_Toc270866818
2.2. Estrutura e composição química da vermiculita.....	4
2.3. Reservas, produção e comercialização.....	6
2.4. Vermiculita Hidrofobizada.....	7
<b>Capítulo 3 - Parte Experimental .....</b>	<b>10</b>
3.1. Reagentes .....	10
3.2. Representação Esquemática do trabalho .....	10
3.3. Impregnações da vermiculita com sais de ferro e/ou molibdênio .....	11
(i) Impregnação com sais de ferro:.....	11
(ii) Impregnação com sais de ferro e molibdênio:.....	11
3.4. Hidrofobização da vermiculita .....	12
(i) Hidrofobização utilizando metano como fonte de carbono:.....	12
(ii) Hidrofobização utilizando etanol como fonte de carbono.....	13
3.5 Testes de absorção/adsorção de óleos .....	14
3.6. Caracterização das amostras.....	15
Microscopia Eletrônica de Varredura.....	15
Área superficial - Método B. E. T. ....	15
Difração de Raios-X.....	15
Termogravimetria.....	16
Espectroscopia Raman .....	16
Espectroscopia Mössbauer .....	16
Análise do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio .....	17
<b>Capítulo 4 - Objetivos .....</b>	<b>18</b>
4.1 Objetivo Geral .....	18
4.2 Objetivos Específicos.....	18
Estudo da deposição de carbono na superfície dos materiais.....	18
Aplicação das Nanoesponjas para a remoção de contaminantes oleosos.....	18
<b>Capítulo 5 - Hidrofobização Utilizando Metano.....</b>	<b>19</b>
5.1 Preparação dos compósitos VE/ filamentos de carbono por CVD.....	19
5.2. Caracterização das Amostras .....	20
5.3. Estudos de Remoção de Óleo.....	24

5.4. Conclusões .....	26
<b>Capítulo 6 - Hidrofobização utilizando etanol .....</b>	<b>27</b>
6.1. Preparação dos compósitos VE/carbono por CVD .....	27
6.2. Efeito da Temperatura de CVD .....	28
Espectroscopia Mössbauer .....	28
Difração de Raios X .....	32
Análise Elementar de Carbono .....	33
Espectroscopia Raman .....	33
Estudos de absorção/adsorção de óleo .....	34
6.3. Combinação de Fe com Molibdênio .....	35
Espectroscopia Raman .....	35
Análise Elementar de Carbono .....	36
Difração de Raios X .....	37
Estudos de absorção/adsorção de óleo .....	38
6.4. Efeito da Temperatura nas Amostras Contendo FeMo .....	39
Espectroscopia Raman .....	39
Análise Elementar de Carbono .....	40
Difração de Raios X .....	41
Espectroscopia Mössbauer .....	42
Medidas de Área Superficial (Método B.E.T.) .....	47
Estudo de absorção/adsorção de óleo .....	47
6.5. Conclusões .....	49
<b>Capítulo 7 - Conclusão e Recomendações .....</b>	<b>50</b>
<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>52</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Vermiculita esfoliada após o aquecimento a altas temperaturas.....	2
<b>Figura 2.2:</b> Imagens de: (a) amostra de vermiculita <i>in natura</i> ; (b) amostra de vermiculita esfoliada .....	3
<b>Figura 2.3:</b> Representação da estrutura da vermiculita. Imagem adaptada do sítio da Web: Webmineral [12].....	4
<b>Figura 2.4:</b> Localização do cátion magnésio e das camadas de água, na região entre camadas da vermiculita. ....	5
<b>Figura 2.5:</b> Emprego da vermiculita hidrofobizada (VEH) na remediação de acidentes ambientais. ....	9
<b>Figura 3.1:</b> Representação esquemática das etapas do trabalho.....	10
<b>Figura 3.2:</b> Conjunto para síntese CVD – (Chemistry Vapor Deposition) utilizando CH <sub>4</sub> como fonte de carbono.....	13
<b>Figura 3.3:</b> Conjunto para síntese CVD – (Chemistry Vapor Deposition) utilizando Etanol como fonte de carbono. ....	14
<b>Figura 5.1:</b> Imagens de MEV da VE antes da hidrofobização (a) e depois do CVD com CH <sub>4</sub> a 900°C por 1h para Fe <sub>1</sub> (H) (b-c), Fe <sub>2</sub> Mo <sub>0,30</sub> (M) (d-g) e Fe <sub>2</sub> (M) (h-i) .....	21
<b>Figura 5.2:</b> Espectros Raman do compósito EV / material nanoestruturado de carbono .....	22
<b>Figura 5.3:</b> Curvas TG para os compósitos VE/ carbono nanoestruturado, em ar .....	23
<b>Figura 5.4:</b> DRX para a VE pura EV, EV/Fe <sub>2</sub> Mo <sub>0,30</sub> (M) após redução e EV/Fe <sub>2</sub> Mo <sub>0,30</sub> (M) após processo CVD .....	24
<b>Figura 5.5:</b> Absorção de água e óleo (óleo de soja, óleo mineral e óleo diesel) pelo compósito hidrofóbico vermiculita/nanoestrutura de carbono.....	25
<b>Figura 6.1:</b> Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente, para as amostras VE 10% após CVD com etanol em diferentes temperaturas .....	29
<b>Figura 6.2:</b> Composição das fases de ferro (%) obtida por Mössbauer a temperatura ambiente, para as amostras VE /Fe10% após CVD com etanol em diferentes temperaturas.....	31
<b>Figura 6.3:</b> Difractogramas das amostras impregnadas com 10% de Fe (p/p) a temperaturas 600-900°C.....	32
<b>Figura 6.4:</b> Gráfico do teor de carbono nos compósitos VE / material nanoestruturado de carbono em amostras produzidas a diferentes temperaturas e VE-P....	33

## Lista de Figuras (Continuação)

<b>Figura 6.5:</b> Espectros Raman dos compósitos VE / material nanoestruturado de carbono depositado em diferentes temperaturas e VE-P .....	34
<b>Figura 6.6:</b> Gráfico da absorção de óleo $g_{\text{Óleo}}/g_{\text{vermiculita}}$ em amostras produzidas em diferentes temperaturas e VE-P_.....	35
<b>Figura 6.7:</b> Espectros Raman dos compósitos VE / material nanoestruturado de carbono depositado com a adição de ferro, ferro/molibdênio e VE-P_.....	36
<b>Figura 6.8:</b> Gráfico do teor de carbono nos compósitos VE / material nanoestruturado de carbono em amostras produzidas com 10% de Fe, 10% de Fe e 5% de Mo e VE-P_ .....	37
<b>Figura 6.9:</b> Difratomogramas das amostras de vermiculita antes da CVD (VE-P), $Fe_{10\%}/VE$ e $Fe_{10\%}Mo_{5\%}/VE$ após CVD (900°C) .....	38
<b>Figura 6.10:</b> Gráfico da absorção de óleo $g_{\text{Óleo}}/g_{\text{vermiculita}}$ em amostras produzidas com adição de ferro, adição de ferro e molibdênio e VE-P_ .....	39
<b>Figura 6.11:</b> Espectros Raman dos compósitos VE / material nanoestruturado de carbono com adição de Fe e Molibdênio em diferentes temperaturas_ .....	40
<b>Figura 6.12:</b> Teor de carbono nos compósitos VE / material nanoestruturado de carbono em amostras produzidas com 10% de Fe e 5% de Mo em diferentes temperaturas e VE.....	41
<b>Figura 6.13:</b> Difrátograma das amostras impregnadas com 10% de Fe e 5% de Mo em temperaturas de 600-900°C_ .....	42
<b>Figura 6.14:</b> Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente, para as amostras VE / $Fe_{10\%}Mo_{5\%}$ após CVD com etanol em diferentes temperaturas ....	43
<b>Figura 6.15:</b> Composição das fases de ferro (%) obtida por Mössbauer a temperatura ambiente, para as amostras VE / $Fe_{10\%}Mo_{5\%}$ após CVD com etanol em diferentes temperaturas_.....	45
<b>Figura 6.16:</b> Imagens de MEV das amostras $Fe_{10\%}Mo_{5\%}/VE$ : (a) antes da hidrofobização, e após CVD com etanol a (b) 600°C, (c) 700°C, (d-e) 800°C (f) 900°C .....	46
<b>Figura 6.17.</b> Gráfico da absorção de óleo $g_{\text{Óleo}}/g_{\text{vermiculita}}$ em amostras produzidas com adição de ferro e molibdênio, em diferentes temperaturas e VE-P.....	48

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Produção mundial e reservas de vermiculita .....	6
<b>Tabela 5.1:</b> Condições usadas para preparar os diferentes precursores com vermiculita para a síntese CVD_.....	19
<b>Tabela 6.1:</b> Condições usadas para preparar os diferentes compósitos VE/carbono_....	27
<b>Tabela 6.2:</b> Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a temperatura ambiente, para as amostras VE 10% após CVD com etanol em diferentes temperatura.....	29
<b>Tabela 6.3:</b> Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a temperatura ambiente, para as amostras VE Fe10%Mo5% após CVD com etanol em diferentes temperaturas_.....	44

## Abreviaturas e Símbolos

<b>BET</b>	Brunauer Emmett e Teller
<b>ca</b>	cerca de
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional de Meio Ambiente
<b>COPASA</b>	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
<b>CNT</b>	Carbon Nanotubes
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>VE</b>	Vermiculita Esfoliada
<b>VEH</b>	Vermiculita Esfoliada Hidrofobizada
<b>VE-P</b>	Vermiculita Esfoliada Pura

## Resumo

Neste trabalho, compósitos flutuantes altamente hidrofóbicos com base na vermiculita foram preparados e caracterizados por DRX, MEV, TG e espectroscopia Raman.

Na primeira parte da obra, o material foi hidrofobizado por Chemical Vapor Deposition – CVD, utilizando  $\text{CH}_4$  para crescer uma camada de carbono na superfície da vermiculita. Este material carbonáceo é baseado principalmente em fibras e nanotubos de carbono e permite uma melhor interação com contaminantes orgânicos. Este compósito pode ser usado para absorver óleos e outros contaminantes orgânicos derramados na água, atingindo a capacidade de ca.  $3\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{compósito}}$ .

Na segunda parte do trabalho, foi utilizado o etanol como fonte de carbono no processo de CVD para modificar a superfície da vermiculita esfoliada (EV). Além disso, utilizando FeMo como catalisador foram estudadas diferentes temperaturas do processo CVD. SEM, Raman, DRX, Mössbauer, BET e análises elementares de carbono sugerem que o catalisador FeMo promoveu o crescimento de ca. 2-3% em peso de carbono em diferentes formas, por exemplo, nanofilamentos e grafite sobre a superfície EV.

A presença desta pequena quantidade de carbono produziu um forte aumento na absorção de diferentes óleos, soja, óleo diesel e de motores. Estes resultados foram discutidos em termos de hidrofobização da superfície da EV, pelas estruturas de carbono e pelo aumento da área superficial.

Palavras-chave: vermiculita, nanotubos, hidrofóbica, derramamento de óleo.

## Abstract

In this work a novel floatable composite highly hydrophobic based on vermiculite-nanostructured carbon composites have been prepared and characterized by XRD, SEM, TG and Raman spectroscopy.

In the first part of the work, the hydrophobic material was prepared by Chemical Vapour Deposition (CVD) using  $\text{CH}_4$  to grow a carbon layer on the surface of exfoliated vermiculite. This carbonaceous material is based mainly on fibers and carbon nanotubes and allows better interactions with organic contaminants. This composite can be used to adsorb spilled oils and other organic contaminants in water reaching the capacity of ca.  $3\text{g}_{\text{oil}}/\text{g}_{\text{composite}}$ .

In the second part of the work, it was used ethanol as carbon source in the CVD process to modify the surface of exfoliated vermiculite (EV). Also, FeMo was used as catalyst and the CVD process was studied at different temperatures. SEM, Raman, XRD, Mössbauer, BET and carbon elemental analyses suggested that the FeMo catalyst promoted the growth of ca. 2-3 wt% of carbon in different forms, e.g. nanofilaments and graphite on the EV surface. The presence of this small amount of carbon produced a strong increase on the absorption of different oils, i.e. soybean, diesel and engine. These results were discussed in terms of a hydrophobization of the EV surface by the carbon structures and an increase on the surface area.

Key-words: vermiculite, nanotubes, hydrophobic, oil spilling.



## Capítulo 1 - Introdução

A contaminação dos recursos hídricos por compostos orgânicos tem sido fonte constante de preocupação e debate em vários países. As chamadas “marés negras” resultam em verdadeiras catástrofes ambientais com incalculáveis danos ao meio ambiente e a todos os seres e alguns desses danos podem ser irreparáveis. Sendo assim, cada vez mais, vê-se necessária a busca por novas tecnologias de descontaminação da água por compostos orgânicos de maneira rápida, eficiente e a um baixo custo.

Existem no Brasil diversos órgãos como CONAMA E COPASA que disponibilizam diretrizes e normas nas quais são estabelecidos limites para lançamentos de efluentes contaminados com material oleoso.

Hoje em dia, temos várias técnicas comerciais para descontaminação de água por compostos orgânicos. Atendo-se somente ao derramamento de petróleo no mar podemos citar as mais importantes: Barreiras de contenção, dispersantes químicos, queima *in-situ* e remoção mecânica [1].

Para outros tipos de contaminação, a precipitação química, troca iônica e degradação biológica, são métodos utilizados para ajustar as propriedades do efluente para seu lançamento de acordo com as políticas ambientais. Porém, produtos de ação adsorventes, mais econômicos e de maior eficiência, vem sendo utilizados para substituir essas técnicas tradicionais.

Estes materiais adsorventes são sólidos porosos, essencialmente naturais, que possuem afinidade específica para determinado composto e são desenvolvidos para uso industrial, na recuperação de solventes, em fracionamento de misturas de gases, bem como em outras aplicações. Dentre estes materiais comerciais se encontram uma variedade de argilas, madeiras, carvão ativado, géis, aluminas e silicatos.

O desenvolvimento de materiais adsorventes que sejam disponíveis, de baixo custo ou mesmo rejeitos, em materiais de maior valor agregado para aplicações tecnológicas e ambientais tem despertado grande interesse e incentivo na pesquisa acadêmica nos últimos anos. Dentro deste contexto, as argilas (p. ex. argilas vermiculita) apresentam grande relevância para o Brasil que é o segundo maior produtor de argila vermiculita.

## Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

### 2.1 - Características da vermiculita e suas fontes

O nome vermiculita vem do latim *vermicularis*, devido ao fato de que, quando submetido a altas temperaturas, este material perde água, intumesce e toma a forma de um verme [2], como é mostrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** Vermiculita esfoliada após o aquecimento a altas temperaturas.

A vermiculita é um argilomineral pertencente à classe dos silicatos e família dos filossilicatos. De La Calle *et al.*[3] e Grim [4] colocam a vermiculita em um grupo independente, dentro dos Filossilicatos Sendo estes autores, os filossilicatos estão divididos em: caulinitas, esmectitas, serpentinas, micas, talco, clorita, paligorskita, sepiolita e vermiculitas.

O termo vermiculita é utilizado comercialmente para se referir a um grupo de minerais micáceos constituídos por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos, tendo grande variância em sua composição [4]. Sua célula unitária pode ser representada, de forma geral, pela fórmula  $(Mg,Fe)_3[(Si,Al)_4O_{10}][(OH)_2 \cdot 4H_2O]$ .

Após aquecimento brusco em temperaturas acima de 700°C, as moléculas de água evaporam-se abruptamente das lamelas da vermiculita, separando-as em camadas, produzindo uma estrutura porosa altamente desenvolvida. Como podemos ver na Figura

2.2, o volume da argila é aumentada de 3 a 20 vezes e sua densidade diminui fortemente para ca.  $0,05-0,30 \text{ g cm}^{-3}$  [3,5].



**Figura 2.2.** Imagens de: (a) amostra de vermiculita *in natura*; (b) amostra de vermiculita esfoliada.

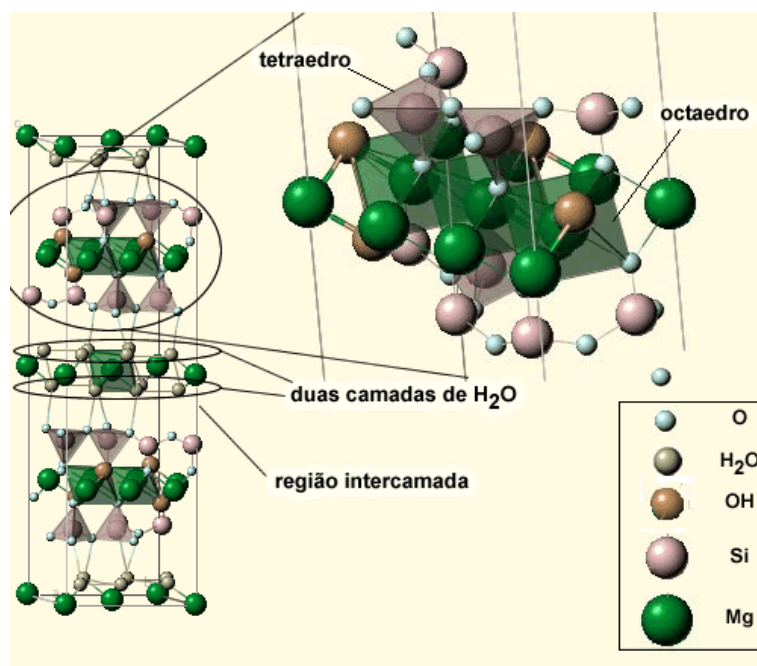
O processo de aquecimento para a esfoliação pode ser descrito da seguinte maneira: (1) a água de hidratação do mineral até  $150^{\circ}\text{C}$  não causa esfoliação, podendo ser reabsorvida a partir da umidade do ambiente, sem alterar suas propriedades; (2) a água intercamada é removida até  $260^{\circ}\text{C}$  e é responsável pela esfoliação da vermiculita; (3) a partir de  $700^{\circ}\text{C}$ , a água proveniente de grupos hidroxilas é removida de forma irreversível [6].

Esta vermiculita esfoliada flutua na superfície da água [4] e tem sido investigada para remover óleo derramado em superfície de águas, devido à forte ação capilar da estrutura de poros [7-8]. No entanto, uma forte desvantagem da vermiculita é a elevada absorção de água e baixa absorção dos contaminantes orgânicos, devido à forte hidrofílicidade da superfície da argila. Vários trabalhos e patentes reportam diferentes processos para hidrofobizar a superfície da vermiculita usando, por exemplo, siloxano [9] e revestimento de polímeros [3]. Entretanto, todos estes processos são relativamente complexos e ainda apresentam uma capacidade de remoção de óleo relativamente baixa.

## 2.2. Estrutura e composição química da vermiculita

Em 1934, Gruner [10] Kazantzev [5] de forma independente e paralela, iniciaram os estudos de caracterização e compreensão da estrutura da vermiculita, definindo-a como um mineral distinto, ou seja, um grupo único. Gruner mostrou que a estrutura do mineral consistia de camadas de silicato, semelhantes as da mica e do talco, com uma dupla camada de moléculas de água entre elas [10]. Em 1938, Hendricks *et al.* [7] confirmaram os dados de Gruner e criaram uma teoria para explicar a configuração da intercâmara de água [7]. Já Kazantev [5] mostrou que a célula unitária possuía potássio parcialmente trocado por  $H^+$  e ferro parcialmente por magnésio [5].

$SiO_4$  na forma de tetraedros formam as lamelas, planos ou camadas contínuas, que se ordenam em forma hexagonal, condensadas com camadas de  $Al(OH)_3$  ou  $Mg(OH)_2$  na forma de octaedros (Figura 2.3), originando os filossilicatos, dentre eles a vermiculita [9].



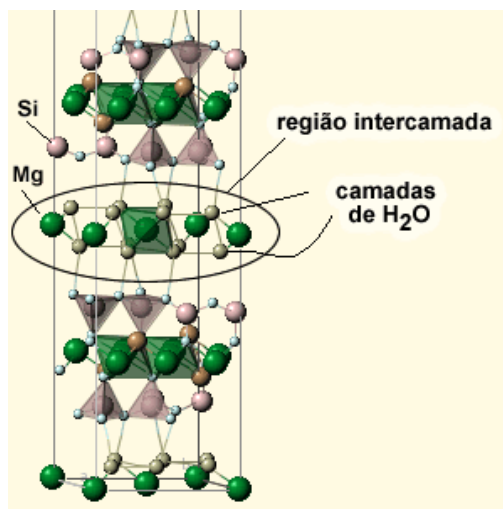
**Figura 2.3** Representação da estrutura da vermiculita. Imagem adaptada do sítio da Web: Webmineral [12].

Os elementos de coordenação 4 (Si e Al) formam tetraedros com o oxigênio, que uma vez reunidos formam as camadas tetraédricas. Nestas camadas, os tetraedros estão

ligados entre si, pelos átomos de oxigênio da base, formando anéis hexagonais. Somente cátions pequenos (Si, Al e o  $\text{Fe}^{3+}$  algumas vezes) podem assumir a configuração tetraédrica [2,11].

Os elementos com número de coordenação 6 (Al, Mg e Fe) formam com a hidroxila, octaedros que reunidos, dão origem as camadas octaédricas, que podem ter cátions de maior raio [11].

As vermiculitas são constituídas por duas camadas tetraédricas e uma octaédrica (intermediária), que são unidas pela interação do átomo de oxigênio (da camada tetraédrica) com a hidroxila (da camada octaédrica), sendo considerada parte dos filossilicatos 2:1. Na estrutura da vermiculita, o magnésio octaédrico pode estar substituído parcialmente por  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , enquanto que nas posições tetraédricas, a relação Al/Si varia de 1:7 a 1:2. Camadas de água e/ou de moléculas polares podem estar na região intercamada [2,11], como é mostrado na Figura 2.4.



**Figura 2.4** Localização do cátion magnésio e das camadas de água, na região entre camadas da vermiculita. Imagem adaptada do sítio da Web: Webmineral [Erro! Indicador não definido.].

As moléculas de água e os cátions presentes na intercamada ocupam sítios definidos, entre as camadas na vermiculita [11]. As moléculas de água se arranjam em coordenação octaédrica com o cátion magnésio. Este cátion se coloca entre as camadas de água, que está entre as camadas do silicato, em posição verticalmente abaixo e acima do alumínio ou silício das camadas tetraédricas adjacentes (Figura 1.4). Há também a

possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio da água e o oxigênio da camada tetraédrica [11].

### 2.3. Reservas, produção e comercialização

As principais reservas mundiais conhecidas estão estimadas em mais de 200 milhões de toneladas, sendo que 90% estão situadas nos Estados Unidos da América e África do Sul. No Brasil, as reservas se concentram nos Estados de Goiás, Paraíba, Bahia, Piauí e São Paulo. Em 2006, a produção mundial foi estimada em 514 mil toneladas, fornecida principalmente pela África do Sul, China e Estados Unidos [11].

Em 2007, a produção mundial foi superior a 500 mil toneladas, desse montante, o Brasil representou 19 mil toneladas, confirmando o quinto lugar em produção do mineral não esfoliado. A Tabela 3.2 mostra um panorama das reservas e produções mundiais, nos últimos dois anos [12].

**Tabela 2.1** Produção mundial e reservas de vermiculita [12].

Países	Reservas		Produção		
			2006		2007
	x 10 <sup>3</sup> t	%	x 10 <sup>3</sup> t	x 10 <sup>3</sup> t	%
Brasil	23.000	11,3	19,9	19	3,7
África do Sul	80.000	39,4	198	200	38,9
EUA	100.000	49,3	110	110	21,4
China	...	...	100	100	19,5
Zimbábue	...	...	25	25	4,9
Rússia	...	...	30	13	2,5
Outros países	...	...	42	47	9,1
Total	203.000	100	514	514	100

A produção de vermiculita no Brasil é praticamente voltada para o mercado interno, que absorve cerca de 76% do total produzido. A tonelada de vermiculita, no ano de 2007, foi comercializada por US\$ 163,82 a vermiculita não expandida e US\$ 1.979,31 a vermiculita expandida [12].

Este mineral é um material lamelar muito interessante com um enorme potencial para aplicações industriais e ambientais [4,10]. A vermiculita pode ser empregada em diferentes aplicações, tais como isolante térmico e acústico, material de proteção para produtos frágeis; agregado para concreto ultraleve; flocos para retenção de água, aplicados na agricultura; como corretivo e condicionador de solos; misturado para argamassa e como agente para remoção de óleos e contaminantes orgânicos em casos de derramamentos.

#### **2.4. Vermiculita Hidrofobizada**

A vermiculita esfoliada por flutuar na superfície da água [6] tem sido investigada para remover óleo derramado em superfície de águas, devido à forte ação capilar da estrutura de poros [14-18]. A vermiculita esfoliada possui capacidade de absorção de substâncias apolares inferior a materiais já utilizados para esse fim, como polímeros, carvão ativado e etc. Uma forte desvantagem da vermiculita é a elevada absorção de água e baixa absorção dos contaminantes orgânicos hidrofóbicos, devido à forte hidroflicidade da superfície da argila. Já a vermiculita esfoliada e hidrofobizada (superfície recoberta com material de origem carbonáceo nanoestruturado), possui capacidade de absorção de material oleoso superior ao argilomineral sem tratamento [2].

Vários trabalhos e patentes reportam diferentes processos para hidrofobizar a superfície da vermiculita usando, por exemplo, siloxano [19] e revestimento de polímeros [15]. Entretanto, todos estes processos são relativamente complexos e ainda apresentam uma capacidade de remoção de óleo relativamente baixa.

Neste trabalho, foi utilizada a superfície lamelar da argila vermiculita para crescer CNT e nanofibras via síntese CVD (chemical vapor deposition), utilizando CH<sub>4</sub> e etanol como fonte de carbono.

O processo CVD para a produção catalítica de nanotubos de carbono (CNT) tem sido extensivamente investigado nos últimos anos [20, 21], utilizando uma grande

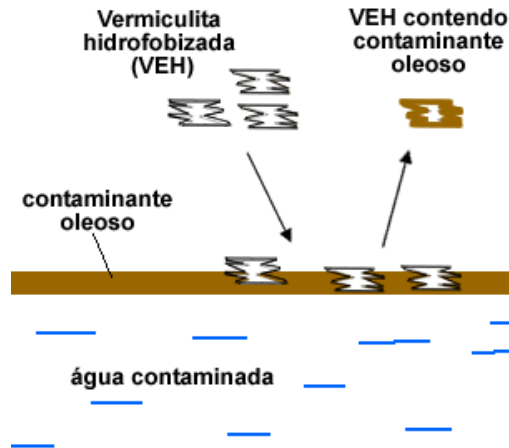
variedade de catalisadores, e.g. Fe/Mo, Ni, Co, e diferentes fontes de carbono, e.g. CH<sub>4</sub>, hidrocarbonetos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>, CO e etanol. Devido à sua relativa simplicidade, baixo custo e alto rendimento, bem como a possibilidade de controlar vários aspectos na síntese de CNT, o processo CVD tem provado ser muito promissor para produção de nanotubos de carbono em grande escala. Diferentes óxidos, assim como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, tem sido usados como suporte para o crescimento de CNT [22,23]. Superfícies bem definidas, tais como “wafers” de silício, foram também utilizadas para o crescimento altamente organizado e alinhado de CNT conhecidos como “tapetes” [24,25].

A natureza hidrofóbica de materiais a base de carbono, como as nanofibras e nanotubos de carbono, atribui a estes materiais propriedades muito promissoras para a remediação ambiental em acidentes de derramamento de contaminantes oleosos [26]. Neste projeto, o processo de hidrofobização será realizado através da deposição de nanofilamentos e nanotubos de carbono na superfície da matriz inorgânica, rica em ferro, que pode atuar como catalisador no processo [27].

Neste trabalho, foi utilizado o processo CVD para produzir um emaranhado complexo de carbono, especialmente na forma de nanotubos e nanofibras na superfície da vermiculita. Esta nanoestrutura de carbono produz um material altamente hidrofóbico com um efeito “esponja” conferindo ao material uma alta capacidade de remoção de óleo. Esta é uma das primeiras aplicações ambientais de nanotubos de carbono.

A vermiculita hidrofobizada, pode ser utilizada para remediação de acidentes ambientais, ou até mesmo pequenos derramamentos de óleos e contaminantes oleosos em cursos d’água ou no mar. O processo de absorção/adsorção é mostrado na figura 1.5.





**Figura 2.5.** Emprego da vermiculita hidrofobizada (VEH) na remediação de acidentes ambientais.

Como fonte de carbono para a CVD, foi utilizado na primeira etapa do trabalho metano ( $\text{CH}_4$ ), na segunda parte do experimento utilizou-se o etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) A utilização do etanol com fonte de carbono, contextualiza o esforço mundial em desenvolver tecnologias ecologicamente corretas, visto que o etanol é um biocombustível extraído da cana-de-açúcar.

## Capítulo 3 - Parte Experimental

### 3.1. Reagentes

O  $\text{Mo}(\text{acac})_2\text{O}_2$  (VETEC),  $\text{Fe}(\text{Cl})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (VETEC), metanol (SYNTH) e o metano foram utilizados sem nenhum tratamento. A vermiculita foi doada pela Empresa Vermiculita, já na forma esfoliada e não recebeu nenhum tratamento prévio antes de ser utilizada.

### 3.2. Representação Esquemática do trabalho

A figura 3.1 mostra um diagrama de todas as etapas e condições de trabalho realizadas desde a escolha da matriz, até os tipos de óleos selecionados para os testes de aplicação.

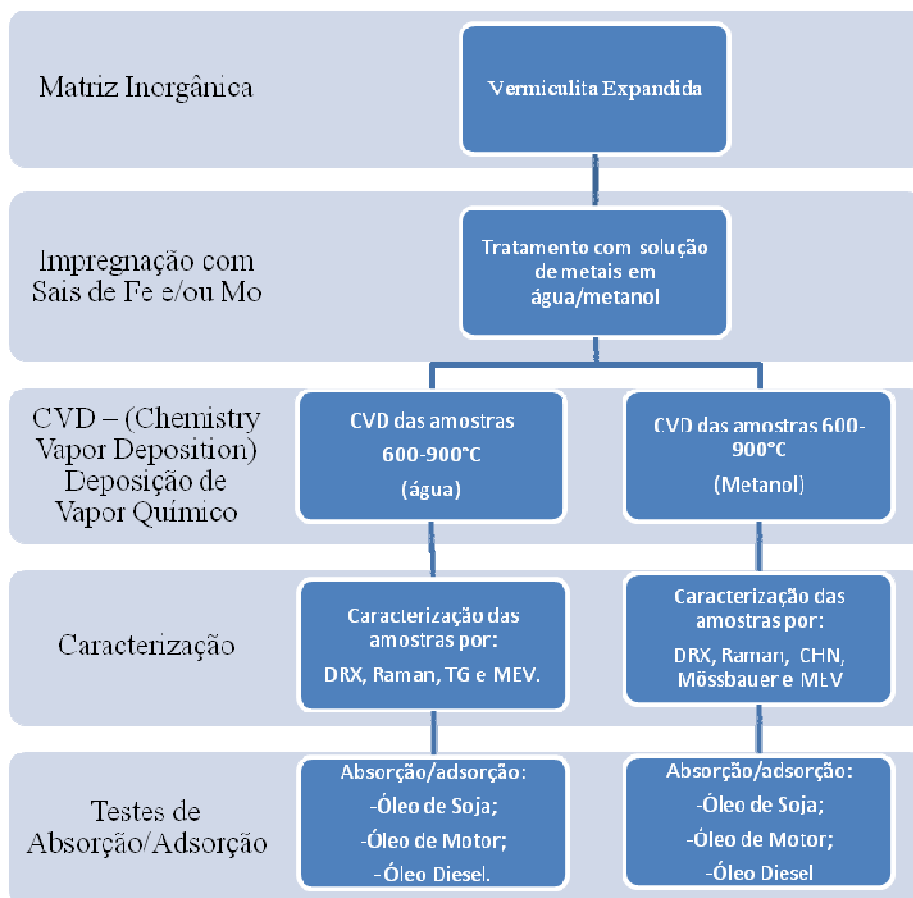


Figura 3.1 Representação esquemática das etapas do trabalho.

### **3.3. Impregnações da vermiculita com sais de ferro e/ou molibdênio**

#### **(i) Impregnação com sais de ferro:**

Para impregnar as amostras de vermiculita com sal de ferro, as seguintes etapas foram seguidas:

- Uma amostra de 10g de vermiculita esfoliada foi pesada e reservada.
- Um béquer de 600mL foi colocado sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética, a ele foi adicionado 200mL de metanol/água e aquecido a 70°C.
- Uma amostra de  $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  teve seu peso calculado seguindo a proporção de 10% de ferro metálico em relação a massa da amostra vermiculita.
- A amostra de  $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  previamente calculada foi adicionada ao béquer com metanol e com a ajuda de um agitador magnético a amostra foi solubilizada.
- Após dissolução total da amostra, a amostra de vermiculita previamente pesada foi adicionada ao béquer com a solução de  $\text{Fe}(\text{Cl})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em metanol.
- A solução com a vermiculita foi deixada sobre aquecimento até a secura.
- Após a secura, a amostra foi levada a estufa a 70°C por 60 min para a retirada de qualquer resíduo do solvente.

#### **(ii) Impregnação com sais de ferro e molibdênio:**

Para impregnar as amostras de vermiculita com sais de ferro e molibdênio as seguintes etapas foram seguidas:

- Uma amostra de 10g de vermiculita esfoliada foi pesada e reservada.
- Um béquer de 600mL foi colocado sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética, a ele foi adicionado 200mL de metanol e aquecido a 70°C.
- Uma amostra de  $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  teve seu peso calculado seguindo a proporção de 10% de ferro metálico em relação a massa da amostra vermiculita.
- Após calculada, a amostra de  $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi pesada e reservada.
- Uma amostra de  $\text{Mo}(\text{acac})_2\text{O}_2$  teve seu peso calculado seguindo a proporção de 15% de molibdênio metálico em relação a massa do ferro metálico anteriormente calculado.
- Após calculada a amostra de  $\text{Mo}(\text{acac})_2\text{O}_2$  foi pesada e reservada.
- A amostra de  $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  previamente pesada foi adicionada ao béquer com metanol e com a ajuda de um agitador magnético a amostra foi solubilizada.

- Após dissolução total da amostra, a amostra de  $\text{Mo}(\text{acac})_2\text{O}_2$  previamente pesada foi adicionada ao béquer com a solução de  $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em metanol.
- Com a ajuda de um agitador magnético a amostra de  $\text{Mo}(\text{acac})_2\text{O}_2$  foi totalmente solubilizada.
- Após a dissolução completa dos sais de ferro e molibdênio, a amostra de vermiculita previamente pesada foi adicionada ao béquer.
- Sempre sob agitação magnética o conjunto foi deixado sob aquecimento a  $70^\circ\text{C}$  até a secura do metanol.
- Após a secura do metanol, a amostra foi levada a estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 60 min. para assegurar a retirada completa do metanol.

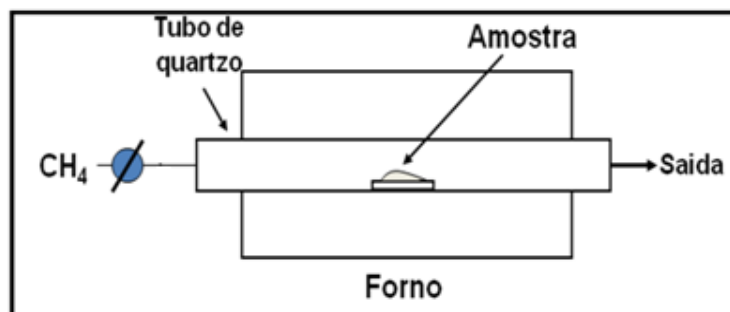
### **3.4. Hidrofobização da vermiculita**

#### **(i) Hidrofobização utilizando metano como fonte de carbono:**

Para produzir amostras hidrofobizadas de vermiculita, tendo metano como fonte de carbono, utilizou-se um sistema para síntese CVD - (Chemical Vapour Deposition). Seguindo as seguintes etapas:

- As amostras produzidas pelas impregnações no item 3.3, foram acondicionadas, uma de cada vez, em um tubo de quartzo de 40 mm, de maneira que a amostra se posicionasse mais concentrada no centro do tubo.
- O tubo foi colocado dentro de um forno “Lindberg Blue M” como é mostrado na figura 3.2.
- Um cilindro de gás metano foi conectado a uma tubulação de cobre de diâmetro 1/8. O gás metano, saía do cilindro pela tubulação de cobre e passava por um controlador de fluxo, que limitava o fluxo de gás em 80mL/min. A tubulação de cobre que saía do controlador de fluxo, foi conectada a uma mangueira de silicone de 1/4. A mangueira de silicone foi conectada a entrada do tubo de quartzo, onde estava acondicionada a amostra.
- A outra extremidade do tubo de quartzo foi conectada a outro pedaço de mangueira de silicone e a extremidade da mangueira foi imersa em um béquer com água para retenção de possíveis resíduos gasosos.
- As amostras foram aquecidas até temperaturas que variaram de  $400\text{-}900^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

- Quando a temperatura escolhida foi atingida, o fluxo de metano foi acionado e a amostra permaneceu em tal temperatura por 60 min.
- Após 60 min as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e acondicionadas em potes plásticos de 50g.



**Figura 3.2** Conjunto para síntese CVD – (Chemical Vapour Deposition) utilizando CH<sub>4</sub> como fonte de carbono.

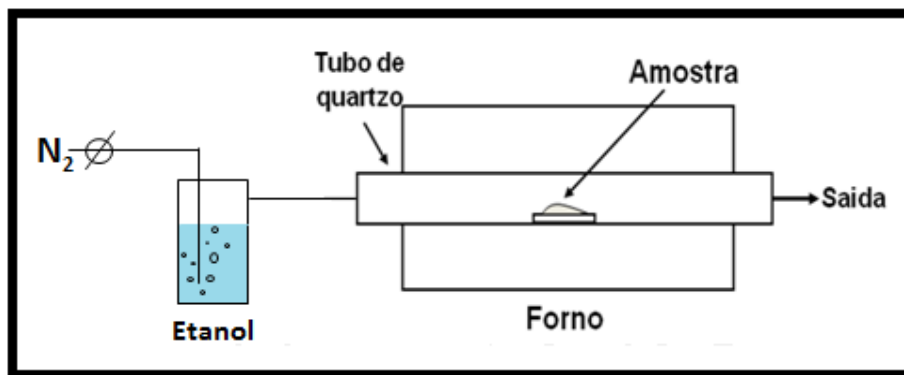
### **(ii) Hidrofobização utilizando etanol como fonte de carbono**

Para produzir amostras hidrofobizadas de vermiculita, tendo etanol como fonte de carbono, utilizou-se um sistema para síntese CVD - (Chemical Vapour Deposition). Seguindo as seguintes etapas:

- As amostras produzidas pelas impregnações no item 3.3, foram acondicionadas, uma de cada vez, em um tubo de quartzo de 40 mm, de maneira que a amostra se posicionasse mais concentrada no centro do tubo.
- O tubo foi colocado dentro de um forno “Lindberg Blue M” como é mostrado na figura 3.3.
- Um cilindro de gás nitrogênio foi conectado a uma tubulação de cobre de diâmetro 1/8. O gás nitrogênio, saía do cilindro pela tubulação de cobre e passava por um controlador de fluxo, que limitava o fluxo de gás em 80mL/min. A tubulação de cobre que saía do controlador de fluxo, foi conectada a uma mangueira de silicone de 1/4. A mangueira de silicone foi conectada a entrada de um borbulhador contendo etanol líquido. Um pedaço de mangueira de silicone de 1/4 conectava a saída do borbulhador a um tubo de nylon

de 1/8. O tubo de nylon era conectado a mais um pedaço de mangueira de silicone 1/4, e esta era ligada diretamente a entrada do tubo de quartzo, onde estava acondicionada a amostra.

- A outra extremidade do tubo de quartzo foi conectada a outro pedaço de mangueira de silicone e a extremidade da mangueira foi imersa em um béquer com água para retenção de possíveis resíduos gasosos. A figura 2.3 fornece uma visão esquemática do conjunto.
- As amostras foram aquecidas até temperaturas que variaram de 400-900°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min.
- Quando a temperatura escolhida foi atingida, o fluxo de nitrogênio foi acionado para o arraste do etanol. A amostra permaneceu na temperatura escolhida por 60 min.
- Após 60 min as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e acondicionadas em potes plásticos de 50g.



**Figura 3.3** Conjunto para síntese CVD – (Chemical Vapour Deposition) utilizando Etanol como fonte de carbono.

### 3.5 Testes de absorção/adsorção de óleos

As amostras foram testadas quanto a absorção/adsorção de óleo de soja, óleo diesel e óleo de motor. Os testes foram feitos em triplicata seguindo as seguintes etapas:

- Com a ajuda de um béquer de 10mL, cadinhos de papel alumínio foram moldados e identificados por números.
- Os cadinhos foram pesados e seus pesos anotados.
- Em cada cadinho foi pesado cerca de 0,1 g de vermiculita, dando preferência a grãos maiores, pela facilidade de manuseio.
- Em um béquer de 250mL foi adicionado cerca de 100mL de óleo de soja/diesel/motor.

- Cada amostra de vermiculita era deixada em contato com óleo por 3min. e em seguida retirada do béquer com ajuda de uma pequena peneira de metal.
- A peneira foi deixada por alguns segundos apoiada na lateral do béquer para escoamento do excesso de óleo, e em seguida a amostra com o óleo absorvido/adsorvido era retornada ao cadinho de origem.
- O conjunto cadinho/amostra/óleo foi pesado, seu foi anotado.
- Do peso cadinho/amostra/óleo diminui-se o peso cadinho/amostra e obteve-se a massa de óleo absorvida/adsorvida por 0,1 g de vermiculita.

É importante salientar a dificuldade relacionada as pesagens, o fato de a amostra estar envolvida em óleo dificultava a remoção das partículas menores de dentro do cadinho. Essa perda de massa é considerada a causa de uma enorme variação dos testes de sorção mostrados nos capítulos adiante.

### **3.6. Caracterização das amostras**

#### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

As imagens tridimensionais da morfologia das amostras de vermiculitas hidrofobizadas e expandidas, obtidas pelo microscópio eletrônico por varredura (MEV), foram efetuadas Departamento de Física da UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais. O aparelho empregado foi um microscópio JEOL-84A, de 0,3 a 30 kV, com 30nm de resolução, detector de elétrons secundários e detector de elétrons retrodispersados. As amostras foram metalizadas com ouro.

#### **Área superficial - Método B. E. T.**

As amostras de vermiculita hidrofobizadas e expandidas, foram analisadas no Departamento de Química da UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais. Utilizou-se o equipamento Quantachrome Autosorb-1, empregando o método B.E.T. (Brunauer Emmett e Teller) que utiliza a equação B.E.T. de adsorção. Para sorção física utilizou-se o gás nitrogênio.

#### **Difração de Raios-X**

As amostras de vermiculita expandida e vermiculita hidrofobizada foram analisadas no laboratório de raios-X do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto.

Para análise utilizou-se um difratômetro de raios-X RIGAKU, modelo GEIGERFLEX D/MAX-B com goniômetro horizontal, tubo de cobre com fonte de radiação e passo de 1,2° por minuto. As amostras foram saturadas com MgCl<sub>2</sub> e analisadas na forma normal, aquecida a 350°C e com adsorção de 21 etilenoglicol, segundo os padrões estabelecidos para análises de raios-X de argilas [29,30].

## **Termogravimetria**

As amostras de vermiculita hidrofobizada e expandida foram submetidas a termogravimetria no Departamento de Química da UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais. Para esta técnica foi utilizado uma termobalança Shimadzu TGA50H, em fluxo de ar e N<sub>2</sub> – 100mL.min<sup>-1</sup>, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

## **Espectroscopia Raman**

As amostras de vermiculita hidrofobizada e expandida foram caracterizados por espectroscopia Raman (Renishaw) no Departamento de Química da UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto. As análises foram efetuadas com excitação de laser com comprimento de onda de 633nm em microscópio com imagem confocal. Os espectros apresentados representam a média de dez espectros tomados de diferentes pontos da amostra para minimizar a dispersão de posição da amostra.

## **Espectroscopia Mössbauer**

As análises Mössbauer foram realizadas no laboratório de espectroscopia Mössbauer do DEQUI/UFOP.

Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Mössbauer convencional (aceleração constante, fonte de <sup>57</sup>Co em matriz de Rh, utilizando α-Fe como padrão). Os espectros foram obtidos para as amostras em pó, usando geometrias de transmissão. No modo transmissão, são detectados os fótons transmitidos através do absorvedor.



## **Análise do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio**

As amostras de vermiculita hidrofobizada e expandida foram testadas quanto ao teor de carbono no Departamento de Química da UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais. Para a análise foi utilizado o aparelho CHNS2400.

## **Capítulo 4 - Objetivos**

### **4.1 Objetivo Geral**

Desenvolver compósitos Nanotubos-nanofibras de carbono/matriz inorgânica para serem utilizados como adsorventes de contaminantes oleosos.

### **4.2 Objetivos Específicos**

#### **Estudo da deposição de carbono na superfície dos materiais**

- (i) Utilização de vermiculita expandida na síntese CVD de nanotubos e nanofibras de carbono. Será investigada também a adição de Fe e Fe/Mo, que deve favorecer a formação de nanotubos de paredes simples.
- (ii) Otimizar as condições CVD para favorecer a formação de nanotubos e nanofilamentos e minimizar a formação de outras formas de carbono (grafite e amorfo).
- (iii) Estudar como fontes de carbono no processo CVD: CH<sub>4</sub> (gás natural, fonte abundante de carbono) e etanol (fonte renovável de carbono).

#### **Aplicação das Nanoesponjas para a remoção de contaminantes oleosos**

- (i) Realização dos testes de adsorção de diferentes contaminantes oleosos;
- (ii) Otimização da capacidade de remoção de óleo para os diferentes materiais.

## Capítulo 5 - Hidrofobização Utilizando Metano

### 5.1 Preparação dos compósitos VE/ filamentos de carbono por CVD

Os compósitos vermiculita/carbono nanoestruturado foram preparados por impregnação de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  e/ou  $\text{Mo}(\text{acac})_2\text{O}_2$  em diferentes concentrações na superfície da vermiculita a partir de soluções em metanol ou água. A Tabela 4.1 mostra os precursores preparados com diferentes conteúdos de Fe-Mo/VE e os solventes utilizados na impregnação.

**Tabela 5.1.** Condições usadas para preparar os diferentes precursores com vermiculita para a síntese CVD.

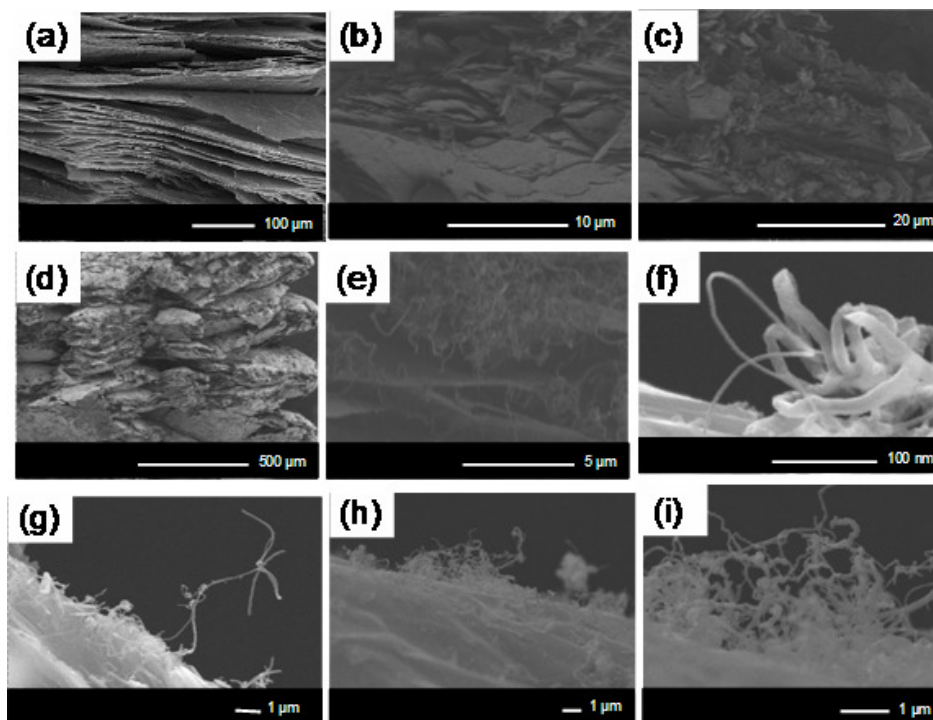
<b>Amostra</b>	<b>Fe/ % p/p</b>	<b>Mo/ % p/p</b>	<b>Solvente</b>	<b>Área superficial BET /m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>
<b>EV</b>	--	--	--	5
<b>Fe<sub>1</sub>(H)</b>	1	--	H <sub>2</sub> O	3
<b>Fe<sub>2</sub>(H)</b>	2	--	H <sub>2</sub> O	3
<b>Fe<sub>3</sub>(H)</b>	3	--	H <sub>2</sub> O	2
<b>Fe<sub>1</sub>(M)</b>	1	--	MeOH	7
<b>Fe<sub>2</sub>(M)</b>	2	--	MeOH	9
<b>Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0.15</sub>(M)</b>	1	0,15	MeOH	15
<b>Fe<sub>2</sub>Mo<sub>0.30</sub>(M)</b>	2	0,3	MeOH	18

Os precursores foram pré-reduzidos sob fluxo de H<sub>2</sub>/Ar a 900°C por 1h e imediatamente submetidos ao CVD com uma mistura de CH<sub>4</sub>/Ar a 900°C também por 1h. Os materiais obtidos foram caracterizados por MEV, TG, espectroscopia Raman e DRX.

Após o CVD todas as amostras foram completamente recobertas por uma camada preta devido à deposição de carbono. No entanto, as amostras preparadas usando água como solvente na etapa de impregnação ficaram muito quebradiças e frágeis, com quase um total colapso da estrutura lamelar da vermiculita. Como resultado deste colapso as amostras preparadas com água, Fe (H), apresentaram uma diminuição na área superficial BET (Tabela 5.1). Por outro lado, as amostras preparadas com metanol apresentaram sua estrutura lamelar e porosa intacta e resistente além de um significativo aumento na área superficial. O aumento da área superficial observado principalmente nas amostras  $Fe_1Mo_{0.15}(M)$  e  $Fe_2Mo_{0.30}(M)$  deve-se ao crescimento de carbono nanoestruturado na superfície do mineral.

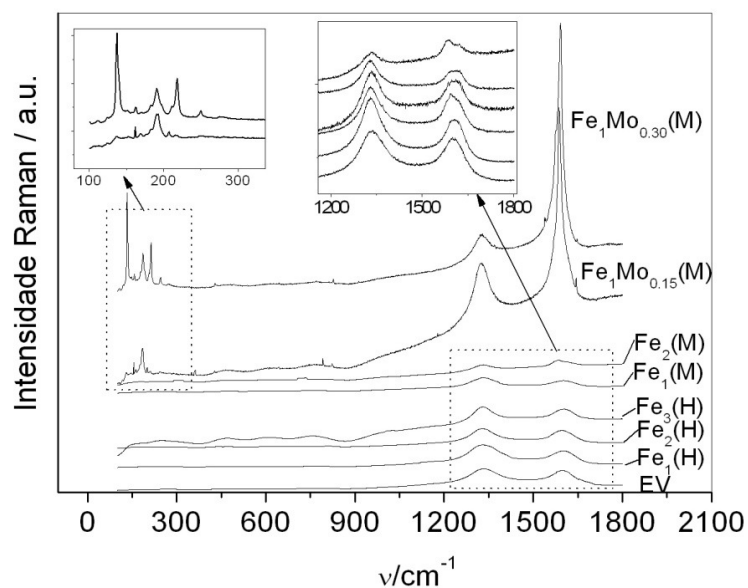
## **5.2. Caracterização das Amostras**

A Figura 5.1a mostra a microscopia eletrônica de varredura da vermiculita antes do CVD com a superfície lamelar regular e plana e com uma estrutura porosa do tipo fenda. Depois do CVD, a amostra  $Fe_1$  (H) parece muito frágil e pode ser observada a ausência de filamentos ou material depositado (Figuras 3b-c). Por outro lado, imagens MEV para a  $Fe_2$  (M) e  $Fe_2Mo_{0.30}$  (M) (Figura 4.1d-i), sugerem que a VE muda completamente a textura. Uma nova ampliação da imagem MEV mostrou claramente uma superfície completamente coberta com filamentos de carbono com diâmetro nanométrico e vários micrômetros de comprimento (Figura 4.1e-i).



**Figura 5.1.** Imagens de MEV da VE antes da hidrofobização (a) e depois do CVD com  $\text{CH}_4$  a  $900^\circ\text{C}$  por 1h para  $\text{Fe}_1$  (H) (b-c),  $\text{Fe}_2\text{Mo}_{0,30}$  (M) (d-g) e  $\text{Fe}_2$  (M) (h-i).

Estes materiais com diferentes formas de carbono foram caracterizados por espectroscopia Raman (Figura 5.1). Os espectros Raman foram obtidos com laser 633 nm e mostraram a presença de largas bandas G em ca.  $1595\text{ cm}^{-1}$  relacionadas com a presença de camadas gráficas e picos D em  $1330\text{ cm}^{-1}$  relacionados a material desordenado ou com defeitos (Figura 5.1). A baixa proporção  $I_G/I_D$  das amostras Fe (M) sem Mo (0,6-1,0), sugere a presença de grande quantidade de carbono amorfo ou defeitos na estrutura do carbono. Por outro lado, quando Mo é introduzido na amostra,  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,15}$ (M),  $\text{Fe}_2\text{Mo}_{0,30}$ (M), foi observado uma alta proporção  $I_G/I_D$  de 3,2 e 7,9, respectivamente, sugerindo a formação de carbono bem grafitado. Além disso, é interessante observar que, na presença de Mo os espectros Raman mostram fortes bandas em baixos números de onda ( $133 - 248\text{ cm}^{-1}$ ) relacionados com a formação de nanotubos de carbono de parede simples que tiveram seus diâmetros calculados entre 0,9 - 1,8 nm.

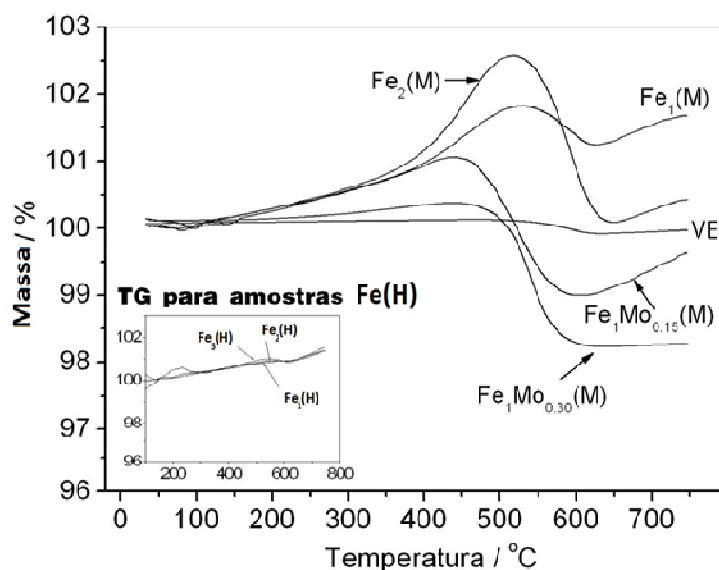


**Figura 5.2.** Espectros Raman do compósito EV / material nanoestruturado de carbono.

As amostras antes e após CVD com  $\text{CH}_4$  foram analisadas por termogravimetria (Figura 5.2). Observa-se na Figura 5.2 que todas as amostras Fe (M)/VE e FeMo(M)/VE após CVD apresentaram um ganho de massa na faixa de temperatura de 150 a 550°C. Este aumento está relacionado com a oxidação do ferro, Mo e outros metais da estrutura da VE, que foram reduzidos por  $\text{H}_2$  durante o processo CVD. As perdas de massa observadas em temperaturas mais elevadas devem estar relacionadas à oxidação de carbono e foram utilizadas para estimar a quantidade de carbono depositado. As curvas TG das amostras preparadas por impregnação de Fe com água, em geral, mostraram uma perda de peso de apenas ca. 0,1-0,2%, sugerindo que nenhuma quantidade significativa de carbono no material foi formada (Figura 5.1 – detalhe). Este resultado sugere que a água não é um bom solvente para impregnação de Fe na VE. Foi observado que a simples adição de água diminui fortemente a resistência mecânica da VE. Ainda, como a vermiculita é um material trocador de cátions, o  $\text{Fe}^{3+}$  da solução pode migrar para a estrutura lamelar da vermiculita e após a pré-redução com  $\text{H}_2$ , o  $\text{Fe}^{3+}$  interlamelar é convertido a  $\text{Fe}^0$ , o que poderia acarretar um colapso da estrutura local da argila. Outro fator importante, é que  $\text{Fe}^{3+}$  em água pode hidrolisar para

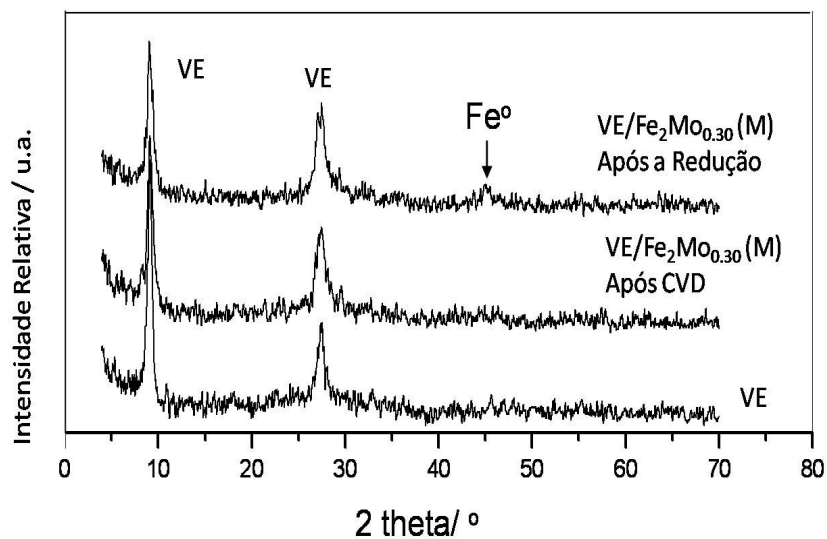
produzir grandes partículas de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  insolúveis, as quais devem ser menos ativas para produzir carbono durante o CVD com metano.

Por outro lado, as amostras preparadas com metanol  $\text{Fe}_1(\text{M})$  e  $\text{Fe}_2(\text{M})$  apresentaram perdas de massa de aproximadamente 0,7 e 2%, respectivamente, sugerindo que o conteúdo de Fe afeta diretamente a quantidade de carbono depositado. Observa-se ainda perdas de massa em temperaturas relativamente elevadas, ou seja,  $520^\circ\text{C}$  o indica a presença de carbono bem organizado que se oxida nesta temperatura. Nas amostras contendo molibdênio,  $\text{FeMo}(\text{M})$ , aproximadamente 2% de carbono foi formado e apresentam uma menor temperatura de oxidação ( $440^\circ\text{C}$ ), sugerindo que o Mo tem um efeito importante sobre o tipo de carbono depositado.



**Figura 5.3.** Curvas TG para os compósitos VE/ carbono nanoestruturado, em ar.

A Figura 5.4 mostra os difratogramas para a VE pura, o precursor  $\text{VE}/\text{Fe}_2\text{Mo}_{0.30}(\text{M})$  após a pré redução e após o CVD com  $\text{CH}_4$ . Pode ser observado nos DRX que o processo CVD não afeta a estrutura cristalina da VE. Pode-se observar também um pequeno pico em  $46^\circ$  após a etapa de redução, sugerindo a presença de Fe metálico. Não foi possível observar qualquer pico de reflexão relacionado com Mo (Figura 5.4).

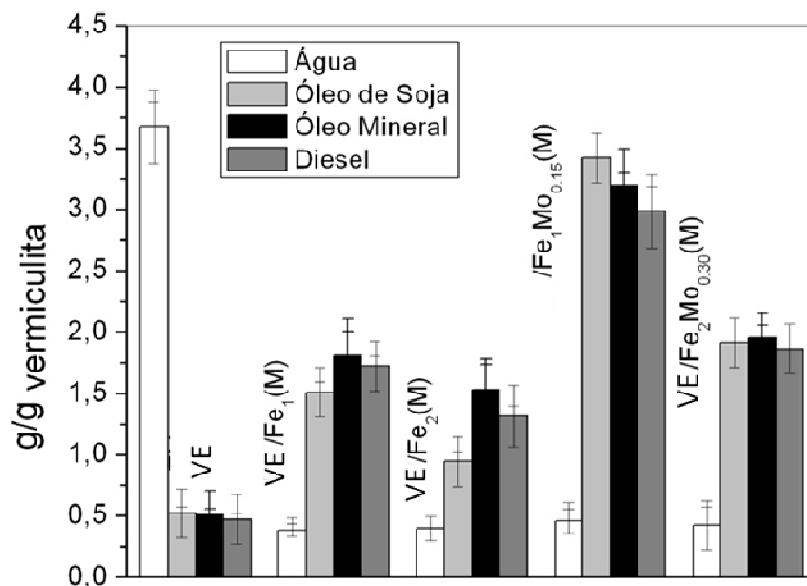


**Figura 5.4.** DRX para a VE pura EV, EV/Fe<sub>2</sub>Mo<sub>0.30</sub>(M) após redução e EV/Fe<sub>2</sub>Mo<sub>0.30</sub>(M) após processo CVD.

### 5.3. Estudos de Remoção de Óleo

Estudos de remoção de óleo foram realizados para os materiais produzidos utilizando três diferentes contaminantes simulando um derramamento em água: óleo vegetal (soja), óleo mineral e diesel. A capacidade de absorção obtida para a água e para os diferentes óleos é mostrada na Figura 5.5.





**Figura 5.5.** Absorção de água e óleo (óleo de soja, óleo mineral e óleo diesel) pelo compósito hidrofóbico vermiculita/nanoestrutura de carbono.

Pode-se observar que a VE antes do CVD absorve uma grande quantidade de água de a.  $3,5 \text{ g g}^{-1}$ , e possui uma baixa capacidade de absorção de contaminantes oleosos a.  $0,5 \text{ g g}^{-1}$ . Para os compósitos VE/Fe<sub>1</sub>(M) e VE/Fe<sub>2</sub>(M) melhores resultados foram obtidos, mostrando uma diminuição da absorção de H<sub>2</sub>O com  $0,5 \text{ g g}^{-1}$  e um aumento geral na capacidade de remoção do óleo  $1,3\text{-}1,7 \text{ g g}^{-1}$ . Por outro lado, para os compósitos VE/Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0,15</sub>(M) uma notável melhora é observada com uma absorção de H<sub>2</sub>O de  $0,5 \text{ g g}^{-1}$  e com grande aumento de capacidade de remover óleo de  $3,5, 3,7$  e  $3,8 \text{ g g}^{-1}$  para os óleos de soja, motor e diesel, respectivamente. É interessante observar que para ambos os compósitos, Fe(M) e FeMo(M), quando o teor de ferro aumenta de Fe<sub>1</sub> para Fe<sub>2</sub> a capacidade de remoção de óleo diminui enquanto a absorção de H<sub>2</sub>O aumenta. Estes resultados sugerem que não é apenas o teor de carbono que determina a eficiência da capacidade de absorção de óleo. Provavelmente, a estrutura de carbono deve também desempenhar um importante papel no processo de absorção do óleo. Embora, as amostras Fe<sub>2</sub>(M), Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0,15</sub>(M) e Fe<sub>2</sub>Mo<sub>0,30</sub>(M) mostrarem teor de carbono semelhante, suas eficiências para a remoção de óleo são significativamente diferentes. É possível prever que a presença de nanotubos de carbono e nanofilamentos devem favorecer a remoção de óleo, oferecendo uma superfície hidrofóbica extra para interagir

com óleo. Além disso, os NTC criam uma estrutura hidrofóbica de “nanoesponja”, que, por uma ação capilar remove grandes quantidades de óleo do meio.

#### **5.4. Conclusões**

O processo CVD com  $\text{CH}_4$  foi usado para crescer nanotubos e nanofibras de carbono sobre a superfície da vermiculita expandida (VE) com catalisadores de ferro e molibdênio impregnados. A presença de Fe e Mo impregnados no material, promoveram o aumento da formação de carbono nanoestruturado, principalmente na forma de nanotubos e nanofibras, na superfície do mineral. Este material carbonáceo nanoestruturado confere um forte caráter hidrofóbico à VE, oferecendo uma superfície extra com um efeito "esponja". Como resultado, os compósitos vermiculita/carbono nanoestruturado mostram alta eficiência para absorver diferentes óleos (soja, mineral e diesel), sem absorção significativa de  $\text{H}_2\text{O}$ . Este novo absorvente/adsorvente flutuante pode ser produzido por um processo simples, de baixo custo e utilizando produtos químicos disponíveis e mostrou resultados muito promissores para serem utilizados na reabilitação ambiental especialmente no óleo derramado sobre águas.

## Capítulo 6 - Hidrofobização utilizando etanol

### 6.1. Preparação dos compósitos VE/carbono por CVD com etanol

Os compósitos vermiculita/carbono foram preparados através da impregnação de  $\text{FeCl}_3$  e/ou  $\text{Mo}(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$  na superfície da argila vermiculita utilizando-se metanol como solvente, seguido de um processo CVD utilizando-se etanol como fonte de carbono. A Tabela 6.1 mostra todas as amostras preparadas, onde foram estudados os seguintes efeitos: (i) temperatura do processo CVD e (ii) adição de molibdênio.

**Tabela 6.1.** Condições usadas para preparar os diferentes compósitos VE/carbono.

N° da amostra	Nomenclatura	Fe/% p/p	Mo/% p/p	Temperatura/°C
1	$\text{Fe}_1(400^\circ\text{C})$	10%	--	400
2	$\text{Fe}_1(500^\circ\text{C})$	10%	--	500
3	$\text{Fe}_1(600^\circ\text{C})$	10%	--	600
4	$\text{Fe}_1(700^\circ\text{C})$	10%	--	700
5	$\text{Fe}_1(800^\circ\text{C})$	10%	--	800
6	$\text{Fe}_1(900^\circ\text{C})$	10%	--	900
7	$\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(600^\circ\text{C})$	10%	5%	600
8	$\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(700^\circ\text{C})$	10%	5%	700
9	$\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(800^\circ\text{C})$	10%	5%	800
10	$\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(900^\circ\text{C})$	10%	5%	900

Os materiais obtidos foram caracterizados por MEV, análise do teor de carbono, espectroscopia Raman, DRX e espectroscopia Mössbauer.

Após o CVD todas as amostras se mostraram com a estrutura lamelar e porosa da vermiculita intacta, porém foram completamente recobertas por uma camada preta devido à deposição de carbono.

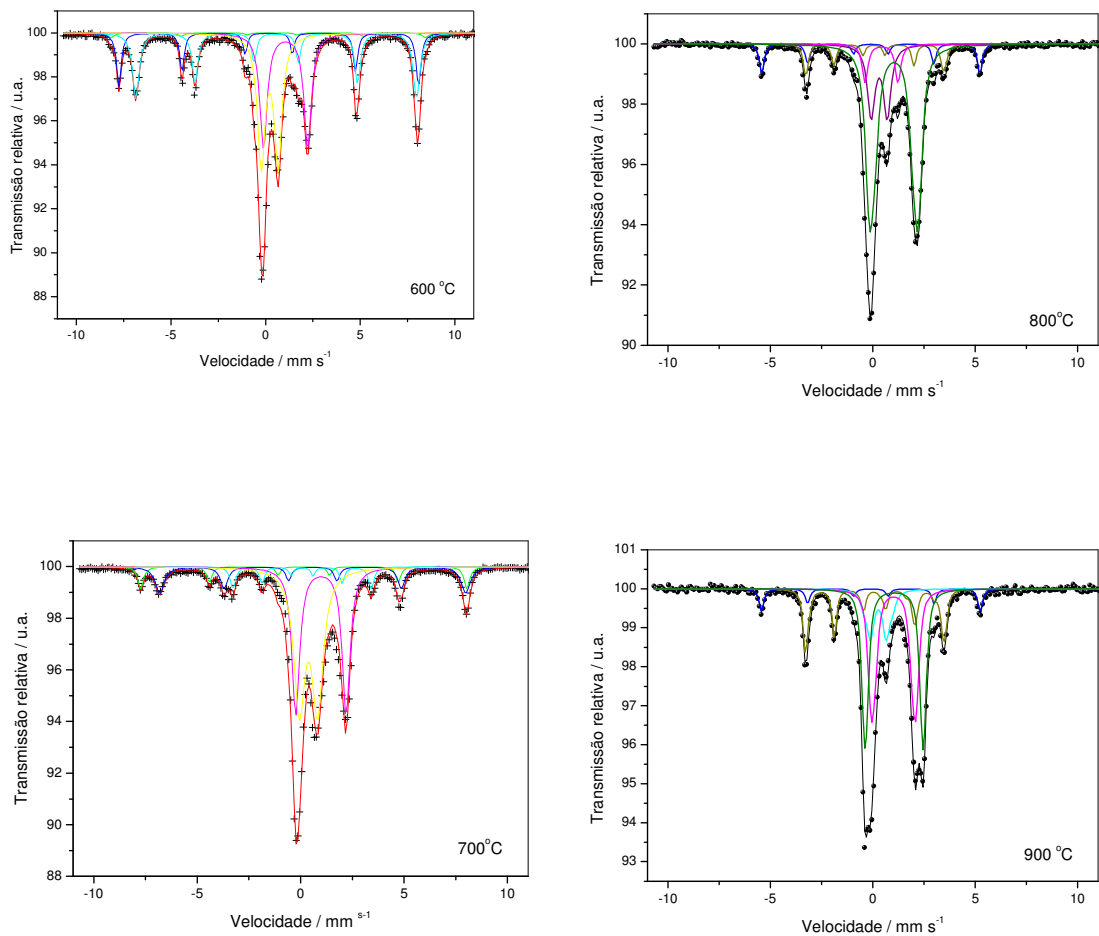
Os materiais obtidos foram utilizados em testes de adsorção/absorção de contaminantes orgânicos modelos em água, como óleo de soja, motor e diesel.

## **6.2. Efeito da Temperatura de CVD**

Os materiais precursores foram preparados com 10% de ferro (VE/Fe<sub>1</sub>) e foram submetidos ao processo CVD com etanol em diferentes temperaturas entre 400 e 900 °C.

### **Espectroscopia Mössbauer**

A Figura 6.1 mostra os espectros Mössbauer para as amostras Fe<sub>1</sub> após CVD em diferentes temperaturas. Os parâmetros hiperfinos podem ser observados na Tabela 6.2.



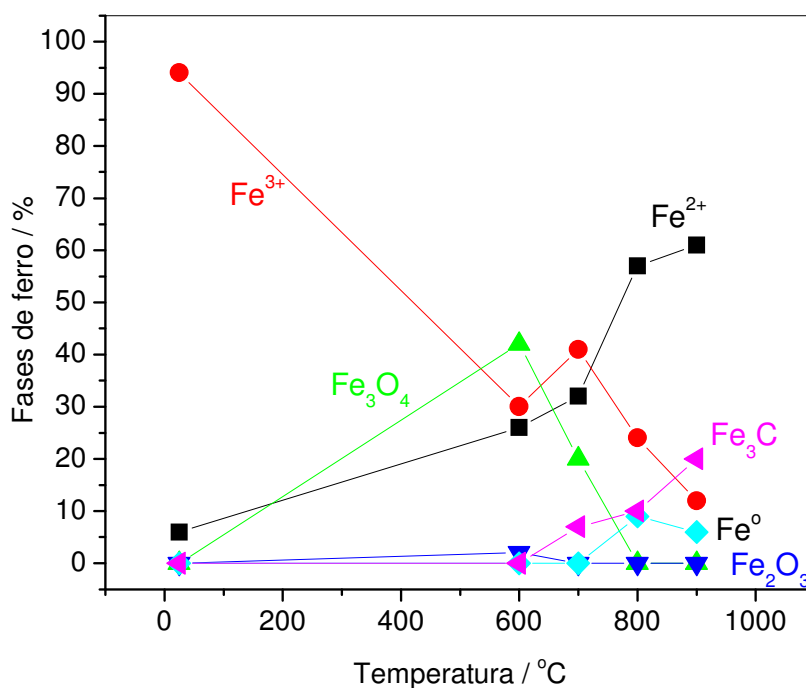
**Figura 6.1.** Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente, para as amostras VE/Fe<sub>1</sub> após CVD com etanol em diferentes temperaturas.

**Tabela 6.2.** Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a temperatura ambiente, para as amostras VE/Fe<sub>1</sub> após CVD com etanol em diferentes temperaturas.

Amostra	Fases	$\delta \pm 0,05$ (mm/s)	$\Delta \pm 0,05$ (mm/s)	$B_{HF} \pm$ (T)	Area $\pm 2$ (%)
25 °C	Fe <sup>3+</sup>	0,27	0,90		94
	Fe <sup>2+</sup>	0,94	2,68		6
600 °C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	-0,22	51,7	2

	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,17	0	49,0	16
		0,56	0	46,0	26
	Fe <sup>3+</sup>	0,22	0,89	--	30
	Fe <sup>2+</sup>	1,06	2,33	--	26
<b>700 °C</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,15	0	48,9	7
		0,59	0	45,9	13
	Fe <sup>3+</sup>	0,38	0,88	--	41
	Fe <sup>2+</sup>	0,98	2,43	--	32
	Fe <sub>3</sub> C	0,072	0,04	20,8	7
<b>800 °C</b>	Fe <sup>3+</sup>	0,31	0,68		17
	Fe <sup>3+</sup>	0,42	1,60		7
	Fe <sup>2+</sup>	1,03	2,41	--	57
	Fe <sup>0</sup>	-0,10	0	33,0	9
	Fe <sub>3</sub> C	0,07	0,034	20,8	10
<b>900 °C</b>	Fe <sup>0</sup>	-0,1	0	33,1	6
	Fe <sub>3</sub> C	0,086	0	20,1	20
	Fe <sup>3+</sup>	0,27	0,69		12
	Fe <sup>2+</sup>	1,01	2,17		30
	Fe <sup>2+</sup>	1,04	2,86		31

A composição das fases de ferro presente nos materiais obtidos nas diferentes temperaturas pode ser melhor visualizada na Figura 6.2 abaixo.



**Figura 6.2.** Composição das fases de ferro (%) obtida por Mössbauer a temperatura ambiente, para as amostras VE /Fe<sub>1</sub> após CVD com etanol em diferentes temperaturas.

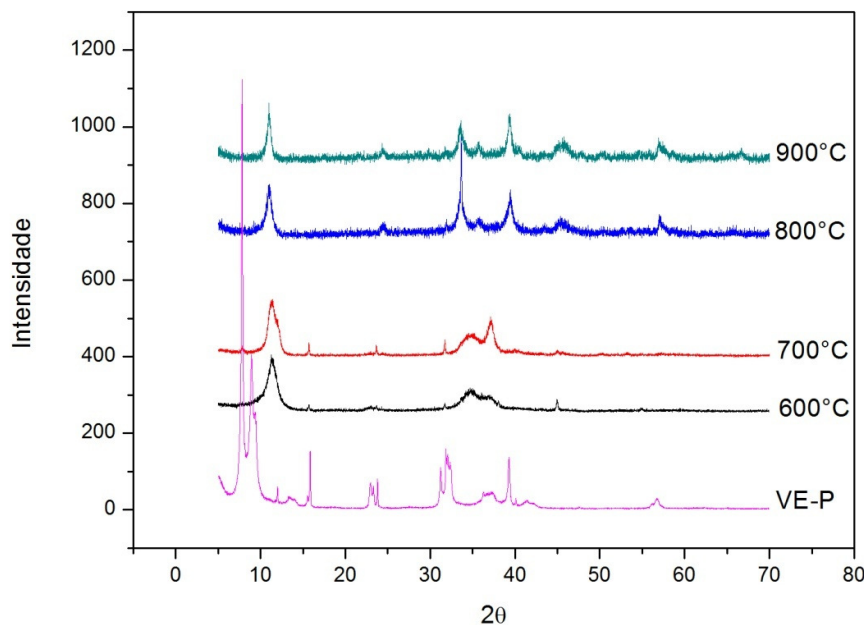
As análises Mössbauer mostram uma redução gradativa das espécies de ferro com o aumento da temperatura e uma posterior deposição de carbono na forma de carbeta de ferro. A amostra após CVD a 600°C mostra a formação de grande quantidade magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 42%, na superfície da argila. Os espectros sugerem também a presença de 2% de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e ainda Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> disperso ou na argila com 26 e 30 % de área relativa, respectivamente. A partir de 800 °C é possível observar a formação de espécies mais reduzidas, Fe<sup>0</sup>, e ainda a formação de 10% de carbeta de ferro, Fe<sub>3</sub>C. A 900°C observa-se um aumento na quantidade de carbeta atingindo 20% de área relativa. É interessante notar que, especialmente nas amostras tratadas em temperaturas altas, 800-900 °C, permanece após o tratamento uma grande quantidade de Fe<sup>2+</sup>. Esperava-se que este ferro fosse reduzido para Fe<sup>0</sup> ou formasse carbeta de ferro. Porém este ferro parece estar protegido, possivelmente no interior ou mesmo na estrutura das lamelas da vermiculita.

## Difração de Raios X

A Figura 6.3 mostra os difratogramas de raios X para as amostras VE/Fe<sub>1</sub> antes e após CVD com etanol em diferentes temperaturas.

O difratograma da VE esfoliada da empresa Vermiculita Isolantes Térmicos mostra uma série de picos bem definidos indicando a presença de fases cristalinas. Estas fases mostram uma correspondência aproximada com alguns padrões de difração de vermiculitas e de flogopitas encontrados na literatura. Um importante ponto a ser observado é que o padrão de difração após o tratamento a 900°C se altera completamente, produzindo picos que sugerem a presença de flogopita entre outros picos não identificados. Isso se deve provavelmente ao fato da vermiculita ter sido originalmente esfoliada somente a 600-700°C. O tratamento a 900°C no CVD promove uma forte alteração na estrutura cristalina do material. Outra alteração observada visualmente foi um aumento do volume da VE para quase o dobro. Isso indica um processo de esfoliação da VE.

Os DRXs não mostram qualquer pico de difração referente às fases de Fe ou Mo. Este resultado sugere que estas fases estão altamente dispersas na superfície da VE formando um material pouco cristalino.

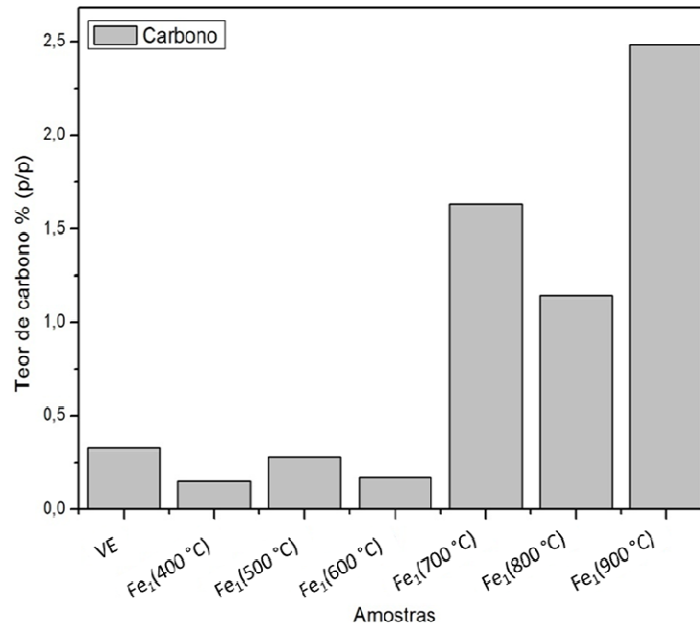


**Figura 6.3.** Difratogramas das amostras impregnadas com 10% de Fe (p/p) após CVD em temperaturas de 600-900°C.



## Análise Elementar de Carbono

A quantidade de carbono formada após o CVD em diferentes temperaturas foi avaliada por análise elemental de carbono para as amostras VE-P, Fe<sub>1</sub>(400°C), Fe<sub>1</sub>(500°C), Fe<sub>1</sub>(600°C), Fe<sub>1</sub>(700°C), Fe<sub>1</sub>(800°C) e Fe<sub>1</sub>(900°C) (Figura 6.4.).

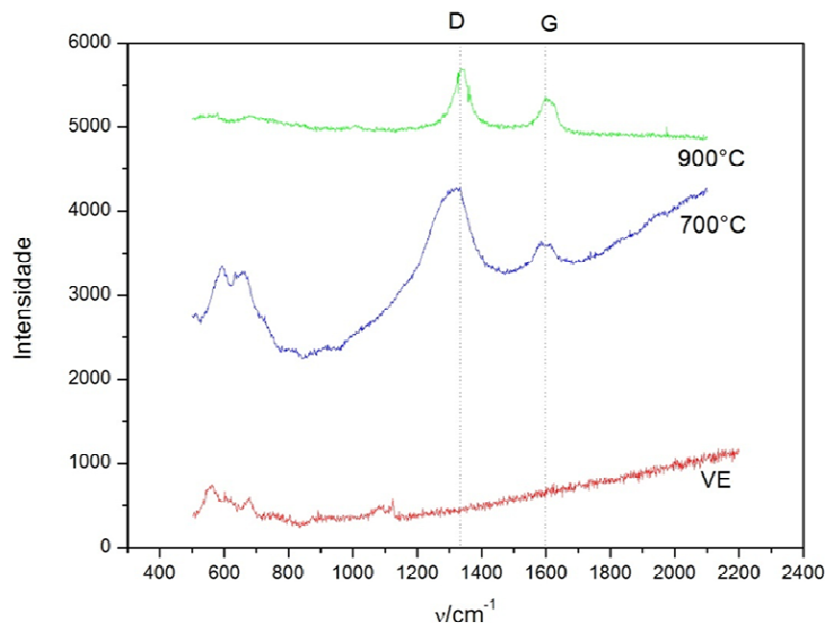


**Figura 6.4.** – Gráfico do teor de carbono nos compósitos VE /carbono em amostras produzidas em diferentes temperaturas e VE.

Pode-se observar que, de uma forma geral, o aumento da temperatura favorece o aumento da quantidade de carbono formado. As amostras produzidas em temperaturas inferiores a 600°C não mostraram quantidade significantes de carbono (menor que 0,3% p/p). Em temperaturas acima de 700°C, as amostras mostraram maior quantidade de carbono formado, chegando a mais de 2,5% (p/p) na amostra produzida a 900°C.

## Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para as amostras VE, Fe<sub>1</sub>(700°C), e Fe<sub>1</sub>(900°C) estão mostrados na Figura 6.5.



**Figura 6.5.** - Espectros Raman dos compósitos VE / carbono após CVD com etanol em diferentes temperaturas e VE.

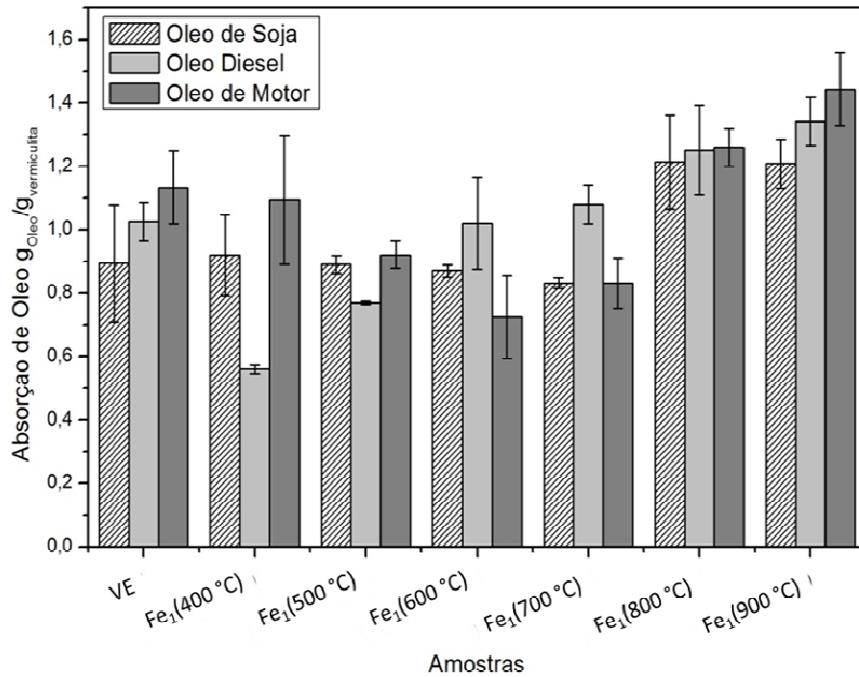
A Figura 6.6 mostra que a amostra a 900°C apresenta um sinal em 1609  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuído aos modos TM (banda G) e um ligeiro sinal em 1335  $\text{cm}^{-1}$  possivelmente relacionado com a banda D. Estes modos vibracionais estariam relacionados com o estiramento C-C tangencial de material grafitizado e com a vibração de material de C desordenado, respectivamente. Resultados semelhantes foram observados para o material obtido a 700°C.

### **Estudos de absorção/adsorção de óleo**

Para avaliar o efeito da temperatura de obtenção dos materiais na capacidade de absorção/adsorção foram realizados testes de absorção de óleo de soja, óleo diesel e óleo de motor para as amostras VE, Fe<sub>1</sub>(400°C), Fe<sub>1</sub>(500°C), Fe<sub>1</sub>(600°C), Fe<sub>1</sub>(700°C), Fe<sub>1</sub>(800°C) e Fe<sub>1</sub>(900°C).

A Figura 6.6 mostra que em temperaturas acima de 800°C é produzido um material com maior capacidade de absorção/adsorção para os três tipos de óleos testados.

Por outro lado, as amostras obtidas a temperaturas inferiores a 800°C tiveram sua capacidade de absorção/adsorção semelhantes à VE.



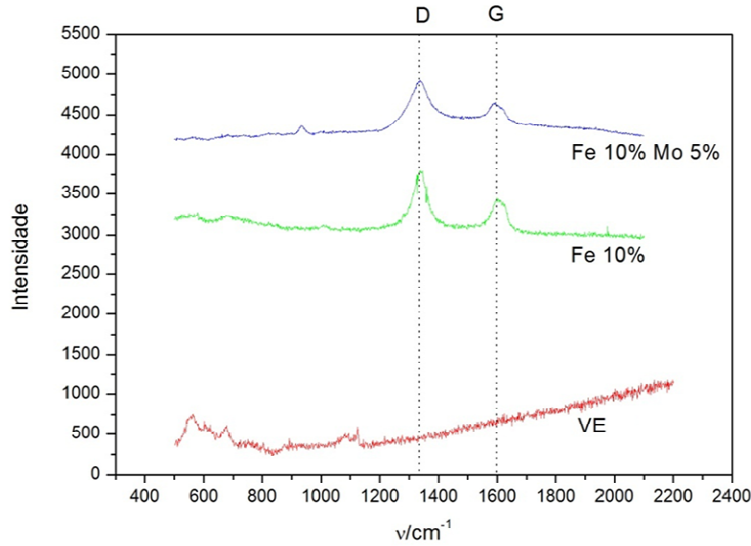
**Figura 6.6.** Gráfico da absorção de óleo  $\text{g}_{\text{Óleo}}/\text{g}_{\text{vermiculita}}$  em amostras produzidas em diferentes temperaturas e VE.

### 6.3. Combinação de Fe com Molibdênio

O efeito da adição de molibdênio foi também estudado para as amostras contendo 10% de ferro durante o CVD com etanol. As amostras com 10% de ferro foram preparadas com a adição de 5% de Mo e então submetidas ao processo CVD com etanol.

#### Espectroscopia Raman

Para avaliar o efeito da adição de molibdênio na deposição de carbono, foram feitas análises por espectroscopia Raman para as amostras VE, Fe<sub>1</sub>(900°C) e Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0,5</sub>(900°C)(Figura 6.7).



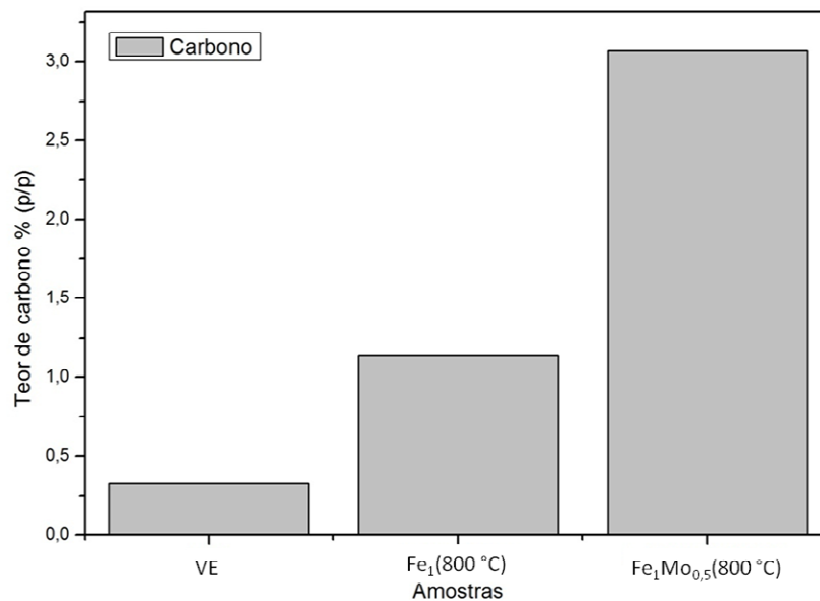
**Figura 6.7.** Espectros Raman dos compósitos VE/carbono depositado com a adição de ferro, ferro/molibdênio e VE.

Pode ser observado que ambas as amostras  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(900^\circ\text{C})$  e  $\text{Fe}_1(900^\circ\text{C})$  apresentam as bandas G e D com razão  $I_G/I_D$  próxima a 0,6 sugerindo a presença de carbono mais grafiteado e aparentemente maiores quantidades de carbono mais defeituoso. Sinais na região inferior a 1200 são referentes a óxidos de ferro.

## Análise Elementar de Carbono

Para avaliar o efeito da adição de molibdênio na deposição de carbono, foram feitas análises elementar de carbono para as amostras VE,  $\text{Fe}_1(800^\circ\text{C})$  e  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(800^\circ\text{C})$ .

A Figura 6.8. mostra que a adição de molibdênio favorece o aumento da deposição de carbono sobre as amostras. A amostra VE apresentou teor de carbono, após o CVD, em torno de 0,25% (p/p) e a amostra  $\text{Fe}_1(800^\circ\text{C})$  apresentou teor de carbono maior que 1% (p/p). No entanto, com adição de molibdênio,  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(800^\circ\text{C})$ , o teor de carbono aumenta para 3% (p/p), demonstrando que a adição de molibdênio favorece um grande aumento na quantidade de carbono depositado.

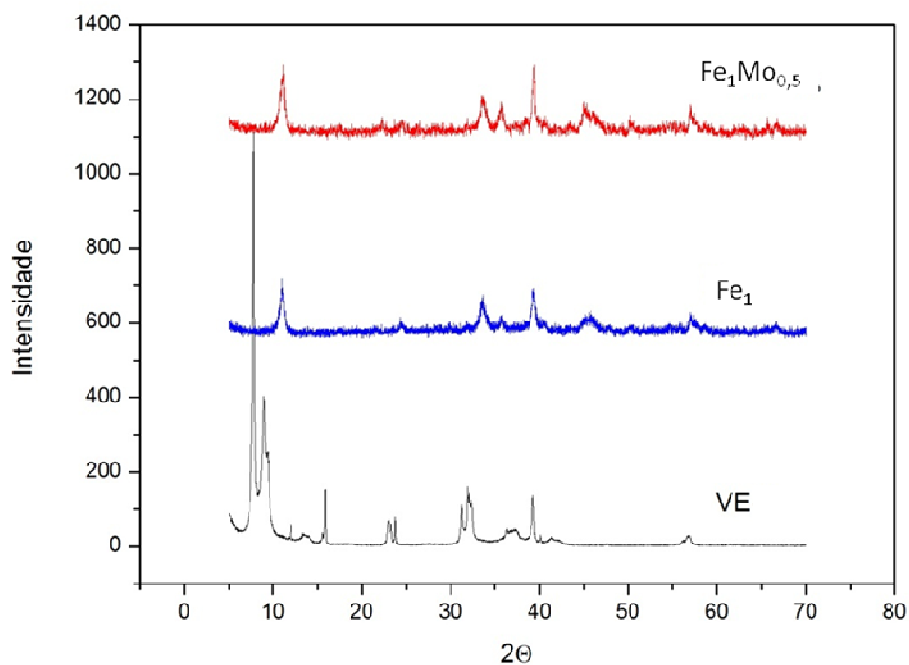


**Figura 6.8.** Teor de carbono nos compósitos VE/carbono em amostras produzidas com 10% de Fe, 10% de Fe e 5% de Mo e VE.

## Difração de Raios X

A Figura 6.9 mostra os difratogramas de raios X para as amostras VE/Fe<sub>1</sub>, VE/Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0,5</sub> após CVD com etanol a 900°C e vermiculita pura sem aquecimento (VE).

Como discutido anteriormente, os DRXs não mostram qualquer pico de difração referente às fases de Fe ou Mo. Este resultado sugere que estas fases estão altamente dispersas na superfície da VE formando um material pouco cristalino.



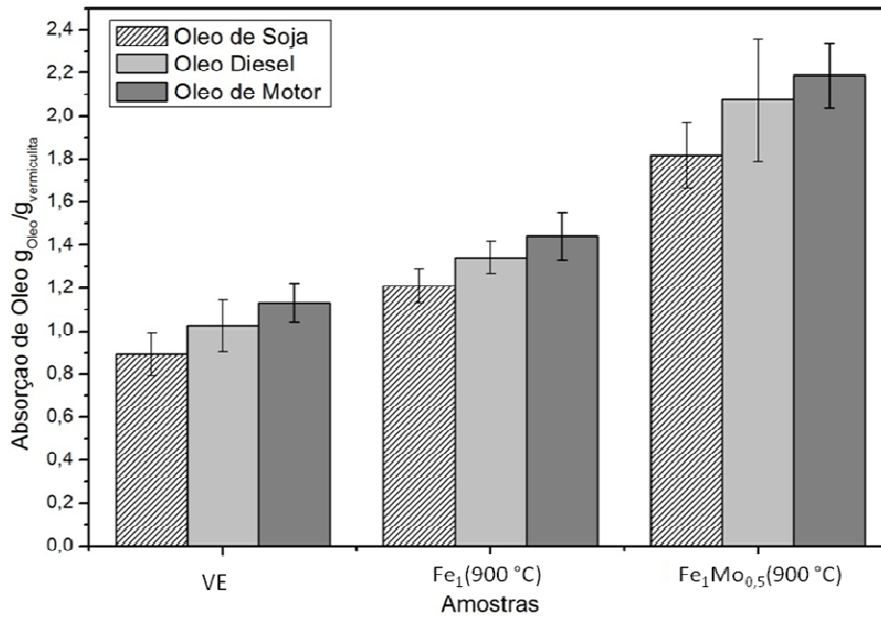
**Figura 6.9.** Difratomogramas de raios X das amostras de vermiculita antes do CVD (VE), Fe<sub>1</sub>/VE e Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0,5</sub>/VE após CVD (900°C).

### Estudos de absorção/adsorção de óleo

Para avaliar o efeito da adição de molibdênio na capacidade de absorção/adsorção de óleo, foram feitas testes de absorção/adsorção de óleo de soja, diesel e de motor, para as amostras VE, Fe<sub>1</sub>(900°C) e Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0,5</sub>(900°C), (Figura 6.10).

Observa-se na Figura 6.10 que a adição de molibdênio na amostra aumenta efetivamente a capacidade de absorção/adsorção do material. Com a adição de molibdênio, a amostra Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0,5</sub>(900°C) passa a absorver/adsorver o dobro da quantidade dos óleos testados.

A diferença de absorção/adsorção entre os três tipos de óleos se deve as diferenças estruturais e físico-químicas entre eles. Sabe-se que as moléculas de óleo vegetal possuem maior complexidade de estrutura e maior molécula, nos óleos de motor e diesel existem uma grande variedade de moléculas de menor tamanho e complexidade. Sendo assim, os mesmos possuem maior facilidade em ocupar os espaços interlamelares do material.



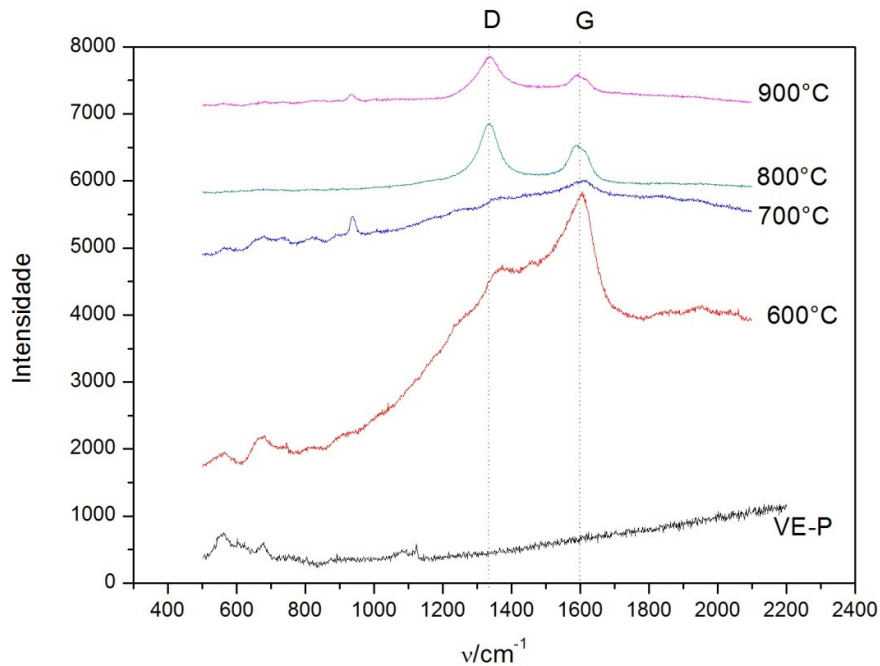
**Figura 6.10.** Gráfico da absorção de óleo  $g_{\text{óleo}}/g_{\text{vermiculita}}$  em amostras produzidas com adição de ferro, adição de ferro e molibdênio e VE.

#### 6.4. Efeito da Temperatura nas Amostras Contendo FeMo

As amostras contendo ferro e molibdênio ( $Fe_1Mo_{0,5}$ ) foram submetidas ao CVD com etanol em diferentes temperaturas de 600 a 900 °C. As amostras foram caracterizadas e submetidas aos testes de absorção de óleo.

#### Espectroscopia Raman

Para avaliar o efeito da adição do Molibdênio no processo CVD com etanol em diferentes temperaturas na deposição de carbono, as amostras foram analisadas por espectroscopia Raman. Os espectros Raman para as amostras VE,  $Fe_1Mo_{0,5}(600^\circ C)$ ,  $Fe_1Mo_{0,5}(700^\circ C)$ ,  $Fe_1Mo_{0,5}(800^\circ C)$ ,  $Fe_1Mo_{0,5}(900^\circ C)$  são mostrados na Figura 6.11.



**Figura 6.11.** Espectros Raman dos compósitos VE/carbono com adição de Ferro e Molibdênio em diferentes temperaturas.

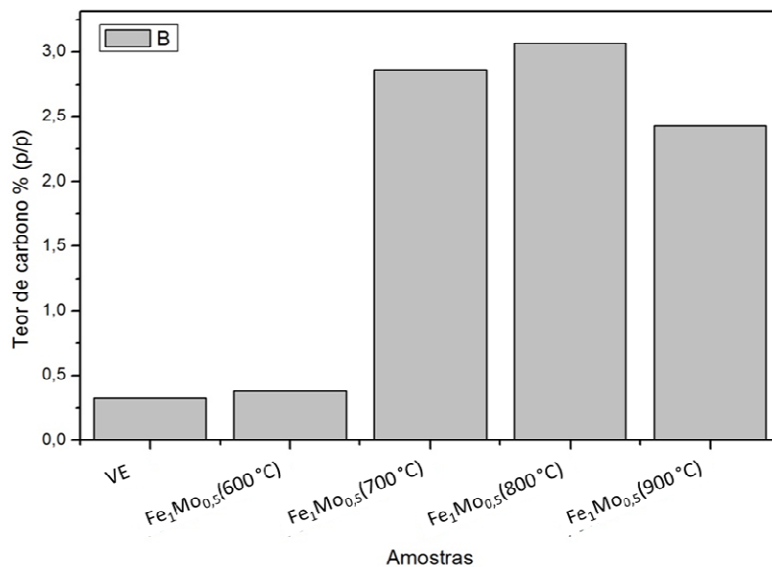
A Figura 6.11 mostra para as amostras após o tratamento em temperaturas maiores (700-900 °C) os espectros com bandas 1594  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídos à banda G e ainda sinais em 1335  $\text{cm}^{-1}$  possivelmente relacionados com a banda D relacionados com a presença de carbono gráfico e amorfo respectivamente.

### **Análise Elementar de Carbono**

O efeito da temperatura do processo CVD nas amostras com molibdênio também foi avaliado por análise elementar de carbono para as amostras VE,  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(600^\circ\text{C})$ ,  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(700^\circ\text{C})$ ,  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(800^\circ\text{C})$ ,  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}(900^\circ\text{C})$ .

A Figura 6.12. mostra que nas amostras contendo molibdênio tratadas em temperaturas acima de 700°C obtêm um aumento de cerca de dez vezes no teor de carbono depositado sobre a amostra, sendo que a amostra produzida a 800°C, apresentou o maior teor de carbono.



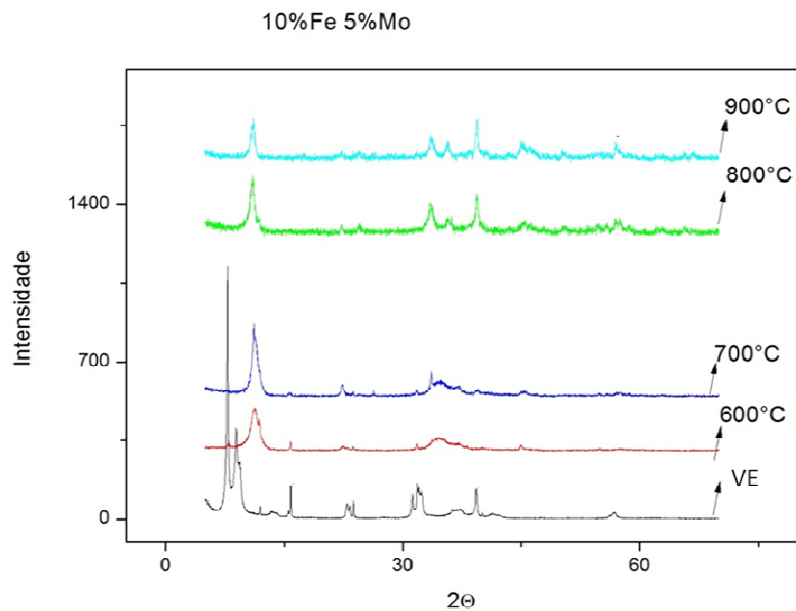


**Figura 6.12.** Teor de carbono nos compósitos VE/ carbono em amostras produzidas com 10% de Fe e 5% de Mo após CVD em diferentes temperaturas e VE.

## Difração de Raios X

A Figura 6.13 mostra os difratogramas de raios X para as amostras VE/Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0,5</sub> antes e após CVD com etanol em diferentes temperaturas.

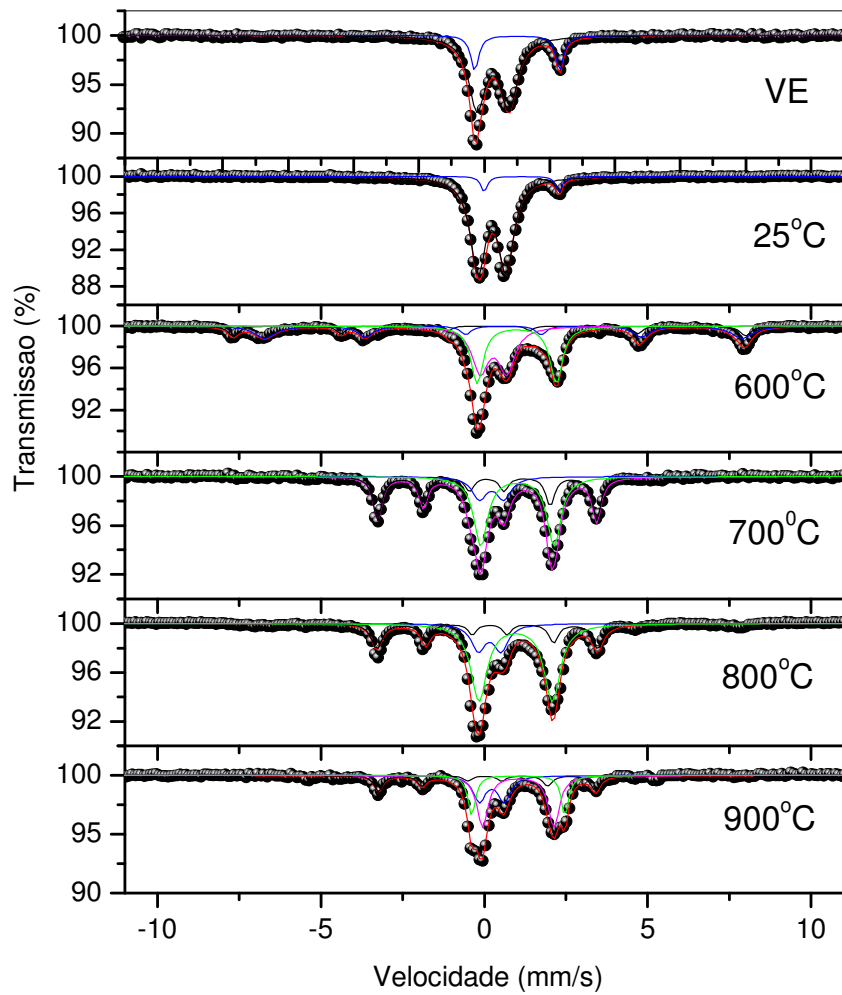
Os DRXs mostram o mesmo comportamento observado anteriormente e não mostram qualquer pico de difração referente à fases de Fe ou Mo. Este resultado sugere que estas fases estão altamente dispersas na superfície da VE formando um material pouco cristalino.



**Figura 6.13.** Difratomogramas de raios X das amostras impregnadas com 10% de Fe e 5% de Mo após CVD em temperaturas de 600-900°C.

## Espectroscopia Mössbauer

A Figura 6.14 mostra os espectros Mössbauer para as amostras  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}$  antes e após CVD com etanol em diferentes temperaturas. Os parâmetros hiperfinos podem ser observados na Tabela 6.3. e a composição de fases de ferro em cada temperatura pode ser vista na Figura 6.15.



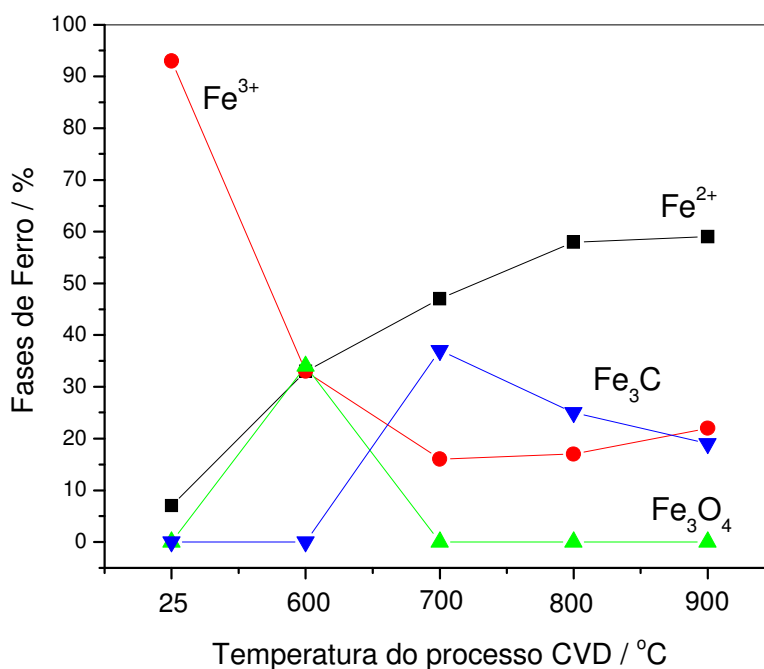
**Figura 6.14.** Espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente, para as amostras VE /Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0,5</sub> após CVD com etanol em diferentes temperaturas.

**Tabela 6.3.** Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a temperatura ambiente, para as amostras VE Fe<sub>1</sub>Mo<sub>0,5</sub> após CVD com etanol em diferentes temperaturas.

<b>Amostra</b>	<b>Fases</b>	<b><math>\delta \pm 0,05</math> (mm/s)</b>	<b><math>\Delta \pm 0,05</math> (mm/s)</b>	<b><math>B_{HF} \pm</math> (T)</b>	<b>Area <math>\pm 2</math> (%)</b>
<b>25 °C</b>	Fe <sup>3+</sup>	0,35	0,86	--	93
	Fe <sup>2+</sup>	1,25	2,30	--	7
<b>600 °C</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,26	0	48,6	10
		0,70	0	45,3	24
	Fe <sup>3+</sup>	0,39	0,81	--	33
	Fe <sup>2+</sup>	1,10	2,42	--	33
<b>700 °C</b>	Fe <sub>3</sub> C	0,20	0,01	20,7	37
	Fe <sup>3+</sup>	0,33	0,75	--	16
	Fe <sup>2+</sup>	1,12	2,24	--	47
<b>800 °C</b>	Fe <sub>3</sub> C	0,24	--	21,0	25
	Fe <sup>3+</sup>	0,28	0,70	--	17
	Fe <sup>2+</sup>	1,07	2,24	--	58
<b>900 °C</b>	Fe <sub>3</sub> C	0,16	0,07	20,6	19
	Fe <sup>3+</sup>	0,34	0,76	--	22
	Fe <sup>2+</sup>	1,14	2,18	--	39
	Fe <sup>2+</sup>	1,15	2,86	--	20

A análise Mössbauer para a vermiculita antes do CVD apresenta um duplete, referente à  $\text{Fe}^{2+}$  em silicatos, presente na estrutura da vermiculita ( $\delta$  1,25 mm  $\text{s}^{-1}$  e  $\Delta$  2,30 mm  $\text{s}^{-1}$ ) com área relativa de 7%, e ainda um duplete relacionado à  $\text{Fe}^{3+}$  que podem estar relacionado com o  $\text{Fe}^{3+}$  da estrutura da VE e ainda com o  $\text{Fe}^{3+}$  impregnado na superfície do material ( $\delta$  0,35 mm  $\text{s}^{-1}$  e  $\Delta$  0,86 mm  $\text{s}^{-1}$ ), com área relativa de 93%. Após o CVD com etanol a 600°C o  $\text{Fe}^{3+}$  é consumido com a formação de uma fase magnetita com 34% de área relativa e de uma fase de  $\text{Fe}^{2+}$  dispersa no material. Com o tratamento a 700°C a fase magnetita é totalmente consumida com a deposição de carbono na forma de carbetos de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) com área relativa de 37%. Em temperaturas maiores, i.e. 800-900 °C, menores quantidades de carbetos são formadas. É interessante observar que a presença do molibdênio favorece a formação de maiores quantidades de carbetos, especialmente em temperaturas mais baixas (700°C), comparado com as amostras após CVD com etanol sem a presença de molibdênio e que na ausência do molibdênio é favorecida a redução do ferro para formar  $\text{Fe}^0$ . Novamente foi interessante observar a alta concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  que permanece no material sem reduzir ou formar carbetos, mesmo em temperaturas muito altas. Este ferro deve estar protegido entre as lamelas da vermiculita.

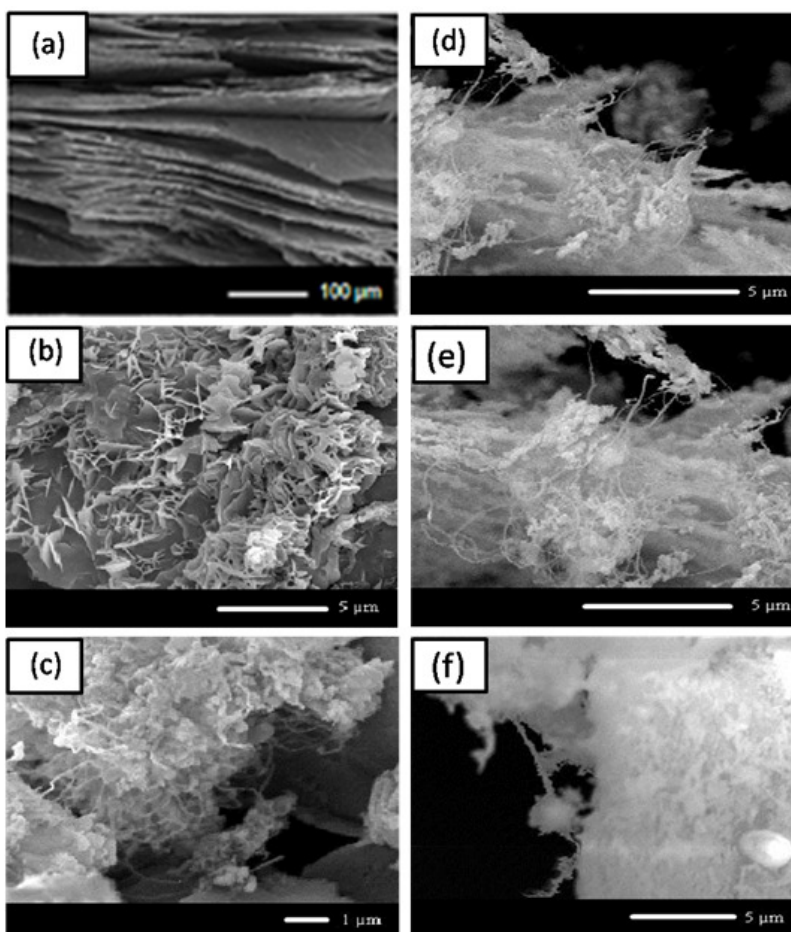
A Figura 6.15 mostra as fases de ferro presente nas amostras após CVD em diferentes temperaturas, obtidas por Mössbauer.



**Figura 6.15.** Composição das fases de ferro (%) obtida por Mössbauer a temperatura ambiente, para as amostras VE / $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}$  após CVD com etanol em diferentes temperaturas.

## Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 6.16a mostra a microscopia eletrônica de varredura da vermiculita antes do CVD com a superfície lamelar regular e plana e com uma estrutura porosa do tipo fenda. Depois do CVD, a amostra  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}$ (600°C) (Figura 6.16b) mostra a presença de óxido de ferro, provavelmente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e ausência de filamentos e carbono amorfo depositado, ou os mesmos não foram detectados devido sua baixa formação. Por outro lado, imagens MEV para a amostra  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,1}$  após CVD a 700, 800 e 900°C (Figura 6.16 c-f), sugerem que a VE muda completamente a textura. As imagens para estas amostras mostram claramente uma superfície completamente coberta com filamentos de carbono com diâmetro nanométrico e vários micrômetros de comprimento.



**Figura 6.16.-** Imagens de MEV das amostras  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{0,5}/\text{VE}$ : (a) antes da hidrofobização, e após CVD com etanol a (b) 600°C, (c) 700°C, (d-e) 800°C (f) 900°C.

## **Medidas de Área Superficial (Método B.E.T.)**

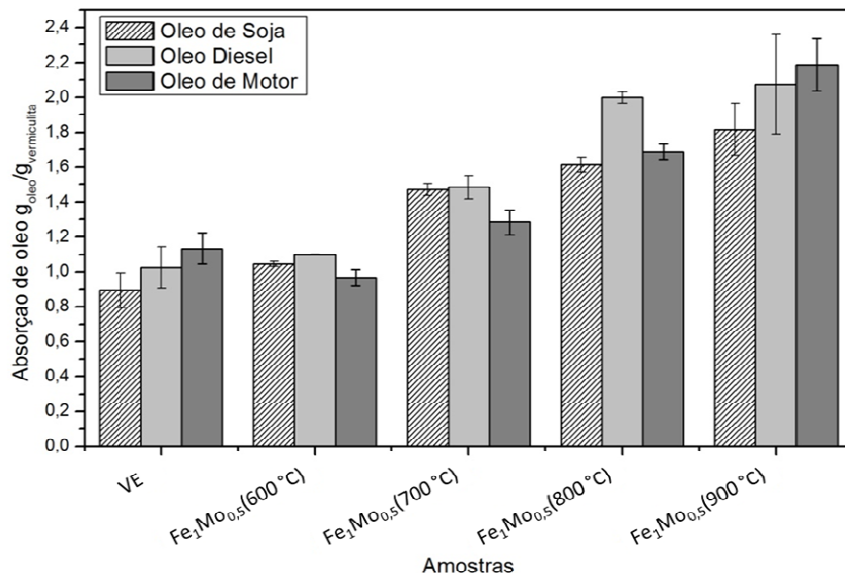
Medidas de área superficial foram realizadas através da adsorção de  $N_2$  pelo método B.E.T. Os resultados obtidos mostraram que após CVD com etanol a área superficial dos materiais aumenta de forma significativa. A vermiculita esfoliada antes do tratamento com etanol apresentou uma área superficial igual a  $3,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . No entanto, os materiais produzidos após CVD a 600, 700, 800 e 900 °C, apresentaram valores de áreas iguais a 15; 15; 21 e  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. O aumento de área superficial observada pode estar relacionado com a formação do material carbonáceo, especialmente nanotubos e filamentos de carbono e ainda com o processo de esfoliação sofrida pela vermiculita nas temperaturas do processo CVD.

## **Estudo de absorção/adsorção de óleo**

Para avaliar o efeito da temperatura nas amostras com adição de molibdênio na capacidade de absorção/adsorção de óleo, foram realizados testes de absorção/adsorção de óleo de soja, diesel e de motor, para as amostras VE,  $Fe_1Mo_{0,5}(600^\circ C)$ ,  $Fe_1Mo_{0,5}(700^\circ C)$ ,  $Fe_1Mo_{0,5}(800^\circ C)$ ,  $Fe_1Mo_{0,5}(900^\circ C)$ .

Como mostra a Figura 6.17, o aumento da temperatura está diretamente relacionado ao aumento da capacidade de absorção/adsorção de óleos. A amostra produzida na maior temperatura de CVD,  $Fe_1Mo_{0,5}(900^\circ C)$ , obteve absorção/adsorção duas vezes maior que a amostra VE.

O aumento da capacidade de absorção/adsorção nas amostras de maiores temperaturas é justificado pela tendência das amostras em formar mais carbono nanoestruturado quando o CVD é realizado em temperaturas entre 800 e 900°C [29].



**Figura 6.17.** – Gráfico da absorção de óleo  $g_{\text{óleo}}/g_{\text{vermiculita}}$  em amostras produzidas com adição de ferro e molibdênio, em diferentes temperaturas e VE.

Relacionando os resultados de caracterizações por MEV, Raman e o teor de carbono com os resultados de absorção de óleo, pode-se atribuir o efeito hidrofóbico a deposição de carbono, principalmente carbono nanoestrurado, no aumento da adsorção dos compostos oleosos. Todas as caracterizações acima citadas sugerem a presença de carbono, especialmente na forma de nanoestruturas, como, por exemplo, fibras, como observado no MEV para a amostra  $Fe_1Mo_{0,5}$  (900°C).

Quando se compara os resultados de absorção de óleo da amostra  $Fe_1Mo_{0,5}$  (900°C) com a vermiculita esfoliada pura (VE), percebe-se que após a CVD ocorre um aumento de 100% na sua capacidade de absorver compostos oleosos. A absorção na VE foi de aproximadamente 0,9 grama de óleo de soja por grama de vermiculita, enquanto a amostra  $Fe_1Mo_{0,5}$  (900°C) obteve uma absorção de cerca de 1,8 gramas de óleo de soja por grama de vermiculita.

O aumento da absorção pela presença de carbono nanoestrurado pode ser explicada por três hipóteses diferentes:

- A deposição de carbono na superfície foi efetiva na mudança do caráter hidrofílico da vermiculita em hidrofóbico, aumentando assim a afinidade da mesma pelos compostos apolares;
- A presença de este carbono nanoestrurado, além da esfoliação, pode ter contribuído no aumento da área superficial do material. O aumento da área superficial está diretamente relacionado com o aumento da capacidade de sorção.
- A presença de um emaranhado de nanofibras cria um efeito “esponja” que gera uma força de capilaridade aumentando a capacidade do material em sorver o óleo.



## **6.5. Conclusões**

O processo CVD com etanol mostrou-se interessante para ser usado como fonte de carbono, especialmente na forma de filamentos sobre a superfície da vermiculita expandida (VE) com catalisadores de ferro e molibdênio impregnados. Este material carbonáceo nanoestruturado confere um caráter hidrofóbico à VE, oferecendo também uma superfície extra com um efeito "esponja". Como resultado, os compósitos vermiculita/carbono mostram alta eficiência para absorver diferentes óleos (soja, diesel e motor). Este novo material absorvente/adsorvente pode ser produzido por um processo simples, de baixo custo e utilizando produtos ecológicamente interessantes como o etanol e mostrou resultados muito promissores para serem utilizados na reabilitação ambiental, especialmente em derramamentos de óleo sobre águas e solos.

## Capítulo 7 - Conclusão e Recomendações

Os resultados obtidos demonstraram que a presença de carbono nanoestruturado na superfície do mineral vermiculita aumenta significativamente a afinidade do mineral por substâncias oleosas. O revestimento do mineral por nanotubos e nanofibras de carbono gera um fenômeno chamado de “efeito esponja”. Propõe-se que mecanismos como capilaridade, aumento de espaço interlamelar e interações por “apolaridade” entre o carbono e as substâncias oleosas sejam responsáveis pelo aumento da capacidade de sorção do mineral.

Os dados de termogravimetria e espectroscopia Raman sinalizam que a impregnação do mineral com Fe e Mo foi determinante para o aumento da deposição de carbono nanoestruturado e conseqüentemente o aumento da capacidade de sorção de óleo. O  $\text{Fe}^{+3}$ , após ser reduzido a  $\text{Fe}^0$ , atua como catalisador do processo de formação dos nanotubos e nanofibras. O Mo age enfraquecendo a ligação entre os átomos de carbono e hidrogênio na fonte de carbono (etanol ou metano), tornando os átomos de carbono mais disponíveis ao processo catalítico executado pelo  $\text{Fe}^0$  [XX].

Analisando os resultados obtidos, o Metano e o Etanol se mostraram ótimas fontes para serem utilizadas no processo CVD a fim de crescer cataliticamente carbono nanoestruturado.

Os testes de sorção de óleo mostraram que a metodologia escolhida essencial para a preservação da estrutura lamelar do mineral e a hidrofobização de sua superfície. Após a impregnação de Fe/Mo e o processo CVD, as amostras preservaram sua capacidade de flutuar em água e aumentaram a afinidade do mineral por substâncias oleosas.

Recomenda-se como propostas de futuros trabalhos, testes de aplicação do material simulando condições ambientais parecidas com os ambientes aquáticos (mar, rios e lagos). É importante simular condições de vento, fração de óleo emulsionado, competição com outros contaminantes e presença de quantidades de sais como as presente no mar, desta forma uma medida mais real será obtida.

Ainda como proposta de futuros trabalhos, outras fontes de carbono e outros catalisadores podem ser testados avaliando-se comparativamente com o Fe e Mo qual a melhor escolha para o processo.

## Referências bibliográficas

- [1] - **Ferrão, C. N.** – Derramamentos de Óleo no Mar por Navios Petroleiros. 2005. 36 f Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em M. B. E. – Pós-graduação Executiva em Meio Ambiente) - Universidade federal do Rio de Janeiro/COPPE, 2005.
- [2] - **Machado, L.C.R.**, 2000. Caracterização de Vermiculitas Visando sua Esfoliação e Hidrofobização para Adsorção de Substâncias Orgânicas. Dept° de Geologia, Univ. Fed. de Ouro Preto, Ouro Preto, MSc Thesis.
- [3] - **C. De la Calle; H. Suquet; H.** Vermiculites. In: Bailey, S.W. (Ed.), Reviews in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates, Mineralogical Society of America, Washington, 1988. vol. 19, p. 725. Cap 12.
- [4] - **Grim, R. E.**, Clay Mineralogy, McGraw-Hill: Nova Iorque, 1968, 596p.
- [5] - **Kazantsev, W.P.** Mem. Soc. Russe. Miner. Ser., 2, 63: 464, 1934.
- [6] - **P. S. Santos; R. Navajas;** Rev. Bras. de Tecnol. 1976, 7, 415.
- [7] - **Hendricks, S. B., Jefferson, M. E.** Am. Mineralogist, 23, 851-862, 1938.
- [8] - **Wikipédia**, <http://pt.wikipedia.org/wiki/Gabro>, acesso em 05/2009.
- [9] - **Alves, D.B & Couto, S. M. A.** Relatório de palestras e consultorias sobre geologia de argilas, ministradas pelo Prof. John Hower da Univ. de Illinois, PETROBRAS / CENPES, 1980.
- [10] - **Gruner, J. W.**, Am. Mineralogist, 19, 557-575, 1934.
- [11] - **Eslinger, E., Pevear, D.** Clay Minerals, 28, 73-78, 1980.
- [12] - **Webmineral**, Disponível em: <http://webmineral.com/data/Vermiculite.shtml>, Acesso em 05/2009.
- [13] - **Santos, P. S.**, Tecnologia de Argilas Aplicadas às argilas Brasileiras. Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1975.
- [14] - **Machado, L. C. R.; Torchia, C. B.; Lago, R. M.;** Catal. Commun. 2006, 7, 538.

- [15] - **Machado, L. C. R.; Lima, F. W. J.; Paniago, R.; et al.**, Appl. Clay Sci. 2006, 31, 207.
- [16] - **Martins, J.**, BR Patente INPI 39004025. Processo Aperfeiçoado de Hidrofobização de Vermiculita Expandida, 1990.
- [17] - **Leão, V. A.; Martins, J.; Machado, L.C.R.; Filho, S. A. V.**; In: Ramachandran, V., Nesbitt, L.C. (Eds.), Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes 1996, 305.
- [18] - **Machado, L. C. R.**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 2000.
- [19] - **J. Martins**, Patent WO2006017919, Upgraded Process for the Production of Hydrophobized Expanded Vermiculite Application thereof, 2006.
- [20] - **Oncel, C.; Yurum, Y.**; Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures 2006 ,14,17.
- [21] - **Dupuis, A. C.**; Progress in Materials Science 2005, 50, 929.
- [22] - **Ago, H.; Imamura, S.; Okazaki, T.; Saito, T.; Yumura, M. and Tsuji, M.**; J. Phys. Chem. 2005, B 109, 10035.
- [23] - **Qingwen, L.; Hao, Y.; Yan, Ch.; Jin, Zh. and Zhongfan L. J. M.**. Chem. 2002, 12, 1179.
- [24] - **Li, D. C.; Dai, L.; Huang, S.; Mau, A.W.H. and Wang, Z.L.**, Chem. Phys. 2000, Lett. 316, 349.
- [25] - **Pichot, V.; Launois, P.; Pinault, M.; et al.** App. Phys. 2004, Lett. S 85, 473.
- [26] - **Moura, F.C. C. e R. Lago, M.**, Argilas Hidrofobizadas E Processo De Hidrofobização Para Produção De Absorventes De Contaminantes Orgânicos. Patente. INPI.

- [27] - **Moura, F. C. C., Lago, R. M.** Catalytic Growth of Carbon Nanotubes and Nanofibers on Vermiculite to Produce Floatable Hydrophobic “Nanosponges” for Oil Spill Remediation. Applied catalysis 2008, em submissão.
- [28] - **Jorio, A., Fantini, C.;** Pimenta, M. A.; Capaz, R. B.; Samsonidze, Ge. G.; Dresselhaus, G.; M. S. Dresselhaus; J. Jiang, N. Kobayashi; A. Grüneis; R. Saito; Phys. Rev. 2005 B 71, 075401.
- [29] - **Moore D. M. and Reynolds Jr, R. C.** (Editors), X-Ray Diffraction and the identification and Analysis of clay Minerals, Oxford Univ.Press, 322pp, 1989.
- [30] - **Brindley, G. W. and Brown, G.** (Editors), Cristal Structures of Clay Minerals and their X-Ray, Miner. Soc. Monogr., London, 495pp, 1980.
- [31] - **Kang, S. ; Cho, K.; Kim, K.; Cho, G.** Journal of Alloys and Compounds - Volume 449, Issues 1-2, 31 January 2008, Pages 269-273

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)