



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA**



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA ABATIMENTO
DE FENÓIS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS”**

Olivia Bomfim da Silva

Salvador
Abril de 2014

OLIVIA BOMFIM DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA ABATIMENTO DE
FENÓIS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal da Bahia, como requisitos parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria do Carmo Rangel

Salvador
Abril de 2014

S586 Silva, Olívia Bomfim da.
Desenvolvimento de catalisadores para abatimento de
fenóis em efluentes industriais / Olívia Bomfim da Silva. –
Salvador, 2014.
95 f. : il. color.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria do Carmo Rangel.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da
Bahia. Escola Politécnica, 2014.

1. Fenol. 2. Catalisadores. 3. Efluentes aquosos. I.
Rangel, Maria do Carmo. II. Universidade Federal da Bahia.
III. Título.

CDD: 661.82



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



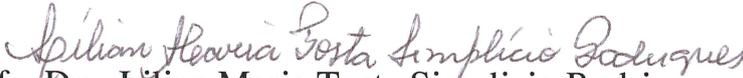
EPUFBA

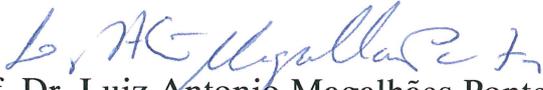
A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação “DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA ABATIMENTO DE FENÓIS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS”, de **Olivia Bomfim da Silva** como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Salvador Ba, 11 de abril de 2014.

Comissão Examinadora:


Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
(Orientadora - UFBA)


Profa. Dra. Lillian Maria Tosta Simplicio Rodrigues
(UFBA)


Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes
(UFBA)

À minha mãe Maria José, pela orientação, educação e valores transmitidos, minha fonte de inspiração e grande incentivadora desse sonho.

AGRADECIMENTOS

A Deus por está presente em todos os momentos da minha vida, a maior fonte de força e fé.

À professora Maria do Carmo Rangel pela oportunidade, por acreditar em mim e pela orientação durante toda execução desta dissertação.

Aos meus amigos do GECCAT pelo apoio e amizade em especial a Sirlene, Saulo, Hilma, Maria Luiza, Macinha, Caio e Jessília.

Às minhas amigas Ana Cláudia, Patrícia, Paula, Fabiana, Luciana e Tainá pela compreensão e incentivo na realização desse trabalho.

Aos meus colegas de curso Lindaura, Liliam Sacramento, João Paulo e Gala Rosales, pelas dificuldades enfrentadas juntos.

Aos meus irmãos Jackson e Jonas pelo carinho, sempre me incentivando e me ajudando a alcançar meus objetivos.

Aos meus tios Ester e Pedro que muito me ajudaram nos momentos difíceis nessa jornada.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

À FAPESB pela bolsa concedida.

“Se as coisas são inatingíveis... Ora, não é motivo para não querê-las... que tristes os caminhos, se não fora a presença distante das estrelas...”

Mário Quintana

RESUMO

A contaminação da água se tornou um assunto crítico em todo o mundo. O crescimento populacional, o rápido desenvolvimento das indústrias químicas e petroquímicas, as atividades agrícolas e outras alterações geológicas e ambientais são fatores que impactam consideravelmente a qualidade da água. As indústrias geram elevadas quantidades de efluentes aquosos que geralmente contêm elevados teores de poluentes orgânicos. Dentre eles, o fenol é considerado um contaminante prioritário pela Agência de Proteção Ambiental, que pode prejudicar seriamente o meio ambiente. Portanto, várias tecnologias têm sido propostas para removê-los dos efluentes aquosos. Os processos de oxidação avançada com peróxido de hidrogênio são, sem dúvida, os mais eficientes, permitindo a completa mineralização desses compostos. Visando a obter catalisadores eficientes e estáveis para a remoção do fenol em efluentes aquosos, foram preparados, neste trabalho, catalisadores baseados em platina (1%) e/ou cobre (1, 3 e 5%) suportados em carbonos mesoporosos. Os carbonos mesoporosos foram obtidos por moldagem sequencial, usando a sílica mesoporosa SBA-15, como molde e a sacarose como precursor do carbono. Esse suporte foi impregnado com soluções de ácido cloroplátinico e cloreto de cobre, para obter sólidos com 1% Pt e 1, 3 e 5 %Cu. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, medida da área superficial específica e porosidade, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, fluorescência de raios X e redução à temperatura programada. Os carbonos mesoporosos apresentaram área superficial específica (878 m²/g) e diâmetro de poros (3 nm) elevados. Todos os sólidos apresentaram isotermas do tipo IV com um laço de histerese do Tipo H4, típico de materiais macro e mesoporosos. Observou-se a presença de grupos oxigenados tais como, fenólicos, carboxílicos, quinônicos, anidridos e carbonílicos na superfície, que contribuem para melhorar a dispersão do metal. A redução do cobre foi favorecida pelo carbono mesoporoso enquanto a redução da platina foi retardada. De modo similar, o cobre contribuiu para a degradação do material carbonácea enquanto a platina estabilizou-a. Os catalisadores obtidos mostraram propriedades adequadas para serem usados na remoção de fenol de efluentes aquosos, devido às suas propriedades texturais e químicas.

Palavras chave: SBA-15, moldagem seqüencial, cobre, platina, carbonos nanoestruturados.

ABSTRACT

Water pollution has become a critical issue throughout the world. Population growth, rapid development of the chemical and petrochemical industries, agricultural activities and other geological and environmental changes have significantly impacted the water quality. The industry generates large amounts of wastewaters which usually contain high levels of organic pollutants. Among them, phenol is considered a priority pollutant by the Environmental Protection Agency, which can seriously damage the environment. Therefore, several technologies have been proposed to remove them from wastewater. The advanced oxidation processes with hydrogen peroxide are by far the most efficient ones, allowing the complete mineralization of these compounds. Aiming to find efficient and stable catalysts for the phenol removal from wastewater, catalysts based on platinum (1%) and/or copper (1, 3 and 5%) supported on mesoporous carbons were prepared in this work. The mesoporous carbons were obtained by sequential molding using a SBA-15 mesoporous silica as template and sucrose as carbon precursor. This support was impregnated with hexachloroplatinic acid and copper nitrate solutions in order to obtain solids with 1% Pt and 1, 3 and 5% Cu. Samples were characterized by thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy Fourier transform, X-ray diffraction, specific surface area and porosity measurement, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray fluorescence and temperature programmed reduction. The mesoporous carbons showed high specific surface area (878 m²/g) and pore diameter (3 nm). All solids displayed Type IV isotherms with a Type H4 hysteresis loop, typical of macro and mesoporous materials. It was observed the presence of functional groups such as phenolic, carboxylic, quinone, anhydrides and carbonyl on the surface, which contributes to improve the metal dispersion. The copper reduction was favored by the mesoporous carbon while platinum reduction was delayed. Similarly, copper contributed to the degradation of the carbonaceous material while platinum stabilizes it. The obtained catalysts showed suitable properties to be used to the phenol removal from wastewater, due to their textural and chemical properties.

Keywords: SBA - 15, sequential molding, copper, platinum, nanostructured carbons.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 Esquema mostrando a formação do material mesoporoso a partir de diferentes moldes: (a) Carbono mesoporoso CMK-1 (réplica inversa da MCM-48) e (b) carbono mesoporoso CMK-3 (réplica inversa da SBA-15).....18
- Figura 2.2 Representação esquemática da SBA-15, antes e depois da calcinação.....19
- Figura 2.3 Micrografias eletrônicas de varredura e de transmissão da SBA-15 sintetizadas: (a) com agitação e (b) sem agitação e empregando temperatura de maturação de 28, 40 e 55 ° C.....20
- Figura 2.4 Representação esquemática da técnica de moldagem usando mesoporosa sílicas mesoporosas ou aluminossilicatos.....22
- Figura 2,5 Esquema mostrando a estrutura dos sólidos obtidos durante as etapas do método de moldagem empregada na obtenção do carvão mesoporoso ordenado (CMK-3) a partir da sílica mesoestruturada SBA-15.....23
- Figura 3.1 Esquema mostrando as etapas de preparação dos carbonos mesoporosos.....28
- Figura 4.1 Curvas de perda de massa (---TG) e da derivada da perda de massa (- -DTG) das amostras obtidas: (a) carbono puro (Amostra C) e contendo (b) 1% de cobre (Amostra CCu1), (c) 1% de platina (Amostra CPt) e (d) ambos os metais (Amostra CPtCu1).....34
- Figura 4.2 Espectros de FTIR da SBA-15: (a) antes e (b) após a calcina.....38
- Figura 4.3 Espectros de FTIR da amostra: (a) carbono puro e das amostras impregnadas com cobre 1% (b) CCu1, 3% (c) CCu3 e 5% (d) CCu5.....39

Figura 4.4 Espectros de FTIR das amostras impregnadas com platina e contendo, ou não, cobre. Amostras: (a) contendo 1% de platina (CPt), (b),(c) e (d) contendo 1% de platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu3 e CPtCu5), respectivamente.....40

Figura 4.5 Perfis de difração de raios X da SBA-15 (a) em baixos ângulos e (b) em altos ângulos.....41

Figura 4.6 Perfis de difração de raios X do carbono oriundo da SBA-15, na região de altos ângulos.....42

Figura 4.7 Perfis de difração de raios X em altos ângulos das amostras contendo cobre: (a) 1% (CCu1), (b) 3% (CCu3) e (c) 5% (CCu5). Os símbolos (+) representam os halos do carbono e (♠) os picos da fase $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$42

Figura 4.8 Perfis de difração de raios X das amostras com: (a) 1% de platina (CPt) e 1% de platina e 1% (b) ,3% (c) e 5%(d) de cobre (CPtCu1, CPtCu5 e CPtCu5), respectivamente. Os simbolos (+) representam os halos amorfo do carbono, (♠) oa picos da fase $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ e (*) a fase metálica da platina.....44

Figura 4.9 Espectros Raman: (a) da amostra de carbono puro(c) e das amostras (b) contendo 1% de platina (CPt), (c) 1% de cobre (CCu 1) e (d) 1% de platina com 1% cobre (CPtCu 1).....45

Figura 4.10 (a) Isotermas de adsorção (●) e dessorção (○) de nitrogênio da e (b) distribuição de poros da SBA-15.....48

Figura 4.11 (a) Isotermas de adsorção (●) e dessorção (○) de nitrogênio e (b) distribuição de poros do carbono puro (C).....48

Figura 4.12 Isotermas de adsorção (●) e dessorção (○) de nitrogênio das amostras contendo cobre (a) 1% (CCu1), (b) 3% (CCu3) e (c) 5% (CCu5).....50

Figura 4.13 Isotermas de adsorção (●) e dessorção (○) de nitrogênio das amostras contendo (a) 1% de platina, (b), (c) e (d) contendo 1% de platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu5 e CPtCu5), respectivamente.....	51
Figura 4.14 Distribuição de poros: a) Amostras: CCu 1 (■) , CCu 3 (●) e CCu 5 (▲) e b) Amostras: CPt (◆), CPtCu 1 (■) , CPtCu 3 (●) e CPtCu 5 (▲).....	53
Figura 4.15 Perfil de redução á temperatura programada do carbono puro (Amostra C).....	53
Figura 4.16 Perfil de redução a temperatura programada das amostras com 1% (a), 3% (b) e 5% (c) de cobre (Amostras CCu1, CCu3, CCu5, respectivamente) e da amostra contendo (d) 1% de platina (Amostra CPT).....	54
Figura 4.17 Perfis de redução à temperatura programada das amostras contendo 1% de platina e 1% (a), 3% (b) e 5% (c) de cobre (Amostras CPtCu1, CPtCu3, CPtCu5, respectivamente).....	56
Figura 4.18 Micrografias eletrônicas de varredura: (a), (b), (c) da SBA-15 e (d), (e), (f) do carbono nanoestruturado.....	57
Figura 4.19 Micrografias eletrônicas de varredura das amostras com 1% de cobre (Amostra CCu 1): (a) e (b), com 3% de cobre (Amostra CCu 3): (c) e (d) com 3% de cobre e com 5% de cobre (Amostra CCu 5): (e) e (f).....	58
Figura 4.20 Micrografias eletrônicas de varredura das amostras com 1% de platina e 1% de cobre (Amostra CPtCu 1): (a) e (b) 1% de platina e 3% de cobre (AmostraCPtCu 3): (c) e (d) 1% de platina e 5% de cobre (Amostra CPtCu 5): (e) e (f)).....	58
Figura 4.21 Micrografias eletrônicas de varredura das amostras: (a) e (b) contendo 1% de platina (CPt).....	59

Figura 4.22 Micrografia eletrônica de varredura do mapeamento do cobre (a) e espectro de EDS (b) da Amostra contendo 1% de cobre (CCu1).....61

Figura 4.23 Micrografias eletrônicas de varredura do mapeamento da platina (a), do cobre (b) e espectro de EDS (c) da amostra com 1% de cobre e 1% de platina (CPtCu1) 61

Figura 4.24 Micrografia eletrônica de varredura do mapeamento da platina (a) e Espectro de EDS (b) da amostra contendo 1% de platina e 5% de cobre (CPtCu 5).....62

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores nanoestruturados.....	26
Tabela 3.2 Gases utilizados na síntese e caracterização dos catalisadores nanoestruturados.....	26
Tabela 3.3 Nomenclatura e configuração dos catalisadores.....	29
Tabela 4.1 Perdas de massa das amostras de carbono nanoestruturado determinadas por termogravimetria das amostras: carbono puro (C) e contendo cobre (CCu1); platina (CPt) e cobre e platina (CPtCu1).....	35
Tabela 4.2 Teores de cobre e platina obtidos a partir de fluorescência de raios X dos materiais baseados em carbonos contendo 1% de platina (CPt), 1, 3 e 5% de cobre (CCu1, CCu3 e CCu5) e contendo platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu3 e CPtCu5) respectivamente.....	37
Tabela 4.3 Distância interplanar das amostras contendo cobre: 1% (CCu1), 3% (CCu3) e 5% (CCu5).....	43
Tabela 4.4 Distância interplanar das amostras impregnadas com cobre e ou platina. Amostras: contendo 1% de platina (CPt); contendo 1% de platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu3 e CPtCu5), respectivamente.....	44
Tabela 4.5 Posição das bandas G e D e razão de intensidades (I_D/I_G) das amostras de carbono puro (C) e das amostras contendo: 1% de cobre (CCu1), 1% de platina (CPt) e 1% de cobre com 1% de platina (CPtCu1).....	46
Tabela 4.6 Valores de área superficial específica (S_g), diâmetro de poros (D_{poros}) e volume de mesoporos (V_{meso}) do molde mesoporosa (SBA-15) e do carbono nanoestruturado (c).....	49

Tabela 4.7 Valores de área superficial específica (S_g), diâmetro de poros (D_{poros}) e volume de mesoporos (V_{meso}) das amostras de carbono puro (c), contendo 1,3 e 5% de cobre (CCu1, CCu5 e CCu5), contendo 1% de platina (CPt), contendo 1% de platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu5 e CPtCu5), respectivamente.....52

Tabela 4.8 Composição química elementar da sacarose e amostras contendo 1,3 e 5% de cobre (CCu1, CCu5 e CCu5), contendo 1% de platina (CPt), contendo 1% de platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu5 e CPtCu5), respectivamente.....60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

- C – Carbono obtido a partir da SBA-15
- CMK-n – Carbon Mesostructured from Kaist
- CWAO – Catalytic Wet Air Oxidation
- CWPO - Catalytic wet Peroxide Oxidation
- D_{poros} – Diâmetro de poros
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- DRX – Difração de Raios X
- DTG – Diferencial Termogravimétrica
- EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MPa – Mega Pascal
- OMCs – Ordered Mesoporous Carbon
- OMM – Ordered Mesoporous Material
- ppb – Parte por bilhão
- POAs – Processos Oxidativos Avançados
- PSA - Pressure Swing Adsorption
- SCWO - Super Critical Water Oxidation
- SBA– Santa Barbara Amorphous
- SEM – Scanning Electron Microscope
- S_g – Área superficial específica
- TG – Termogravimetria
- TOC – Total Organic Carbon
- UV – Ultra Violeta
- V_{meso} – Volume de mesoporos
- V_p – Volume de poros

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.1 Objetivos Gerais.....	3
1.2.2 Objetivos Específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 IMPACTO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS AO MEIO AMBIENTE.....	4
2.2 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE FENÓIS EM EFLUENTES.....	5
2.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COMBINADOS.....	9
2.3.1 Processos de oxidação avançados usando catalisadores homogêneos.....	10
2.3.2 Processos de oxidação avançados usando catalisadores heterogêneos.....	11
2.4 CATALISADORES METÁLICOS EMPREGADOS NOS PROCESSOS OXIDATIVOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	14
2.5 PROPRIEDADES E OBTENÇÃO DOS CARBONOS NANOESTRUTURADOS	15
2.5.1 Estrutura e propriedade do molde mesoporoso SBA-15.....	18
2.5.2 Preparações dos carbonos nanoporosos pelo método da moldagem sequencial.....	21
2.5.3 Emprego dos carbonos nanoestruturados.....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1 PROCEDÊNCIA DOS REAGENTES E GASES.....	26
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	27
3.2.1 Preparação o molde mesoporoso SBA-15	27
3.2.2 Síntese do carbono mesoporos.....	27
3.2.3 Impregnação do carbono mesoporoso.....	28
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	29
3.3.1 Termogravimetria.....	30
3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	30
3.3.3 Medida de porosidade e Área Superficial.....	30
3.3.4 Difração de Raios X.....	31
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X.....	31

3.3.6 Espectroscopia Raman.....	32
3.3.7 Fluorescência de raios X.....	32
3.3.8. Redução à temperatura programada.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 TERMOGRAVIMETRIA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	34
4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	36
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	37
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	40
4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	45
4.6 POROSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	47
4.7 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	53
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	56
4.9 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X.....	59
5 CONCLUSÕES.....	63
PERSPECTIVAS.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Grande parte dos resíduos industriais, que frequentemente contêm elevados teores de compostos orgânicos, está na forma de corrente aquosa. Dentre eles, estão os compostos fenólicos que são contaminantes comumente encontrados em águas residuais provenientes de diversas atividades industriais. Esses compostos podem causar vários problemas na qualidade da água, tais como gosto e odores desagradáveis mesmo em concentrações muito baixas (cerca de 5 ppb); em concentrações superiores a 2 mg/L, este poluente apresenta elevado grau de toxidez. Além disso, em geral, os compostos fenólicos possuem elevadas demandas de oxigênio (2,4 mg/mg de fenol), altamente prejudicial a vida aquática (LUIS *et al.*, 2010).

Devido à toxidez desses compostos, é cada vez maior a preocupação dos órgãos governamentais com a remoção desses poluentes em águas residuais das muitas indústrias de processamento, incluindo as indústrias de alimentos, as indústrias farmacêuticas e as indústrias químicas e petroquímicas (SANTOS *et al.*, 2002). Muitos compostos fenólicos estão classificados como poluentes prioritários, causando efeitos nocivos aos seres humanos e aos ecossistemas (NERENGERILE *et al.*, 2011). Além disso, alguns compostos intermediários apresentam estruturas mais complexas e geralmente são mais tóxicos que o fenol (BRITTO e RANGEL, 2008).

Dessa forma, a remoção de compostos fenólicos das águas residuais torna-se indispensável na prática industrial. Os métodos comuns de remoção de fenóis envolvem processos físicos ou químicos, tais como o tratamento biológico, o tratamento com carvão ativado, os processos térmicos ou o arraste com ar (AHMARRUZAMAN, 2008). Entretanto, apesar de eficazes, eles apresentam desvantagens, por exemplo, a não regeneração do carvão ativado ou a eliminação de resíduos tóxicos no caso da extração do tipo líquido-líquido (FAN *et al.*, 2010).

De modo geral, os métodos convencionais apresentam diversas limitações, aumentando o interesse dos pesquisadores pelo desenvolvimento de rotas mais

eficientes, tais como os Processos de Oxidação Avançada (POAs). Estes métodos permitem explorar a alta reatividade de radicais hidroxila na oxidação dos poluentes, se tornando uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos (KIM *et al.*, 2011).

A eficiência desses métodos, na remoção de poluentes de efluentes líquidos, pode ser ainda mais aumentada, pela sua associação com os catalisadores heterogêneos. Dessa maneira, um grande número de materiais contendo, metais nobres (platina, rutênio, paládio, ródio, irídio e prata) e óxidos metálicos (manganês, cobalto, cobre, zinco, vanádio, níquel, ferro, bismuto e titânio), suportados ou intercalados em óxidos, carvões, argilas, zeólitas e polímeros tem sido avaliado, tendo sido identificados catalisadores ativos e seletivos na remoção de compostos orgânicos (VALKAJ *et al.*, 2007; BRITTO, 2006).

Neste contexto, os catalisadores de metais de transição e de metais nobres, suportados em óxidos, materiais baseados em carbono, sílica ou zeólitas, têm se mostrado promissores, principalmente no abatimento de fenol em efluentes. Entre os diversos catalisadores e suportes avaliados, os carbonos nanoestruturados têm recebido atenção especial devido à sua estrutura peculiar de poros e suas propriedades mecânicas e eletrônicas. Esses materiais se apresentam como candidatos promissores como suportes, como catalisadores e como adsorventes, devido à alta área superficial específica, aos poros de tamanho controlável, à fácil funcionalização e à elevada estabilidade térmica e química (JUN *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2008; HU *et al.*, 2012).

Dessa forma, os materiais carbonáceos com propriedades texturais adequadas têm sido empregados como suporte ou como catalisadores em diversas reações, proporcionando a elevada dispersão dos sítios ativos. Dentre estes materiais, destaca-se o carbono mesoporoso CMK-3, oriundo da SBA-15, por possuir elevada área superficial específica, estreita distribuição de poros e microporos em sua estrutura. Dessa forma, esse sólido tem sido empregado em inúmeros processos tais como remoção de corantes e de compostos orgânicos de efluentes aquosos, estocagem de metano e adsorção de dióxido de carbono, entre outros. Nos estudos de remoção de compostos fenólicos do meio aquoso, o carbono mesoporoso CMK-3 tem se apresentado promissor, quando empregado

como suporte de catalisadores ou como adsorvente no abatimento de fenóis (VELOSO, 2009b; HAQUE *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2012). Entretanto, novos estudos ainda devem ser conduzidos, de modo a obter catalisadores mais eficientes.

Considerando estes aspectos, neste trabalho, foram desenvolvidos catalisadores nanoestruturados pelo método de modelagem sequencial, impregnados com uma combinação de metais de transição e metais nobres. Com o objetivo de impedir ou minimizar a lixiviação do metal ativo na reação, para uso futuro na mineralização de fenol em efluentes industriais, de modo a reduzir os impactos ambientais. A SBA-15 foi utilizada como molde dos carbonos nanoestruturados, devido às suas propriedades estruturais, produzindo catalisadores para emprego no tratamento de águas residuais industriais.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores baseados em carbonos nanoestruturados resistentes a lixiviação, através da combinação de metais, para o abatimento de fenóis em efluentes industriais, de modo a minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte desses compostos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- I. Preparar materiais baseados em carbono nanoestruturado, usando a sílica SBA-15 como molde para emprego como suporte catalítico.
- II. Desenvolver catalisadores baseados em cobre e platina suportados em carbono nanoestruturado, destinados à mineralização de fenóis em efluentes industriais.
- III. Estudar o efeito da variação do teor de cobre sobre as propriedades dos catalisadores nanoestruturados.
- IV. Estudar o efeito da adição da platina sobre as propriedades de catalisadores de cobre suportado em carbono estruturado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 IMPACTO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS AO MEIO AMBIENTE

Nos últimos anos, a contaminação da água se tornou um assunto crítico, contribuindo para a crescente preocupação mundial com a preservação do meio ambiente. A qualidade dos recursos hídricos está cada vez pior, devido ao crescimento populacional, ao rápido desenvolvimento das indústrias químicas e petroquímicas, às atividades agrícolas e às alterações geológicas e ambientais, (ALI *et al.*, 2012). A contínua liberação de diversos contaminantes tais como compostos orgânicos e resíduos agrícolas e nucleares, entre outros, no meio ambiente, gera prejuízos à vida aquática e à saúde humana (SOON e HAMEED, 2011). Dessa forma, desde o início de século XXI, a humanidade começou a enfrentar o problema da falta de água como uma ameaça à vida no planeta, afetando mais de 40% da população mundial (PERA-TITUS *et al.* 2004).

O desenvolvimento industrial e agrícola e o crescimento da população são fatores que vêm reduzindo progressivamente os recursos de água potável. As indústrias de petróleo e petroquímica, de gaseificação do carvão, de carbonização, farmacêutica, de herbicidas e de papel e celulose, entre outras, geram continuamente poluentes altamente tóxicos e cancerígenos (BEKER *et al.*, 2010; LI, *et al.*, 2014), que são comumente dispostos no meio ambiente, causando a contaminação das águas. Entre esses poluentes, o fenol é um dos compostos orgânicos, considerado como contaminante prioritário pela Agência de Proteção Ambiental, sendo comumente encontrado em águas residuais das mais diversas atividades industriais (SANTOS *et al.*, 2009; NERENGERILE *et al.*, 2011).

A elevada toxidez dos compostos fenólicos pode representar riscos para a saúde humana e causar sérios danos aos organismos aquáticos, mesmo em baixas concentrações (FAN *et al.*, 2010; PARK *et al.*, 2012). Em seres humanos, o fenol, quando em contato com a pele, é rapidamente absorvido e pode causar queimaduras. A exposição ao fenol pode resultar em coma, convulsões, cianose e morte. Além disso, o fenol afeta o fígado, os rins, os pulmões e o sistema vascular, sendo a ingestão de 1 g desse composto mortal ao homem (BUSCA *et al.*, 2008). Em ambientes aquáticos, a presença destes contaminantes, em níveis de ppm, afeta

as propriedades organolépticas da água (LUIS *et al.*, 2010). Os compostos fenólicos são também tóxicos aos peixes, mesmo em concentrações de 1-2 ppm e à maioria dos organismos aquáticos. Além disso, quando presente na água, na faixa de 10-100 ppm, o fenol gera toxicidade aguda ao homem e, portanto, o tratamento de poluentes fenólicos é essencial antes da eliminação do efluente, nos cursos de água (BOBUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2012).

Dessa forma, a remoção do fenol e seus derivados, de efluentes industriais, tem recebido muita atenção nos últimos anos. Além disso, por apresentarem elevados índices de toxicidade, eles são geralmente usados como compostos modelos em estudos de tratamento de efluentes visando à melhoria da qualidade da água (BUSCA *et al.*, 2008; LIOTTA *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2011; ALI *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2014).

2.2 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE FENÓIS EM EFLUENTES

As tecnologias de tratamento de efluentes envolvem processos biológicos, químicos e físicos, todas apresentando vantagens e desvantagens (AHMARRUZAMAN, 2008). Dentre os processos convencionais utilizados na remoção de fenol em efluentes industriais pode-se destacar: o tratamento biológico, a incineração, os processos de extração, a adsorção com carvão ativado, os processos térmicos e a osmose reversa. Também são empregados outros métodos alternativos, envolvendo a oxidação de compostos orgânicos com reagentes como o ar ou o oxigênio em fase aquosa, tais como a oxidação eletroquímica ou o uso de permanganato de potássio, cloro, peróxido de hidrogênio ou ozônio. Entre essas técnicas, os Processos Oxidação Avançada (POAs) têm se apresentado como os mais promissores no tratamento de efluentes industriais, devido à oxidação parcial dos compostos orgânicos em intermediários biodegradáveis ou à mineralização completa do poluente, produzindo tipicamente dióxido de carbono e água (PERA-TITUS *et al.*, 2004; SHUKLA *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2011; BOBUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2012).

As tecnologias convencionais têm sido muito utilizadas no tratamento de águas residuais, embora apresentem algumas desvantagens. O processo biológico

requer muito tempo para os microorganismos degradarem os poluentes, além de não ser adequado ao tratamento de contaminantes tóxicos e produzir grandes quantidades de lodo. Por outro lado, a incineração é adequada para tratar efluentes com uma demanda química de oxigênio (DQO) acima de 100 g/L, exigindo elevada demanda de energia e apresenta considerável emissão de outros compostos tóxicos, tais como dioxinas e furano; além disso, do ponto de vista ecológico é um processo que pode disseminar poeira (DEBELLEFONTAINE *et al.*, 1995; KIM *et al.*, 2011).

Os processos de extração líquido-líquido consistem nas etapas de extração e regeneração. Na extração, os compostos fenólicos são solubilizados e, posteriormente, o solvente é regenerado em fase aquosa de forma que o poluente seja eliminado (MESSIKH *et al.*, 2007). Este método, geralmente, é utilizado em efluentes com concentrações superiores a 1000 ppm de fenol (PALMA *et al.* 2007; BUSCA *et al.*, 2008). Outra desvantagem é que muitos solventes orgânicos, empregados nesse processo, são tóxicos e inflamáveis, gerando prejuízos ao meio ambiente. Dessa forma, muitos estudos têm sido conduzidos visando a empregar processos solventes “verdes”, tais como os líquidos iônicos (ZHAO *et al.*, 2005).

As demais técnicas, tais como floculação, precipitação, osmose reversa e adsorção, requerem um pós-tratamento para eliminar os poluentes. Por outro lado, a adsorção do poluente em sólidos porosos, tais como carvão ativado, argilas e sólidos mesoporosos, são eficazes na remoção de compostos orgânicos, mas esse processo apenas transfere o contaminante da fase líquida para a fase sólida (AHMARRUZAMAN, 2008).

Essas limitações, dos métodos convencionais, têm incentivado os pesquisadores a desenvolverem processos mais eficientes, tais como os POAs, em se explora a alta reatividade de radicais hidroxila na oxidação, que se tornou a tecnologia mais promissora no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos (BUSCA *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2011). Dessa forma, vários processos de oxidação avançada, tais como a fotólise, fotocátalise, oxidação com ar, oxidação com ozônio e a oxidação com peróxido de hidrogênio, foram desenvolvidos visando a eliminar os compostos fenólicos em águas residuais. Entre os POAs, aqueles que apresentam maior viabilidade e eficiência são os processos de oxidação úmida associada a catalisadores, quando comparados àqueles que utilizam o oxidante

isoladamente, principalmente quando os poluentes estão em baixas concentrações. (BRITTO e RANGEL, 2008; SHUKLA *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2011).

A fotólise é um processo fotoquímico em que se emprega a luz ultravioleta para fragmentar as moléculas orgânicas poluentes em moléculas mais leves (GOSLAN *et al.*, 2006). Entretanto, a absorvância da luz ultravioleta é elevada em água, exigindo alta intensidade da luz para obter um tratamento eficiente. Por outro lado, quando a luz ultravioleta é combinada com um agente oxidante, o processo se torna mais eficiente, devido à geração de espécies hidroxila, que são muito ativas na degradação do compostos orgânicos (WANG *et al.*, 2000; GOGATE *et al.*, 2004; GOSLAN *et al.*, 2006)

Na fotocatalise, a degradação dos compostos orgânicos ocorre em presença de luz ultravioleta ou visível, proveniente da iluminação solar ou artificial, em presença de um fotocatalisador semiconductor, sendo o dióxido de titânio, o mais utilizado (WANG e SONG, 2006; XU *et al.*, 2008; WANG e YU, 2013). Esse processo tem por finalidade a produção de radicais hidroxila *in situ*. Em condições reacionais adequadas, os compostos fenólicos, incluindo os não biodegradáveis, podem ser convertidos em outros compostos relativamente inofensivos ou a dióxido de carbono e água. No entanto, esse processo apresenta algumas desvantagens, tais como a rápida desativação do catalisador e a necessidade do controle de diversas variáveis, como pH, temperatura, intensidade da luz, projeto do reator e composição do catalisador (AHMED *et al.*, 2011).

Em processos empregando a oxidação com ar, geralmente são necessárias elevadas temperaturas e pressões, o que eleva os custos dessa tecnologia. Neste caso, a reação ocorre em duas etapas; na primeira delas, a molécula de oxigênio é transferida da fase gasosa para fase líquida e, posteriormente, ela reage com a matéria orgânica promovendo a mineralização dos poluentes (DEBELLEFONTAINE *et al.*, 1995). Entretanto, essa técnica é limitada pela baixa taxa de oxidação e pela natureza de alguns complexos tais como os compostos poliflorados, bifenóis e os poliaromáticos (GOGATE e PANDIT, 2004).

Uma variação eficiente dessa técnica é proporcionada pelo uso de fluidos supercríticos, gerando os processos de Oxidação com Água Supercrítica (*Super Critical Water Oxidation, SCWO*), em que são empregadas condições reacionais acima do ponto crítico da água. Usualmente, são empregadas temperaturas

variando de 400 a 650 °C e pressões entre 25 e 35 MPa. Em geral, essa técnica é empregada em efluentes industriais com resíduos de natureza química complexa (PORTELA *et al.*, 2001). Quando a técnica é associada a catalisadores, gera o processo de Oxidação Úmida Catalítica (*Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO*), que vem se tornando uma tecnologia econômica e ecologicamente promissora na conversão dos compostos orgânicos em intermediários mais leves ou em produtos mineralizados (FORTUNY *et al.*, 1998; CASTRO *et al.*, 2009b; KIM *et al.*, 2011).

A ozonização é uma tecnologia amplamente empregada na purificação da água e também muito eficiente no tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos. O ozônio é um dos mais fortes oxidantes e, de acordo com seu elevado potencial de redução, pode atuar em meio ácido ou básico. Além disso, ele pode ser facilmente gerado com uma lâmpada ultravioleta ou uma descarga elétrica e o ozônio pode ser convertido em oxigênio (SANO *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2000; BUSCA *et al.*, 2008). Nessa técnica, o ozônio reage com os compostos fenólicos de duas maneiras: através de reações diretas, que são altamente seletivas e lentas, ou os radicais hidroxila provenientes da decomposição do ozônio reagem com os compostos orgânicos de forma não seletiva e rápida (WU *et al.*, 2000; TURHAN e UZMAN, 2008). Além disso, esse processo também pode ser associado a catalisadores, promovendo um aumento significativo na degradação do fenol. Contudo, existem diversos aspectos ainda não explorados, em relação à intensificação da degradação com o uso simultâneo do ozônio e catalisadores (SANO *et al.*, 2007).

A oxidação com peróxido de hidrogênio surgiu como uma alternativa promissora para o tratamento de águas residuais. O peróxido de hidrogênio não forma produtos nocivos, é um reagente não tóxico e ecológico, além de possuir um custo relativamente baixo, quando comparado a outros oxidantes (LIOTTA *et al.*, 2009). A técnica de *Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO)* é uma das mais promissoras quando comparada com a oxidação catalítica com ar e ozônio, em função das propriedades oxidantes do peróxido de hidrogênio, que são aumentadas pela presença do catalisador, gerando maior quantidade de radicais hidroxila e promovendo maior mineralização dos compostos orgânicos (BRITTO *et al.*, 2008; LIOTTA *et al.* 2009; SHI *et al.*, 2012). Além disso, empregando pressões variando de 0,1-0,5 MPa e temperaturas inferiores a 80 °C, pode-se tratar grandes volumes

de água sem um elevado gasto energético (BERRAULT *et al.*, 2000; INCHAURRONDO *et al.*, 2012).

Nos processos avançados de oxidação, o agente oxidante pode ser empregado isolado (ESPLUGAS *et al.*, 2002; GOGATE e PANDIT, 2004) ou associado a um catalisador homogêneo ou heterogêneo (BUSCA *et al.* 2008; KIM *et al.*, 2011; BOBUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2012). Esses processos se tornam mais eficientes quando associados a catalisadores heterogêneos, evitando a posterior etapa de separação do catalisador, como na catálise homogênea. Dessa forma, diversos catalisadores têm sido propostos para processos catalíticos empregando oxidantes, tais como óxidos, polímeros, zeólitas, sílicas e materiais carbonáceos, contendo metais nobres e/ou metais de transição, permitindo a completa mineralização dos poluentes orgânicos (BRITTO, 2006; VALKAJ *et al.*, 2007; BRITTO *et al.*, 2008; ANBIA e GHAFARI, 2009; VELOSO, 2009b; LIOU *et al.*, 2009; SHUKLA *et al.*, 2010; HAQUE, *et al.*, 2010; PACURARUI *et al.*, 2013; LI, *et al.*, 2014) .

2.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COMBINADOS

Embora diversos processos oxidativos estejam descritos na literatura, visando ao tratamento de efluentes industriais que contém substâncias altamente tóxicas, nem todos degradam o contaminante ou minimizam a sua toxicidade, mas apenas transferem-no para outra fase. Além disso, a maioria dos compostos orgânicos é resistente aos tratamentos convencionais (biológicos e físico-químicos). Por essas razões, a combinação de diferentes técnicas tem sido uma alternativa promissora para melhorar a performance no tratamento do fenol.

Nos processos de oxidação avançada (POAs), o agente oxidante (oxigênio, ozônio ou peróxido de hidrogênio) gera radicais hidroxila que são as espécies ativas responsáveis pela degradação da matéria orgânica. Esses radicais são altamente instáveis, devido a sua alta reatividade e precisam ser produzidos continuamente (ESPLUGAS *et al.*, 2002). Dessa forma, para aumentar a produção dessas espécies no meio reacional tem sido desenvolvido diversos sistemas homogêneos e heterogêneos, considerando a ausência ou a presença do catalisador sólido.

Essas técnicas apresentam diversas vantagens sobre os processos de oxidação convencionais, uma das quais é a possibilidade de tratar isoladamente um único poluente ou um grupo de poluentes. Além disso, através da escolha adequada do catalisador, é possível não somente controlar o grau da conversão dos poluentes, mas também direcionar a reação para rotas que impeçam a formação de poluentes secundários (FORTUNY *et al.*, 1998; BARRAULT *et al.*, 2000; MARTÍNEZ *et al.*, 2005).

2.3.1 Processos de oxidação avançados usando catalisadores homogêneos

Nos sistemas homogêneos, não são empregados catalisadores sólidos e os compostos orgânicos são degradados associando-se o agente oxidante com uma radiação, o ultrassom, o reagente Fenton ou com a combinação dos mesmos.

Os processos de fotólise empregam apenas a radiação para degradar os poluentes e geralmente possuem uma baixa eficiência. Por essa razão, a luz ultravioleta é combinada com oxidantes, tais como o peróxido de hidrogênio, o ozônio ou ambos. Outros processos, utilizando ultrassom, também podem ser combinados com o peróxido de hidrogênio ou o ozônio, visando a aumentar a taxa de degradação dos compostos orgânicos através dos radicais hidroxila. Apesar disso, as reações podem alcançar elevadas temperaturas e pressões (ESPLUGAS *et al.*, 2002; GOGATE e PANDIT, 2004), elevando o custo do processo que, também, é aumentado pelas altas quantidades do agente oxidante, geralmente empregadas no processo.

O processo Fenton homogêneo é um dos mais populares no abatimento de compostos orgânicos (PERA-TITUS *et al.*, 2004; LEE e SEDLAK, 2009; ELSHAFEI *et al.*, 2010; ANOTAI *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2012). O sistema Fenton foi descoberto por Henry John Horstman Fenton que, em 1893, publicou seu primeiro artigo sobre o mecanismo Fenton no *Journal of the Chemical Society*. Entretanto, apenas em 1930, o processo foi reconhecido, por propor o mecanismo baseado nos radicais hidroxilas (KOPPENOL, 1993). Essa técnica pode ser empregada no tratamento de uma variedade de resíduos industriais, contendo uma ampla gama de compostos orgânicos como fenóis, formaldeído, pesticidas, conservantes de madeira, aditivos de plástico e produtos químicos de borracha, assim como no

tratamento de lamas e solos contaminados, reduzindo a toxicidade através da mineralização dos compostos (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Nos sistemas Fenton, os compostos orgânicos são degradados em presença de radicais hidroxila, gerados a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio, potencializada pelos íons ferro, que agem como um catalisador homogêneo. Esse processo é diretamente influenciado pelo pH do meio reacional e, normalmente, são empregados meios ácidos ($\text{pH} < 3,0$), sendo necessário para controle do pH a adição de ácidos ou bases (LEE e SEDLAK, 2009). As vantagens dessa técnica são o baixo custo, fácil operação e a não produção de produtos tóxicos (ANOTAI *et al.*, 2010). Entretanto, o processo Fenton produz quantidades elevadas de lama devido ao precipitado de ferro (III), o que requer etapas de separação e eliminação adicionais. Assim como a reação do ferro (II) com o peróxido leva à produção de espécies de ferro (IV) (que não são capazes de degradar os compostos orgânicos levando a perda de eficiência) quando a degradação ocorre em meio neutro, esses fatos são considerados como limitantes dessa técnica. Por outro lado, formas de reter e reutilizar o catalisador necessitam ser investigadas para sua aplicação efetiva (LEE e SEDLAK, 2009; ELSHAFEI *et al.*, 2010).

Devido a essas limitações, diversas modificações têm sido propostas, visando a otimizar o processo Fenton, tais como o uso combinado desse processo com eletricidade (processo eletro-Fenton) e/ou com luz ultravioleta (processo foto-Fenton). Este último processo é considerado o mais promissor, em relação àqueles que empregam apenas o íon de ferro associado ao oxidante, por permitir a redução do ferro (III) a ferro (II) e promover a completa mineralização dos compostos orgânicos (HERMOSILA *et al.*, 2009). Além disso, tem havido um interesse crescente no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para superar diversas dificuldades como o controle do pH e as etapas de separação e regeneração do catalisador (LIOTTA *et al.*, 2009; RANGEL *et al.*, 2010; SOON e HAMEED, 2011; BOBUPONNUSAMI e MATHUKUMAR, 2012).

2.3.2 Processos de oxidação avançados usando catalisadores heterogêneos

Os métodos de oxidação empregando catalisadores heterogêneos são tecnologias promissoras no abatimento de compostos orgânicos, por promover a

completa mineralização dos poluentes, em condições próxima as ambientais, com alta eficiência energética (MUHAMMAD *et al.*, 2012).

Os catalisadores heterogêneos empregados devem apresentar, como principais propriedades, elevada capacidade de conversão dos poluentes, estabilidade física e química, que podem estar presentes nas correntes a serem tratadas. Diversos materiais tais como óxidos, argilas, polímeros, zeólitas e materiais carbonáceos, contendo metais nobres (platina, paládio, irídio, ródio e rutênio) e/ou metais de transição (cobre, cobalto, ferro, níquel e manganês, entre outros), têm se apresentado como alternativas promissoras na mineralização dos compostos orgânicos em sistemas combinados (SU *et al.*, 2005; BRITTO, 2006; LIU *et al.*, 2006; ANBIA e GHAFARI, 2009; KIM *et al.*, 2009; VELOSO, 2009b; SHUKLA *et al.*, 2010; HAQUE *et al.*, 2010; MUHAMMAD *et al.*, 2012; PACURARUI *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2014).

No caso das argilas, a capacidade de troca iônica tem sido explorada juntamente com a elevada área superficial específica Barrault *et al.* (2000), por exemplo, empregaram argilas pilarizadas contendo espécies de ferro e cobre, na oxidação catalítica do fenol com peróxido de hidrogênio e observaram que as argilas pilarizadas eram ativas na conversão do fenol. Observou-se que o ferro promoveu a redução do carbono orgânico total (TOC) em cerca de 80%, a 70 °C, apenas com um pequeno excesso de peróxido de hidrogênio, indicando a eficiência na mineralização do fenol.

As zeólitas têm sido amplamente usadas nos sistemas combinados. Esses sólidos são microporosos, que vão de poros bem estreitos a poros largos, tais como zeólita Y, Beta, 13X, ZSM 5, entre outras. Esses materiais têm apresentado elevada atividade catalítica e estabilidade, em processos de oxidação com catalisadores associados a oxidantes, aumentando a eficiência dos sistemas heterogêneos. Entretanto, esses materiais possuem porosidade limitada, o que restringe a sua aplicação (VALKAJ *et al.*, 2007; GRANATO *et al.*, 2008; GONZALEZ-OLMOS *et al.*, 2012). Dessa forma, vários estudos vêm sendo conduzidos para produzir zeólitas com diâmetro de poros na região de mesoporosos, com o objetivo de aumentar o acesso dos reagentes e produtos nos poros durante a reação catalítica (WANG *et al.*, 2009; GRECCO e RANGEL, 2013; LIU *et al.*, 2014)).

Os materiais carbonáceos, tais como carvão ativado, nanotubos, nanofibras e carbonos nanoestruturados, têm recebido uma atenção especial devido à elevada área superficial específica, à estrutura de poros, à fácil funcionalização e à elevada estabilidade térmica e química. Devido a essas propriedades, eles têm sido empregados em uma gama de processos de oxidação avançada (JUN *et al.*, 2003; BRITTO *et al.*, 2008; YANG *et al.*, 2008; VELOSO, 2009b; HU *et al.*, 2012).

Os carvões ativados são largamente empregados em uma grande variedade de processos, tais como filtração, purificação, descoloração, desodorização, remoção de cloro e desintoxicação de águas potáveis. Esses materiais são também usados na recuperação de solventes e na purificação de ambientes e de produtos químicos e alimentícios, assim como em indústrias metalúrgicas e na recuperação de ouro, prata e outros metais (POLAERT *et al.*, 2002; CASTRO *et al.*, 2009a). Além disso, eles apresentam elevado desempenho como catalisadores e como suportes catalíticos. Em todas as aplicações, esses materiais apresentam a vantagem de baixo custo, uma vez que podem ser obtidos a partir de resíduos industriais ou da agricultura (BRITTO *et al.*, 2008; LIOU *et al.*, 2009; BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010; SOON e HAMEED, 2011; LIMA *et al.*, 2013).

Os carvões ativados vêm sendo empregados como catalisadores com sucesso na remoção de poluentes orgânicos em solução aquosa. O uso desses catalisadores ainda possibilita a combinação da capacidade de adsorção com as propriedades catalíticas, levando a uma maior eficiência na remoção dos poluentes (LIOU *et al.*, 2009; BEKER *et al.*, 2010 e SOON e HAMEED, 2011). Britto e colaboradores (2006), por exemplo, investigaram a oxidação úmida do fenol com peróxido de hidrogênio sobre catalisadores de cobre suportado em um carvão derivado de resinas sulfônicas poliméricas, empregando um efluente industrial. Foi observado um abatimento de 99%, no processo conduzido em pressão atmosférica. O efluente do reator era constituído principalmente de ácidos orgânicos (oxálico e acético) e dióxido de carbono, indicando a mineralização de parte do fenol.

Nos últimos anos, os materiais de carbonos nanoestruturados tais como nanotubos e nanofibras também têm sido empregados na remoção de poluentes em efluentes industriais, devido às propriedades estrutural, mecânicas e eletrônicas (PAN *et al.*, 2004). Yang e colaboradores (2008), por exemplo prepararam nanotubos de carbonos com multicamadas funcionalizados, visando a aumentar a

concentração de sítios ácidos na superfície. Os materiais produzidos foram eficientes na oxidação do fenol com oxigênio no sistema CWO, apresentando elevada atividade catalítica e promovendo o abatimento de 100% do poluente.

Entre os materiais baseados em carbono destacam-se, ainda, os carbonos nanoestruturados, que surgem como uma alternativa promissora por possuírem estrutura de poros controlados, réplicas inversas de matérias com poros ordenados e com as propriedades dos materiais carbonáceos, além de elevada capacidade de adsorção (LIU *et al.*, 2006; SUI *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2012). Em um trabalho anterior do nosso grupo Veloso e Rangel (2009b), foram preparados carbonos nanoestruturados, como réplicas inversas da SBA-15 e da zéolita 13X, que foram empregados como suportes de catalisadores de cobre e/ ou ferro. Os catalisadores foram avaliados no abatimento de fenol por via úmida e conduziram a elevadas conversões (70-100%), em presença de peróxido de hidrogênio, sob pressão atmosférica. Outros tipo de carbonos nanoestruturados também têm se mostrado como catalisadores promissores na mineralização de compostos orgânicos, em sistemas heterogêneos, aumentando a eficiência dos processos (ANBIA e GHAFARI, 2009; SORAIA-SANCHEZ *et al.*, 2011; SUI *et al.*, 2011; CHUN *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2014).

2.4 CATALISADORES METÁLICOS EMPREGADOS NOS PROCESSOS OXIDATIVOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Diversos catalisadores metálicos têm sido empregados nos processos oxidativos avançados, de modo a aumentar ainda mais a eficiência desses processos. Dessa forma, catalisadores contendo metais tais como cobre ou ferro têm sido empregados na oxidação de fenol por peróxido de hidrogênio em fase líquida, sendo obtidas conversões próximas de 100% do poluente, indicando que esses catalisadores são eficientes na reação (VALKAJ *et al.*, 2007; BRITTO *et al.*, 2008; LIOU *et al.*, 2009; SHUKLA *et al.*, 2010; CHUN *et al.*, 2012). Na oxidação do fenol, a atividade de catalisadores contendo óxidos de metálicos diminuiu na ordem: $\text{CuO} > \text{CoO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{MnO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_3 > \text{YO}_2 > \text{Cd}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{Bi}_2\text{O}_3$. Embora os óxidos de metais não-nobres sejam geralmente catalisadores menos ativos que

os metais nobres e sofrerem lixiviação mais facilmente, na maioria das aplicações, os óxidos são mais adequadas por serem resistentes ao envenenamento. Entretanto, geralmente são combinados dois ou mais catalisadores de óxidos de metálicos, a fim de aumentar a seletividade e atividade catalíticas (PIRKANNIEMI e SILLANPAA, 2002).

Diferentes tipos de catalisadores, obtidos pela combinação de metais de transição (como o cobre e ferro) e/ou metais nobre (platina, ródio, rutênio e paládio) vêm sendo estudados (CAO *et al.*, 2003; VELOSO, 2009; SHI *et al.*, 2012; MAHATA *et al.*, 2013). Os metais não nobres suportados frequentemente sofrem lixiviação, principalmente os catalisadores de cobre, que são muito vulneráveis à oxidação úmida e meio ácido (pH em torno de 3,5), causada pelos compostos intermediários ácidos, durante a reação de mineralização dos compostos orgânicos (SANTOS *et al.*, 2005). Em processos de oxidação a ar muitas tentativas têm sido investigadas para evitar ou reduzir a lixiviação de metais pesados através da modificação da composição do catalisador com a introdução de promotores, tais como platina, rutênio e paládio, que aumentam a seletividade do catalisador reduzindo a formação de compostos intermediários durante a reação, e também o depósito de coque devido às propriedades redox do metal nesse tipo de processo (KIM *et al.*, 2011). Dessa forma, surge o interesse em desenvolver catalisadores que combinem os metais de transição e os metais nobres, com o fim de reduzir a lixiviação da fase metálica e diminuir a formação de compostos intermediários tóxicos, nos processos oxidativos com peróxido de hidrogênio.

2.5 PROPRIEDADES E OBTENÇÃO DOS CARBONOS NANOESTRUTURADOS

Os materiais carbonáceos são largamente empregados em uma gama de processos de oxidação avançada. O carvão ativado foi, durante muito tempo, empregado como adsorvente no tratamento da água e, também, como catalisadores em diversos processos. O termo “ativado” indica a porosidade elevada desses materiais, que pode ser alcançada pela decomposição térmica de substâncias voláteis durante a carbonização ou por ativação física ou química (SMITH *et al.*, 2009). Um grande número de carvões ativados pode ser obtido comercialmente ou

sintetizados, a depender da matéria prima e da técnica de ativação utilizada. (FORTUNY *et al.*, 1998; AHUMADA *et al.*, 2002; BRITO *et al.*, 2008; CASTRO *et al.*, 2009; LIOU *et al.*, 2009; BEKER *et al.*, 2010).

Outros materiais carbonáceos têm sido estudados como catalisadores e/ou suportes catalíticos em diversos processos, incluindo a remoção de poluentes orgânicos em efluentes industriais. Com a descoberta do *buckminsterfullereno* (C60), um material carbonáceo com estrutura em forma de gaiola sintetizada por Kroto e colaboradores (1985) dando origem à família fulerenos, assim como dos nanotubos de carbono por Lijima (1991), empregando um método similar ao da síntese dos fulerenos, surgiu o interesse dos pesquisadores em explorar novos materiais de carbono. Dessa forma, esses e outros materiais, tais como os carbonos porosos nanoestruturados, os nanotubos e as nanofibras de carbono vêm sendo amplamente estudados (KROTO *et al.*, 1989; LIJIMA, 1991).

O primeiro carbono mesoporoso sintetizado foi o CMK-1, oriundo da MCM-48 (Ryoo *et al.*, 1999) que deu origem, posteriormente, ao desenvolvimento de outros carbonos mesoporosos empregando estruturas porosas tais como MCM-48, SBA-1, SBA-15, SBA-16 e KIT-6, designados como materiais CMK-n (*Carbon Mesostuctured por KAIST*). Essa nova classe de materiais de carbono é atrativa para diversas aplicações como catalisadores ou suportes (VELOSO, 2009b; ANBIA e GHAFARI, 2009; SUI *et al.*, 2011; CHUN *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2014). Eles são obtidos como réplicas inversas das estruturas porosas de diversas peneiras moleculares, tais como, zeólitas ou silicas porosas, que atuam como moldes da matriz carbonácea. Diversos compostos são utilizados como precursores de carbono, tais como álcool furfurílico, acrilonitrila, sacarose, glicerol, acetato de vinil e pireno, entre outros. (JUN *et al.*, 2000; FUERTES, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2006; INGAT *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2011).

De acordo com o tipo de molde nanoestruturado utilizado, são obtidos carbonos com diferentes estruturas e diâmetro de poros (RYOO e JOO, 2004). Dentre os carbonos porosos nanoestruturados, os materiais mesoporosos ordenados (OMM) são reconhecidos como suportes promissores de nanopartículas, por suas propriedades especiais, tais como a distribuição de tamanho de poro uniforme, a elevada área superficial específica e porosidade, a elevada estabilidade mecânica e química e a alta condutividade elétrica. Devido a essas propriedades,

estes materiais são de grande interesse científico, em vários campos, especialmente em catálise heterogênea, em processos de adsorção, em sistemas de armazenamento de hidrogênio, em química supramolecular e na tecnologia verde (JUN *et al.*, 2003; ZHOU *et al.*, 2004; SAINI *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2012; LEE *et al.*, 2012).

Além dessas propriedades, os carbonos nanoestruturados também podem ser funcionalizados com vários tipos de grupos inorgânicos, orgânicos e organometálicos, alterando a sua composição superficial. Em 2003, Jun *et al.*, funcionalizaram carbonos mesoporosos através do tratamento com ácido nítrico, para gerar grupos carboxílicos na superfície desses materiais. Nesse processo, empregou-se aminas e posterior impregnação com cobre, sendo os catalisadores avaliados na conversão do ciclohexano. Os materiais funcionalizados apresentaram maior estabilidade térmica e maior resistência a ácidos e bases (HUANG e SHEN, 2012; PENG *et al.*, 2014).

Um grande número de carbonos nanoestruturados foi sintetizado utilizando materiais com tamanhos de poros em nanoescala. Entretanto, os carbonos preparados a partir de modelos inorgânicos de sílica vêm recebendo maior atenção, nos últimos anos, por causa de sua versatilidade e seletividade. Os materiais porosos de carbono com estruturas regulares são normalmente obtidos pelo método de réplica (*nanocasting*), que emprega nanoestruturas como moldes. Na Figura 2.1, são mostradas estruturas mesoporosas de carbono (CMK-n), obtidas empregando-se a sacarose como precursor de carbono e a MCM-48 e SBA-15 como moldes mesoporosos (JOO *et al.*, 2001; VINU *et al.*, 2006; SAINI *et al.*, 2010).

Esses materiais podem ser obtidos por diversos métodos tais como deposição ar, auto-moldagem e moldagem sequencial, entre outros. Dentre eles, o método mais utilizado tem sido a moldagem sequencial, que consiste na carbonização de compostos orgânicos no nanoespaço de um molde inorgânico e posterior remoção do molde, para obter a estrutura de carbono. Na síntese do carbono usando sílica mesoporosa, os precursores de carbono são infiltrados nos mesoporos do molde em meio ácido, sendo convertido em carbono por pirólise. Posteriormente, o molde é facilmente removido com ácido fluorídrico ou hidróxido de sódio à temperatura ambiente ou com aquecimento, obtendo-se réplicas inversas do material mesoporoso utilizado como molde (RYOO e JOO, 2004).

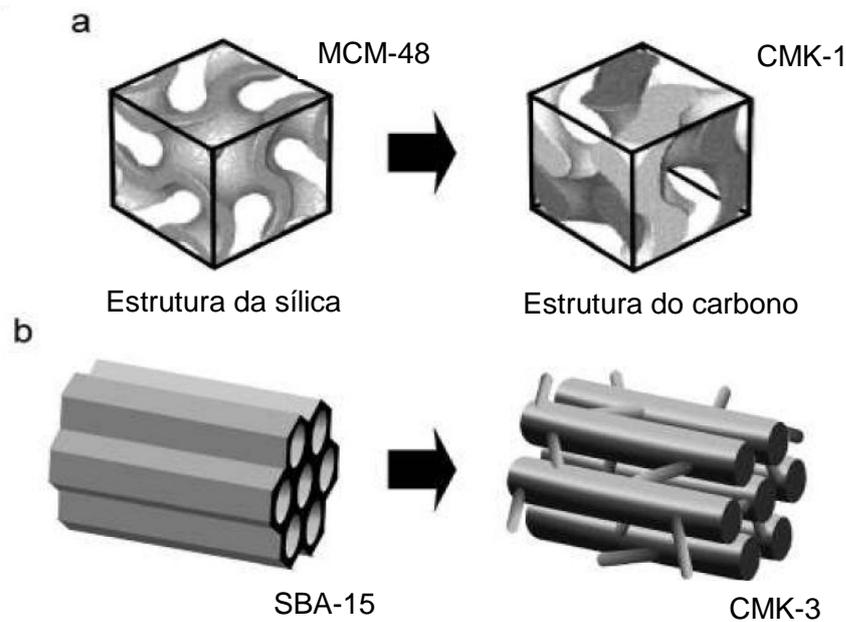


Figura 2.1 Esquema mostrando a formação do material mesoporoso a partir de diferentes moldes: (a) Carbono mesoporoso CMK-1 (réplica inversa da MCM-48) e (b) carbono mesoporoso CMK-3 (réplica inversa da SBA-15) (VINU *et al.*, 2006).

Vários materiais de carbono nanoestruturado obtidos pela moldagem sequencial, empregando moldes mesoporosos, têm sido descritos na literatura. Entretanto, o CMK-3, oriundo da sílica mesoporosa SBA-15, tem recebido uma atenção especial, devido à sua estrutura peculiar de poros que combina microporos e mesoporos. Este material tem sido empregado, com sucesso, como suportes de catalisadores ativos no abatimento de compostos fenólicos em efluentes industriais (LIU *et al.*, 2006; VELOSO, 2009; SUI *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2014).

2.5.1 Estrutura e Propriedades do molde mesoporoso SBA-15

Os silicatos mesoestruturados altamente ordenados da família SBA (*Santa Barbara Amorphous*), foram sintetizados a partir de 1998, por Zhao e colaboradores, empregando-se copolímeros triblocos, de fórmula geral $EO_nPO_mEO_n$, como agente direcionador de estrutura. Os sólidos obtidos apresentaram diferentes arranjos periódicos de mesoporos, tais como SBA-1 (arranjo cúbico), SBA-11 (arranjo cúbico), SBA-12 (arranjo hexagonal e sistema tridimensional de poros), SBA-14 (arranjo lamelar), SBA-15 (arranjo hexagonal e sistema bidimensional de poros) e

SBA-16 (arranjo cúbico com estrutura de gaiola). Dentre eles, a SBA-15 recebeu maior atenção devido às suas características estruturais, que combinam microporos (0,5-3 nm) e mesoporos (4-14 nm), em um arranjo hexagonal, com parede mesoporosa de espessura espessa (3-6 nm), o que lhe confere alta estabilidade hidrotérmica em comparação com outros materiais mesoporosos (MEYNEN *et al.*, 2009).

Na síntese da sílica mesoporosa SBA-15, Zhao e colaboradores (1998 b) utilizaram o copolímero tribloco, conhecido como Pluronic P123, com fórmula geral $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, diluído em meio ácido ($pH < 1$). Observou-se que, utilizando concentrações do copolímero superiores a 6 % ou inferiores a 0,5 %, formou-se apenas um silicato amorfo. Além disso, em temperaturas inferiores a 35 °C e superiores a 80 °C, houve a formação de um material pouco ordenado ou de um silicato amorfo. Com base nesses resultados, concluiu-se que as condições mais adequadas à formação de uma estrutura mesoporosa ordenada do tipo SBA-15 foram: concentrações do copolímero na faixa de 0,5 a 6 % e temperatura de mesoestruturação entre 35 e 80 °C.

Durante o processo de síntese, com a dissociação do copolímero P123, em meio ácido, são liberados óxido de etileno (PEO), que dá origem aos microporos e óxido de propileno (PPO), responsável pelos mesoporos. A Figura 2.2 mostra esquema da estrutura de montagem dos poros na SBA-15 (MEYNEN *et al.*, 2009).

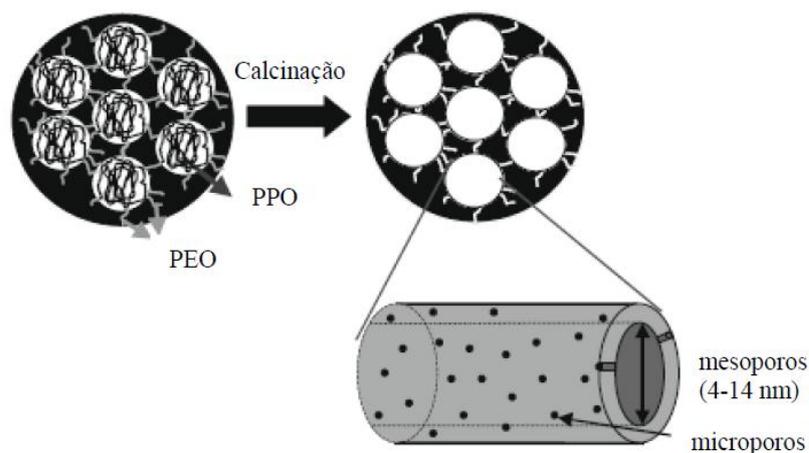


Figura 2.2 Representação esquemática da SBA-15, antes e depois da calcinação (MEYNEN *et al.*, 2009).

A forma e a curvatura dos poros no sólido são importantes para a difusão de moléculas. através da estrutura e capacidade de adsorção do material. Dessa forma, outras modificações nos parâmetros de síntese da SBA-15 têm sido avaliadas, tais como temperatura, tempo de agitação, concentração dos reagentes ou a adição de componentes, que alteram morfologia, tamanho e forma dos poros no material. (JIN *et al.*, 2008; BENAMOR *et al.*, 2012; (MEYNEN *et al.*, 2009).

Benamor e colaboradores (2012), por exemplo, avaliaram a influência dos parâmetros de síntese nas características físico-químicas da SBA-15, variando temperatura (28, 40 ou 55° C), o tempo de envelhecimento (2 a 24 h) e o uso (ou não) da agitação na etapa de maturação. O objetivo principal do trabalho foi acompanhar as transformações do material nas etapas de envelhecimento e maturação. Foi observado que a temperatura de maturação afetava o tempo de precipitação, assim como a porosidade e a morfologia do material resultante. Na Figura 2.3, pode-se observar que a temperatura altera significativamente a morfologia, sendo obtidas morfologias esféricas, arredondadas e fibrosas em função da temperatura empregada.

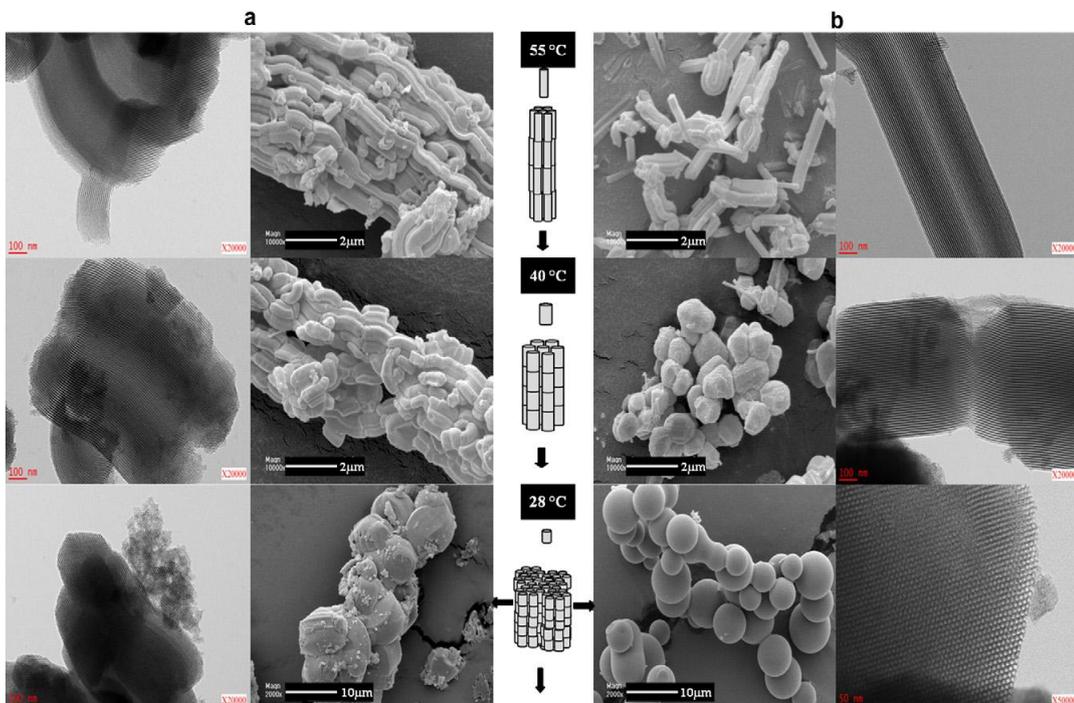


Figura 2.3 Micrografias eletrônicas de varredura e de transmissão da SBA-15 sintetizadas: (a) com agitação e (b) sem agitação e empregando temperatura de maturação de 28, 40 e 55 ° C (BENAMOR *et al.*, 2012).

Por outro lado, a agitação favoreceu apenas a formação de grandes aglomerados. Os resultados indicaram que a morfologia das partículas é resultante de um processo rápido de montagem da micela, que ocorre exclusivamente na fase inicial da etapa de maturação. Logo, os parâmetros de síntese devem ser previamente definidos para a obtenção da morfologia desejada.

Devido às suas propriedades texturais únicas e ajustáveis, a SBA-15 vem sendo utilizada como molde na obtenção de materiais mesoporosos ordenados, como os carbonos mesoporosos ordenados (OMC's) por moldagem sequencial. Este tipo de carbono tem recebido grande atenção devido ao seu potencial de aplicação em diversas áreas, tais como catálise, adsorção ou tecnologia eletrônica avançada (CALVILLO, 2008). Dessa forma, a SBA-15 tem sido empregada em diversos estudos como molde de carbonos nanoestruturados (YANG *et al.*, 2005, VINU *et al.*, 2007; VELOSO, 2009; SAINI *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2012; KUPPAN *et al.*, 2012).

2.5.2 Preparação de carbono nanoporosos pelo método da moldagem sequencial

Em 1999, Ryoo e colaboradores sintetizou o CMK-1 empregando a sílica mesoporosa MCM-48, como molde (*template*). Os mesoporos da MCM-48 foram impregnados com solução aquosa de sacarose, empregando ácido sulfúrico como catalisador. Posteriormente, o material foi carbonizado sob vácuo ou em atmosfera inerte, convertendo a sacarose em carbono e a sílica mesoporosa removida por dissolução em solução aquosa contendo hidróxido de sódio ou ácido fluorídrico.

Após essa primeira síntese, vários trabalhos foram publicados abordando a obtenção dos carbonos nanoestruturados, através da moldagem sequencial. Em geral, a síntese é conduzida pelo preenchimento dos poros de uma matriz inorgânica com um precursor de carbono e posterior carbonização desse compósito. Em seguida, o molde inorgânico é removido por dissolução com ácido fluorídrico ou hidróxido de sódio. Esse procedimento envolve as seguintes etapas: (a) infiltração da estrutura porosa por um material inorgânico (molde) pelo precursor de carbono (um polímero ou prepolímero); (b) polimerização da substância infiltrada; (c)

carbonização dos nanocompósitos formados e (d) eliminação do molde (FUERTES e NEVSKAIA, 2003; RYOO e JOO, 2004).

Essa metodologia foi empregada na obtenção de outros materiais mesoporosos, produzindo materiais de carbono com estruturas diferenciadas. Jun e colaboradores (2000), por exemplo, empregaram uma técnica similar, utilizando a SBA-15, como molde para obter um carbono mesoestruturado denominado CMK-3. Mais tarde, essa técnica ficou conhecida como moldagem sequencial e tem sido descrita como um procedimento alternativo eficiente para a obtenção de carbonos porosos, com características estruturais bem definidas e pré-determinadas. Além disso, pode-se obter carbonos porosos com estreita distribuição de tamanho de poros, quase exclusivamente na faixa de mesoporos e com elevada área superficial específica (SEVILLA *et al.*, 2007).

O princípio da técnica de moldagem pode ser empregado a uma variedade de materiais porosos, desde microporos a mesoporos, utilizando diversas fontes de carbono, tais como a sacarose, álcool furfurílico, resinas de fenol ou gás de acetileno, que serão polimerizados e posteriormente pirolisados para converter o polímero em carbono (VELOSO e RANGEL, 2009). Como mostra a Figura 2.4, podem ser obtidos dois tipos de poros, em forma de haste ou tubo. Para obter a estrutura em forma de haste, a carbonização deve ocorrer após o preenchimento completo dos poros do molde pelo precursor de carbono, enquanto a estrutura em forma de tubo é obtida apenas com o revestimento das paredes do molde poroso (RYOO *et al.*, 2001).

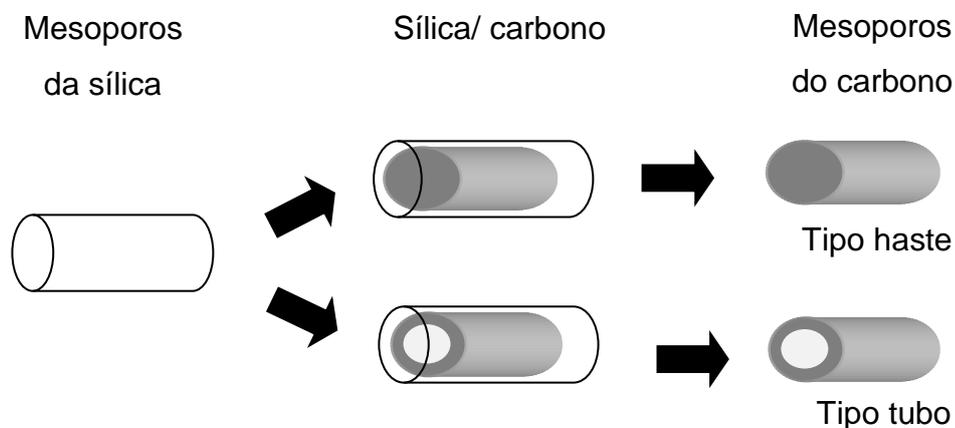


Figura 2.4 Representação esquemática da técnica de moldagem usando mesoporosa sílicas mesoporosas ou aluminossilicatos (RYOO *et al.*, 2001).

Este método é muito utilizado na síntese de carbonos mesoporosos, e dependendo do tipo de sílica mesoestruturada, utilizada como molde, pode-se obter carbonos com diferentes estruturas e tamanho dos poros. A SBA-15 é utilizada para produzir o carbono mesoporoso, (CMK-3) com uma estrutura hexagonal, sendo uma réplica inversa da sílica, como mostra a Figura 2.5 (FUERTES e NEVSKAIA, 2003; FUERTES, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2006).

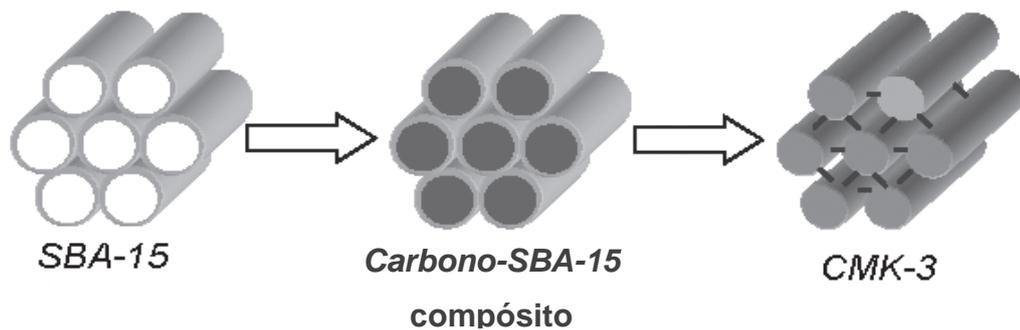


Figura 2.5 Esquema mostrando a estrutura dos sólidos obtidos durante as etapas do método de moldagem empregada na obtenção do carvão mesoporoso ordenado (CMK-3) a partir da sílica mesoestruturada SBA-15 (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

A síntese de carbonos mesoporosos, pela técnica de modelagem sequencial empregando sólidos porosos, usando sílica mesoporosa SBA-15 (molde) e sacarose (precursor de carbono), tem sido sistematicamente investigada, com o objetivo de controlar as propriedades estruturais do material. Vinu *et al.* (2007), por exemplo, propuseram um método para controlar a estrutura porosa, morfologia e outros parâmetros texturais no carbono nanoestruturado, através da variação na concentração de sacarose infiltrada na matriz mesoporosa do molde de sílica, variando a razão sacarose/sílica na faixa de 0,8 a 5,0. Eles observaram que a área superficial específica aumentou com a redução da razão sacarose/sílica, assim como o volume de poros aumentou de 0,57 para 1,31 cm³/g. Esse comportamento foi relacionado ao fato de existir mais espaços vazios nos mesoporos do molde da sílica, levando a uma réplica de carbono com elevado volume de poros e, conseqüentemente, com uma área superficial específica mais alta. Os resultados indicaram que a razão de 1,25 foi a mais adequada para obter materiais

mesoporosos ordenados com os parâmetros texturais desejados. Dessa forma, na escolha do material nanoestruturado, deve ser levado em consideração não apenas o molde poroso, mas também a rota de síntese, a razão de precursor de carbono/molde e as condições do processo.

2.5.3 Emprego dos carbonos nanoestruturados

As características estruturais dos materiais de carbono ordenado, tais como poros uniformes de diâmetro controlável, elevada área superficial específica e volume de poros, conferem aos carbonos nanoestruturados a capacidade de emprego como materiais de referência nos estudos de adsorção, catálise, estocagem de energia e numerosas outras aplicações (RYOO *et al.*, 2001; RYOO e JOO, 2004). Esses materiais possuem uma grande versatilidade, uma vez que as propriedades estruturais são específicas e adaptáveis às exigências do processo em que são empregados. Em todas as aplicações, a estrutura ordenada de poros nos materiais de carbono é a propriedade mais importante, podendo ser modificada para torná-los adequados a cada aplicação (VELOSO, 2009a; VINU *et al.*, 2007). Um grande número de carbonos porosos vem sendo desenvolvido utilizando diversos moldes para obter estruturas nanoestruturadas. Os sólidos mais utilizados são: as zeólitas, a MCM 48 e a SBA-15 que possui uma estrutura mesoporosa com microporos.

A combinação de mesoporos e microporos interligados tem permitido o emprego da CMK-3 em diversos processos tais como, na adsorção de compostos orgânicos voláteis, em processos cíclicos de adsorção, tais como *Pressure Swing Adsorption* (PSA) (SAINI *et al.*, 2010), na adsorção de moléculas de corantes, tais como cloreto de metila tionina, laranja de metila, rodamina B e vermelho Gongo (DONG *et al.*, 2012), na estocagem de metano (ZHOU *et al.*, 2004; SUN *et al.*, 2007), na produção de hidrogênio (BOTAS, 2010), na adsorção de dióxido de carbono (HUANG e SHEN, 2012), como suporte de catalisadores no abatimento de fenol (VELOSO, 2009b), nas células a combustível (KUPPAN *et al.*, 2012), na adsorção de compostos fenólicos (HAQUE *et al.*, 2010) e na esterificação de ácidos graxos (PENG *et al.*, 2010). Dessa forma o CMK-3 é considerado um material nanoestruturado versátil e promissor para aplicações em diversas áreas.

Em trabalho anterior do nosso grupo VELOSO e RANGEL (2009b) foram catalisadores de carbono nanoestruturado contendo cobre e/ou ferro nas concentrações de 5 e 10%, para o abatimento de fenol em efluentes industriais. Os catalisadores foram obtidos pelo método de moldagem seqüencial utilizando a sílica SBA-15 e a zeólita 13 X como moldes. Os catalisadores foram avaliados na oxidação de fenol com peróxido de hidrogênio a 38 e 50 °C e à pressão atmosférica. As conversões mais elevadas foram obtidas a 50 °C, porém, a 38 °C foram obtidas conversões superiores a 90 % sobre os catalisadores contendo cobre suportado no carbono obtido a partir da sílica SBA-15, alcançando a aproximadamente 100 %. Embora se tenha se alcançado conversões elevadas, houve a lixiviação da fase metálica, indicando a necessidade da melhoria desses materiais.

Neste contexto, o presente trabalho visa a desenvolver catalisadores nanoestruturados do tipo CMK-3 contendo cobre (1, 3 e 5%) e platina (1%), com vistas a obter sistemas mais eficientes e com menor lixiviação da fase metálica, isso será alcançado através da adição da platina que, por ser um metal nobre, apresenta elevada resistência a lixiviação em processos de oxidação úmida do fenol.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PROCEDÊNCIA DOS REAGENTES E GASES

Nas Tabelas 3.1 e 3.2, são apresentados os reagentes e gases utilizados na síntese e caracterização dos catalisadores.

Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese dos catalisadores nanoestruturados.

Reagente	Pureza(%v/v)	Fabricante	Fórmula
Ácido clorídrico	37%	Merck	HCl
Álcool etílico	100%	Merck	C ₂ H ₅ O
Ácido fluorídrico	40%	Merck	HF
Ácido hexacloroplatínico	40% (Pt)	Merck	H ₂ Cl ₆ Pt. 6H ₂ O
Ácido sulfúrico	95- 97%	Merck	H ₂ SO ₄
Cloreto de cobre dihidratado	99%	Merck	CuCl ₂ .2H ₂ O
Pluronic 123		Sigma- Aldrich	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀
Sacarose	99%	Merck	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
Tetraetilortosilicato (TEOS)	98%	Merck	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si

Tabela 3.2 Gases utilizados na síntese e caracterização dos catalisadores nanoestruturados.

Gases	Pureza(%v/v)	Fornecedor
Ar sintético	99,995%	White Martins
Nitrogênio	99,996%	White Martins
Mistura 1	5%O ₂ /He	Linde
Mistura 2	5%H ₂ /N ₂	Linde
Hidrogênio	99,996%	White Martins

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Preparação do molde mesoporoso SBA-15

Na obtenção dos carbonos mesoporosos do presente trabalho, o molde utilizado foi a sílica mesoporosa SBA-15. Este sólido foi sintetizado seguindo o método de Zhao et al. (1998b) usando um copolímero (Pluronic P123), como agente direcionador de estrutura, em meio ácido. As sínteses foram realizadas em triplicata, utilizando 12 g do Pluronic 123 (agente direcionador de estrutura) dissolvido, sob agitação a 40 °C, em uma solução contendo 90 g de água desionizada e 360 g de uma solução 2 mol/L de ácido clorídrico. Após a completa dissolução do agente direcionador de estrutura, foram adicionados 25,5 g de tetraetilortossilicato (TEOS), mantendo-se o sistema sob agitação por 5 min. A solução resultante foi transferida para autoclaves que foram mantidas na estufa a 40 °C, por 20 h; em seguida, o sistema foi aquecido até 100 °C e mantidos nesta temperatura por 48 h. Posteriormente, o sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado com água desionizada e álcool para a remoção do agente direcionador de estrutura. O sólido resultante foi seco a 60 °C, por 24 h e calcinado sob fluxo de ar sintético (100 mL/min) a 550 °C, por 6 h.

3.2.2 Síntese do carbono mesoporoso

A síntese do carbono mesoporoso foi baseada no método desenvolvido por JUN *et al.* (2000), introduzindo-se algumas modificações. Nesse processo, foi empregada a rota líquida de impregnação, utilizando a sacarose como precursor de carbono. Na primeira etapa, a sílica SBA-15 (1 g) calcinada foi adicionada a uma solução obtida pela dissolução de 1 g de sacarose, 0,11 g de ácido sulfúrico concentrado e 5 g de água desionizada; a suspensão resultante foi mantida em repouso, por 24 h. Após esse período, a suspensão foi aquecida (1 °C.min⁻¹) até 100 °C e mantida nessa temperatura por 6 h. Em seguida, a temperatura foi elevada até 160 °C e mantida nesse valor por 6 h. Nesta etapa, houve uma redução de 26% na quantidade do precursor de carbono. Em uma segunda etapa, o compósito sílica-

SBA-15/sacarose formado foi adicionado a uma solução contendo 0,64 g de sacarose, 0,07 g de ácido sulfúrico concentrado e 5 g de água deionizada.

A mistura foi novamente aquecida, sob as mesmas condições empregadas anteriormente. Na etapa de carbonização, o compósito obtido foi macerado e aquecido ($2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio ($100\text{ mL}/\text{min}$) por 7 h, como ilustrado na Figura 3.1. O compósito carbono/sílica obtido foi, então, imerso em ácido fluorídrico 40% e mantido em repouso por 24 h, para a dissolução da sílica mesoporosa. Em seguida, foi lavado com uma solução alcoólica, filtrado e finalmente seco a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 12 h.

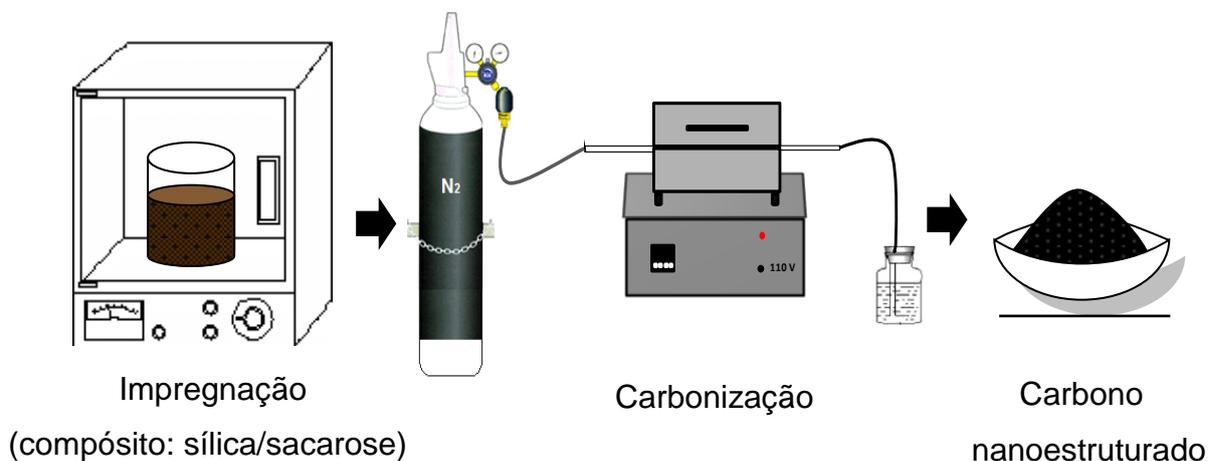


Figura 3.1 Esquema mostrando as etapas de preparação dos carbonos mesoporosos.

3.2.3 Impregnação do carbono mesoporoso

A incorporação do metal na matriz do carbono nanoestruturado se deu por via úmida dos precursores de cobre e/ou platina no carbono mesoporoso. Como precursor de cobre, foi utilizado o cloreto de cobre dihidratado e, como precursor de platina, o ácido hexacloroplátinico. Foram geradas sete amostras de catalisadores com concentrações de 5, 3 e 1 % de cobre e/ou 1% de platina, suportados no carbono mesoporoso de acordo com a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Nomenclatura e composição dos catalisadores.

Catalisadores	Concentração de Cu (%)	Concentração de Pt (%)
CCu 1	1	-
CCu 3	3	-
CCu 5	5	-
CPt	-	1
CPtCu 1	1	1
CPtCu 3	3	1
CPtCu 5	5	1

Na obtenção das amostras com 1, 3 e 5% de cobre, adicionou-se 150 mL de uma solução alcoólica (50% V/V) do precursor da fase metálica (cloreto de cobre) nas concentrações de 0,0032 mol/L, 0,0097 mol/L e 0,016 mol/L, a 3 g de carbono mesoporoso (C). A mistura resultante foi mantida sob agitação, durante 24h.

Após esse período, a amostra foi seca em estufa a 80 °C e o catalisador obtido calcinado a 300 °C por 4 h, sob fluxo de 50 mL/min da mistura 1 (contendo 5% de oxigênio em hélio). Para obter as amostra contendo cobre e platina, utilizou-se soluções 0,0032 mol/L, 0,013 mol/L e 0,017mol/L de cloreto de cobre e 0,001 mol/L de ácido hexacloroplatínico para obter amostras com 1, 3 e 5% de cobre e 1% de platina. Em seguida, seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. Na síntese da amostra contendo apenas 1% de platina utilizou-se apenas a solução 0,001 mol/L de ácido hexacloroplatínico.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As amostras obtidas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: (i) termogravimetria; (ii) espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier; (iii) medida de porosidade e da área superficial específica; (iv) difração de raios X; (v) microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de

raios X; (vi) espectroscopia Raman; (vii) fluorescência de raios X e (viii) redução à temperatura programada.

3.3.1 Termogravimetria

Para estudar a decomposição dos carbonos nanoestruturados e estabelecer a temperatura de calcinação nos compostos metálicos, assim como a estabilidade dos materiais obtidos, foi empregada a técnica de termogravimetria (TG), empregando-se um equipamento de análise termogravimétrica da Shimadzu, modelo TGA-50. Os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min.

3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos para obter informações sobre a presença de grupos funcionais, provenientes do agente direcionador no molde e os grupos na superfície dos carbonos. Os experimentos foram conduzidos em um equipamento Bomem, modelo MB-102, com varredura na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , usando pastilhas de amostras diluídas em brometo de potássio.

3.3.3 Medida de porosidade e área superficial específica

A porosidade e a área superficial específica (S_g) das amostras foram determinadas através das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para analisar as propriedades texturais dos materiais. As medidas foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020, utilizando aproximadamente 0,2 g da amostra. Antes da análise a amostra foi submetida a um pré-tratamento em que foi pesada e aquecida (10 °C. min^{-1}) até 200 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 h, sob vácuo (50 μmHg), para a remoção da água adsorvida no sólido. Em seguida a amostra foi resfriada, novamente pesada e acoplada ao sistema de análise do equipamento. Durante a análise, a amostra foi submetida a pulsos de

nitrogênio até um aumento máximo de pressão de 925 mmHg. Posteriormente, foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e aplicação da teoria de Braunauer, Emmet e Teller (BET) pode-se determinar a área superficial específica. Por outro lado, empregando-se a teoria de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) são obtidas informações sobre o tamanho de poros. Este método é um dos mais utilizados para análise textural de materiais micro e mesoporosos.

3.3.4 Difração de raios X

As análises por difração de raios X foram conduzidas para detectar as estruturas sólidas formadas, empregando-se um equipamento Shimadzu, modelo XRD6000 e usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$). Os experimentos foram conduzidos na faixa de $0,6^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ e $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ empregando-se uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. As amostras foram analisadas pelo método do pó, colocando-se o sólido em um porta-amostra de vidro e levando-o ao equipamento. Utilizou-se fendas DS1, S.S 1 e R.S 0,15 e o método de escaneamento contínuo nas análises a ângulos acima de 10° . Nas análises em ângulos baixos, utilizou-se fendas DS 0.5, S.S 0.5 e R 0,15 e a análise foi conduzida ponto a ponto.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para obter informações sobre a morfologia dos materiais. As amostras foram depositadas em fitas de carbono, previamente coladas no porta amostra e vaporizadas para remoção dos excessos e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6610 LV. As análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, empregadas para determinar a composição química das amostras, foram realizadas no mesmo equipamento utilizando um instrumento X-Max Oxiford de 20 mm^2 .

3.3.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de Raman é um método muito utilizado para analisar a estrutura e propriedades de diferentes materiais de carbono, através da vibração dos átomos de carbono. Através desse método, diversas formas de carbono cristalino e amorfo podem ser identificadas, incluindo o grafite, os fulerenos, os carbono nanoestruturado, os carvões ativados e os nanotubos de carbono, entre outros.

Esses experimentos foram conduzidos para obter informações químicas e estruturais dos materiais de carbono. Os modos de vibração de suportes de carbono mesoporosos foram medidos por espectroscopia de Raman, com comprimentos de onda que vão de 1000 a 2000 cm^{-1} , para avaliar o grau de desordem da rede cristalina dos carbonos, utilizando um equipamento Raman Spectrum da Jasco Incorporated, modelo NRS-5100, número de série B004561420, com detector CCD, usando linha de laser de 532,13 nm. Todas as medidas foram realizadas utilizando lente objetivas de 100X e potencia do laser de 6,1 mW. As amostras foram expostas ao laser 10 vezes e por 15 segundos cada vez.

3.3.7 Fluorescência de raios X

A análise química, visando a quantificar os teores metálicos nas amostras, foi conduzida em um equipamento de fluorescência de raios X da Bruker, modelo S2 PICOFOX, utilizando um fator de diluição de dez vezes e padrão interno a solução de Selênio 1000 ppm da Quimis High Purity.

As amostras foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento:

- i. Destruição da matéria orgânica: pesou-se cerca de 0,2 g de amostra em um cadinho de porcelana, que foi aquecida ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantido nesta temperatura por 30 min, sob fluxo de ar sintético ($200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).
- ii. Ataque por via úmida: foi adicionado, ao resíduo da incineração, 10 mL de água régia (solução 3:1 de HCl/ HNO_3) e o sistema foi aquecido até à ebulição com esferas de vidro, sendo mantido sob refluxo por 10 min, para a completa dissolução do sólido residual;

- iii. Após dissolução, a amostra foi resfriada, diluída com água e em seguida avolumada para 50 mL, em balão volumétrico e analisada por fluorescência de raios X.

3.3.8 Redução à temperatura programada

Os ensaios de redução à temperatura programada (TPR) consistiram em monitorar a redução da amostra submetida ao fluxo de gás redutor em gás inerte, sob aquecimento programado, obtendo-se informações sob a estrutura interna e superficial do sólido.

Os perfis de redução foram obtidos por aquecimento das amostras na faixa de 25 a 1000 °C, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo da mistura 2 (5%H₂/N₂). Os sólidos foram pré-tratados sob fluxo de gás inerte a temperatura de 300 °C (10 °C.min⁻¹, durante 1 h). Os experimentos foram realizados em equipamento Micromeritics modelo AutoChem II 2920, equipado com detector de condutividade térmica (TCD).

Esta técnica consiste em monitorar a redução de uma amostra em presença de uma mistura de hidrogênio com um gás inerte com aumento linear da temperatura. Analisando o perfil da amostra obtem-se informações sobre a estrutura interna e superficial do catalisador, para avaliar as condições próximas àquelas da reação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TERMOGRAVIMETRIA

As curvas de termogravimetria (TG) e a derivada da termogravimetria (DTG) dos carbonos nanoestruturados obtidos, contendo ou não platina (1%) e cobre (1%), estão apresentadas na Figura 4.1. A análise das demais amostras não puderam ser realizadas em tempo hábil.

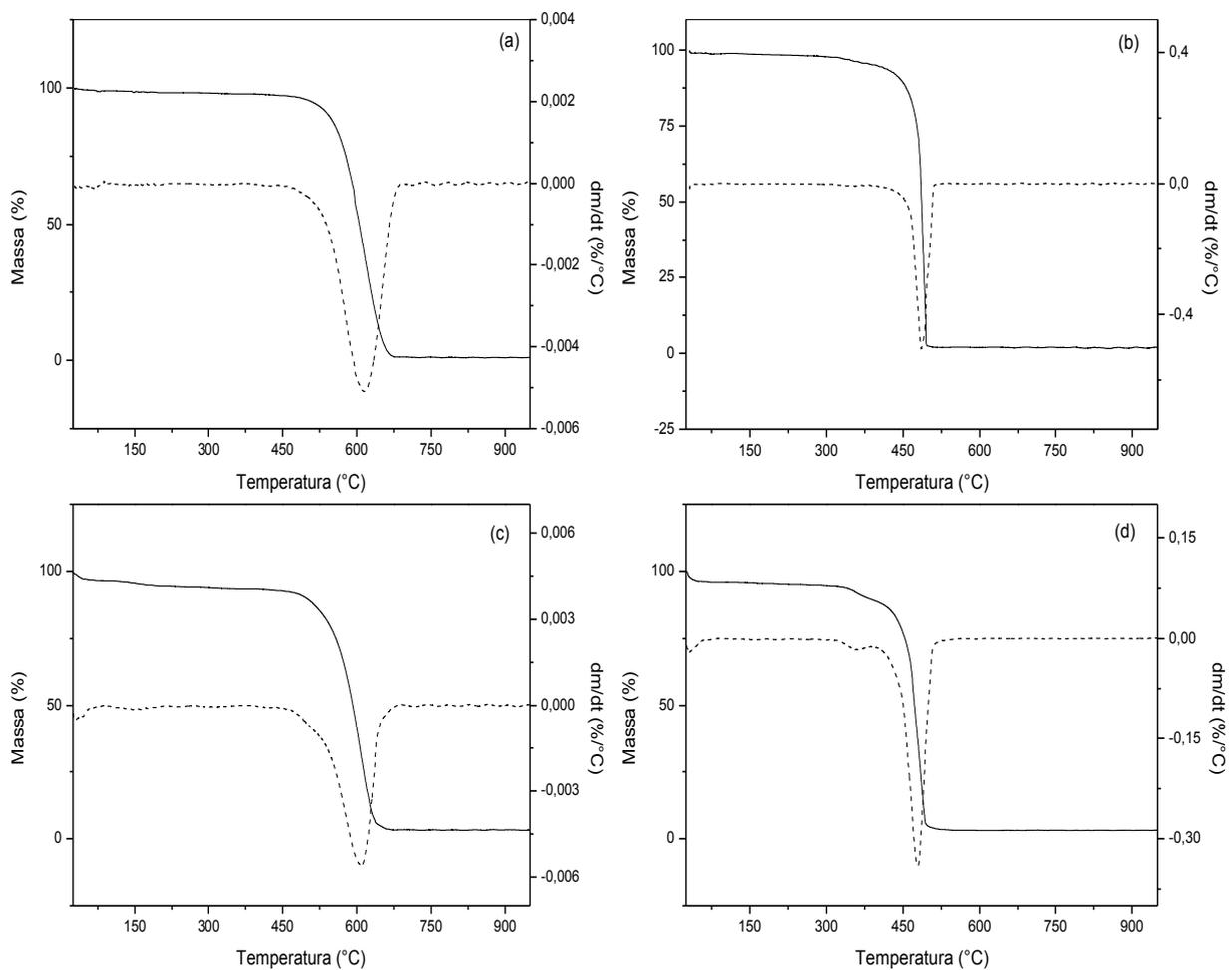


Figura 4.1 Curvas de perda de massa (---TG) e da derivada da perda de massa (- -DTG) das amostras obtidas: (a) carbono puro (Amostra C) e contendo (b) 1% de cobre (Amostra CCu1), (c) 1% de platina (Amostra CPt) e (d) ambos os metais (Amostra CPtCu1).

Em todas as curvas, foi observada uma perda de massa em temperaturas inferiores a 150 °C, atribuída à remoção de água e de outros materiais voláteis adsorvidos na superfície dos sólidos (KALBASI *et al.*, 2011; THIEL *et al.*, 2007). Isto sugere que os materiais possuem afinidade com a água, indicando que os carbonos apresentam superfície hidrofílica.

Pode-se observar que o carbono puro exibiu uma perda de massa acentuada (96,2%) na faixa de temperatura de 451-684 °C, que pode ser atribuída a degradação da matriz carbonácea. Nas amostras contendo cobre, a degradação da matriz carbonácea ocorreu em temperaturas mais baixas (Tabela 4.1), indicando que esses sólidos apresentam resistência térmica mais baixa, quando comparados aos demais. Por outro lado, a amostra contendo platina apresentou o mesmo perfil de perda de massa do carbono puro, indicando que a presença desse metal não provocou alterações na matriz carbonácea. As perdas de massa em temperaturas superiores a 450 °C (nas amostras de carbono puro e contendo apenas platina) e acima de 390 °C (nas Amostras CCu1 e CPtCu1) são atribuídas à degradação da matriz carbonácea, incluindo a decomposição dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais (KALBASI *et al.*, 2011; PRABHU *et al.*, 2011).

Tabela 4.1 Perdas de massa das amostras de carbono nanoestruturado determinadas por termogravimetria das amostras: carbono puro (C) e contendo cobre (CCu1); platina (CPt) e cobre e platina (CPtCu1).

Amostras	Perda de massa de voláteis (%)	Perda máxima de massa (%)	Massa Residual (%)	Faixa de perda máxima (°C)
C	2,8	96,2	1,0	451-684
CCu1	1,7	96,6	1,7	405-510
CPt	4,4	92,5	3,1	450-665
CPtCu1	4,2	92,6	3,2	390-512

A perda de materiais voláteis, a perda máxima, a massa residual e a faixa de temperatura de perda máxima das amostras de carbono puro, CPt, CCu1 e CPtCu1 são, também, mostradas na Tabela 4.1. A massa residual do carbono puro foi 1,0%, sugerindo que a sílica utilizada como molde do carbono mesoestruturado foi quase que completamente removida durante o tratamento com ácido fluorídrico. A adição dos metais nas amostras promoveu um aumento gradativo na massa residual dos sólidos isso pode ser relacionado à não degradação desses metais com a temperatura de 1000 °C, uma vez que as temperaturas de fusão do cobre e da platina é de 1085 e 1078 °C, respectivamente. A platina possui massa atômica três vezes maior que o cobre, o que justifica o aumento de cerca de 2% na massa residual das Amostras CPt e CPtCu1, em relação ao carbono puro. Dessa forma, o resíduo final apresentado pelos materiais é constituído por sílica e/ou cobre e/ou platina não oxidados presentes na matriz dos materiais carbonáceos.

4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os teores de cobre e/ou platina nas amostras, obtidos por fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 4.2. Observa-se que os teores de cobre diferem dos valores esperados, indicando perdas máximas de aproximadamente 50% das amostras impregnadas com cobre. A Amostra CCu1 apresentou o teor de cobre de 0,51%, que corresponde a uma diferença de 49% em relação ao valor esperado. As Amostras CCu3 e CCu5 exibiram também percentuais abaixo dos valores esperados, tendo a diferença diminuído com o aumento da concentração do metal na matriz carbonácea. Essa diferença pode ser atribuída à natureza semi-quantitativa da técnica utilizada, bem como as perdas durante o processo de impregnação dos metais e a digestão das amostras. Nas amostras contendo platina, os valores encontrados foram próximos aos esperados, com uma diferença máxima de 13%. As amostras bimetálicas de cobre e platina (CPtCu1, CPtCu3 e CPtCu5), apresentaram um comportamento similar àquele das amostras contendo apenas cobre.

Tabela 4.2 Teores de cobre e platina obtidos a partir de fluorescência de raios X dos materiais baseados em carbonos contendo 1% de platina (CPt), 1, 3 e 5% de cobre (CCu1, CCu3 e CCu5) e contendo platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu3 e CPtCu5) respectivamente.

Amostra	Valores experimentais		Valores nominais	
	% Cu	% Pt	% Cu	% Pt
CPt	-	0,87	-	1,0
CCu 1	0,51	-	1,0	
CCu 3	1,89	-	3,0	
CCu 5	3,79	-	5,0	
CPtCu 1	0,47	1,14	1,0	1,0
CPtCu 3	2,94	0,99	3,0	1,0
CPtCu 5	3,85	1,11	5,0	1,0

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A decomposição do direcionador de estrutura do molde mesoporoso, durante a calcinação, foi acompanhada através dos espectros de FTIR dos materiais obtidos antes e após a calcinação dos sólidos, que são mostrados na Figura 4.2. No espectro da SBA-15 antes da calcinação, observou-se a presença de bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H, na faixa de 2868 a 2933 cm^{-1} e bandas de deformação simétrica das ligações C-H, entre 1300 e 1500. Estas ligações são características de grupos CH_2 e CH_3 dos óxidos de polietileno e polipropileno presentes no copolímero P123 (SU *et al.*, 2002). Após a calcinação, estas bandas desapareceram, indicando que o processo de calcinação foi eficiente na eliminação deste composto. As bandas observadas nos dois espectros, em torno de 3409 e 1640 cm^{-1} , são associadas à água adsorvida no material. Na amostra não calcinada, a presença de copolímero tribloco que

cobre a superfície da sílica impede a absorção de água adsorvida nos microporos. Dessa forma, a maior intensidade da banda de água adsorvida no espectro da amostra calcinada pode ser atribuído ao aumento no caráter hidrofílico, provavelmente associado com a superfície dos microporos que se tornam acessíveis após a calcinação (BÉRUBÉ e KALIAGUINE, 2008)

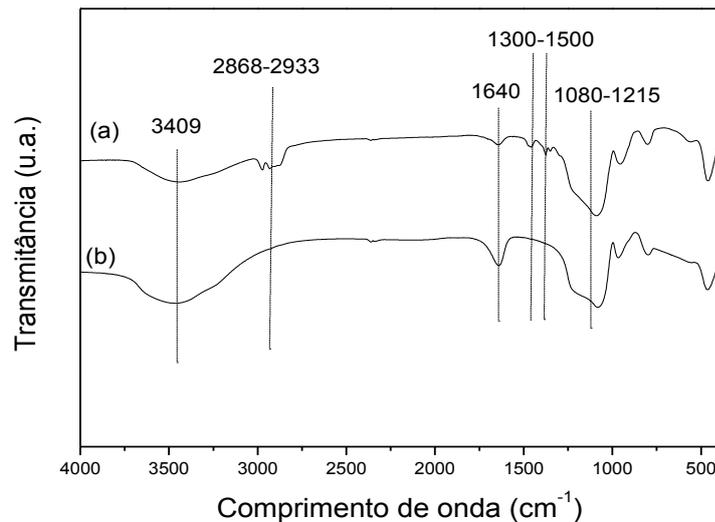


Figura 4.2 Espectros de FTIR da SBA-15: (a) antes e (b) após a calcinação.

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho também foram utilizados para inferir sobre a estrutura mesoporosa da SBA-15. A banda entre 1080 e 1215 cm⁻¹ refere-se às vibrações de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si dos tetraedros da estrutura mesoporosa (SHUKLA *et al.*, 2010).

Os grupos funcionais na superfície dos materiais carbonáceos podem influenciar nas propriedades físicas e químicas desses materiais. Dessa forma, o FTIR foi utilizado para identificar a presença desses grupos nos catalisadores, após a pirólise da sacarose. Os espectros do carbono nanoestruturado e das amostras impregnadas com cobre estão representadas na Figura 4.3. Foi observada uma banda em 1716 cm⁻¹, atribuída às vibrações de estiramento da ligação C=O de grupos oxigenados superficiais, tais como ácidos carboxílicos, cetonas, quinonas, anidridos e os grupos éster. A banda centrada em 1386 cm⁻¹ é proveniente da vibração de deformação dos grupos fenólicos. Por outro lado, a

banda entre 1115 e 1190 cm^{-1} também pode ser atribuída às vibrações de estiramento da ligação C-O dos grupos oxigenados superficiais, que podem estar presentes na superfície dos carbonos (GASPAR *et al.*, 2012). A banda larga na faixa de 3409 cm^{-1} , presente em todas as amostras, é atribuída as vibrações da ligação O-H, que pode ser devido à presença do grupo silanol ou OH grupo de molécula de água adsorvida (SHUKLA *et al.*, 2010; GASPAR *et al.*, 2012).

Todos os espectros apresentaram bandas atribuídas às vibrações das ligações C-C da estrutura do carbono nanoestruturado. A banda em 1580 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação dupla C=C do carbono aromático e a banda centrada em 1170 cm^{-1} é referente às contribuições da ligação C-C, também observada em outros materiais baseados em carbono. Essa banda pode ser atribuída também à ligação Si-O, referente ao resíduo do molde (SBA-15), que não foi totalmente removido durante o tratamento com ácido fluorídrico (GASPAR *et al.*, 2012).

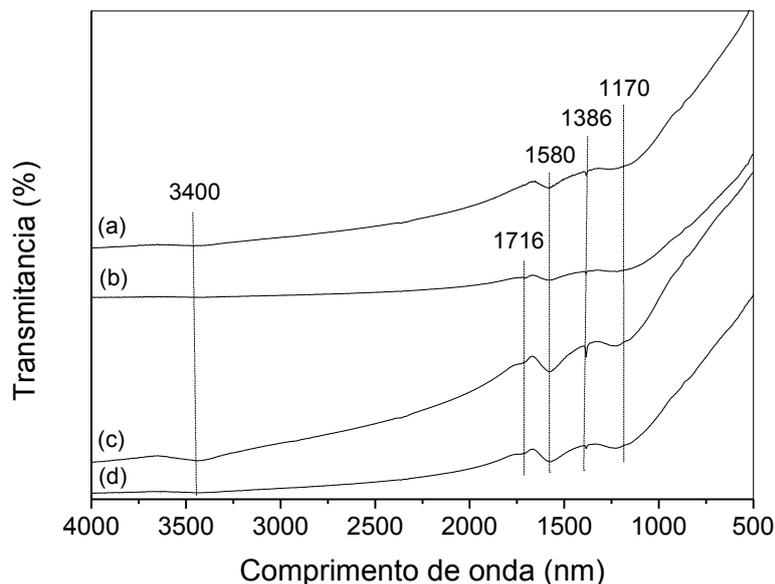


Figura 4.3 Espectros de FTIR da amostra: (a) carbono puro e das amostras impregnadas com cobre 1% (b) CCu1, 3% (c) CCu3 e 5% (d) CCu5.

Na Figura 4.4, são apresentados os espectros das amostras contendo platina e daquelas contendo platina e cobre. Pode-se observar que todas as

amostras apresentaram espectros similares àquelas contendo apenas cobre. Esse fato confirma que não houve alteração nas características estruturais e funcionais dos materiais com a adição dos dois metais na matriz carbonácea.

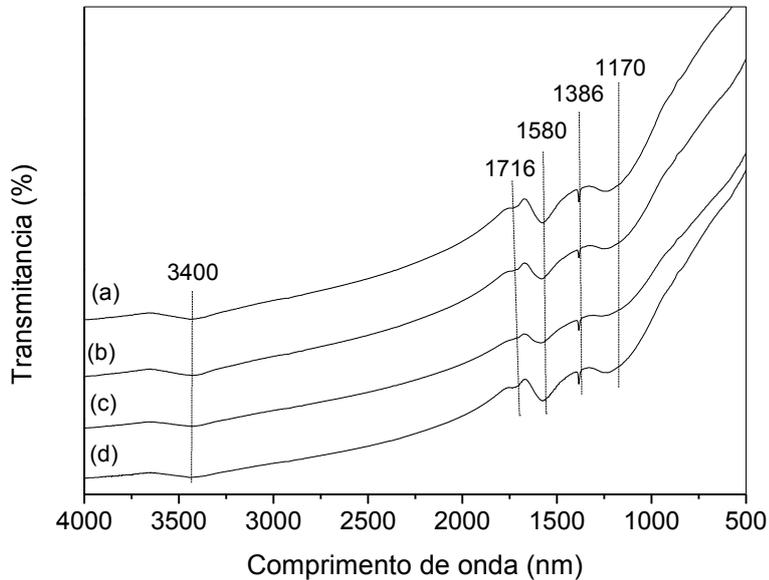


Figura 4.4 Espectros de FTIR das amostras impregnadas com platina e contendo, ou não, cobre. Amostras: (a) contendo 1% de platina (CPt), (b),(c) e (d) contendo 1% de platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu3 e CPtCu5), respectivamente.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os perfis de difração de raios X da amostra SBA-15 são mostrados na Figura 4.5. Na região de baixos ângulos, pode-se observar a presença de três picos em $1,37^\circ$, $1,59^\circ$, $2,13^\circ$ (2θ), que são atribuídos às reflexões dos planos (100), (110) e (200), referentes ao ordenamento de poros, confirmando a formação da estrutura mesoporosa hexagonal da SBA-15 (ZHAO *et al.*, 1998a, MEYNEN *et al.*, 2009; BENAMOR *et al.*, 2012). Na região de altos ângulos, foi observado um halo amorfo centrado em 23° (2θ), característico de materiais amorfos, tal como a sílica mesoporosa SBA-15.

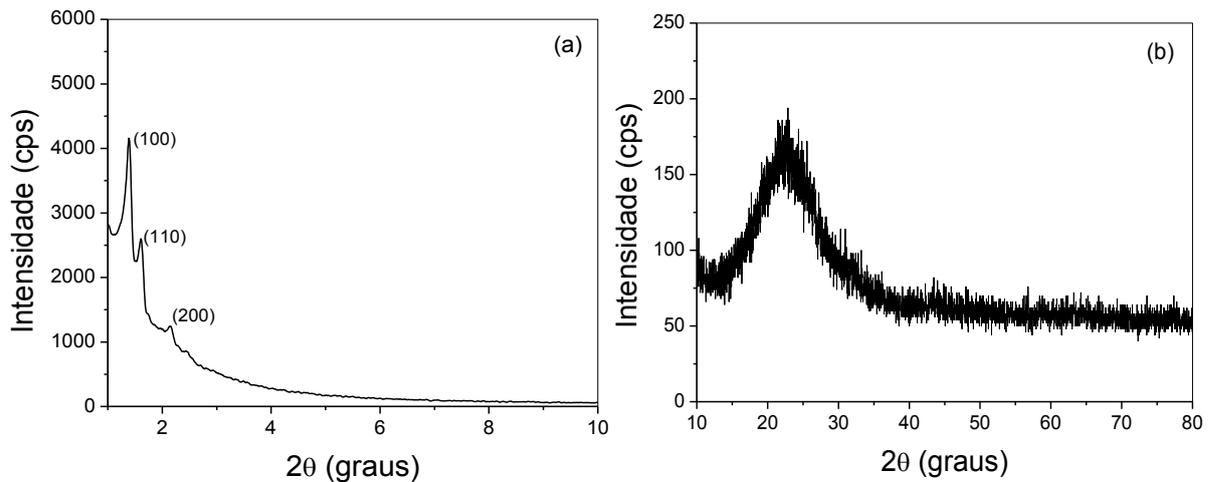


Figura 4.5 Perfis de difração de raios X da SBA-15 (a) em baixos ângulos e (b) em altos ângulos.

No caso da amostra de carbono, o difratograma (Figura 4.6) exibiu halos em torno de 23° (2θ) e 44° (2θ), indicando que o material possui caráter amorfo. Esses halos correspondem aos planos de reflexão (002) e (100) da estrutura do grafite. O difratograma do grafite exibe picos estreitos e intensos, indicando que os planos de camadas de grafeno, das quais o grafite é constituído, estão separadas por uma distância que se repete continuamente. Logo, a presença de picos largos e pouco intensos no difratogramas dos materiais baseados em carbono, tais como os carbonos nanoestruturados, indica irregularidades na organização desses planos, devido à presença de heteroátomos. Esse fato pode ser melhor evidenciado com o aumento na distancia interplanar, calculada a partir do difratograma do carvão preparado ($3,85 \text{ \AA}$), quando comparada com aquela da grafite ($3,36 \text{ \AA}$). O pico largo e de baixa intensidade do plano reflexão (002), inidca que os materiais mesoporosos possuem baixa grafitização (MALDONADO-HODAR *et al.*, 2000; LEI *et al.*, 2009; INAGAKI *et al.*, 2013).

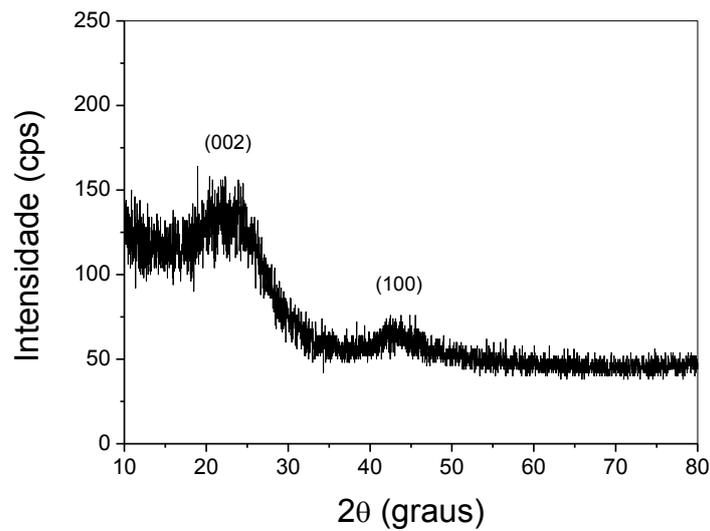


Figura 4.6 Perfis de difração de raios X do carbono oriundo da SBA-15, na região de altos ângulos.

A Figura 4.7 ilustra os padrões de difração de raios X dos catalisadores contendo cobre e a Tabela 4.3 mostra as distâncias interplanares calculadas pela Lei de Bragg. Em todos os casos, foram observados halos amorfos em torno de 23° (2θ) e 44° (2θ), característico do suporte.

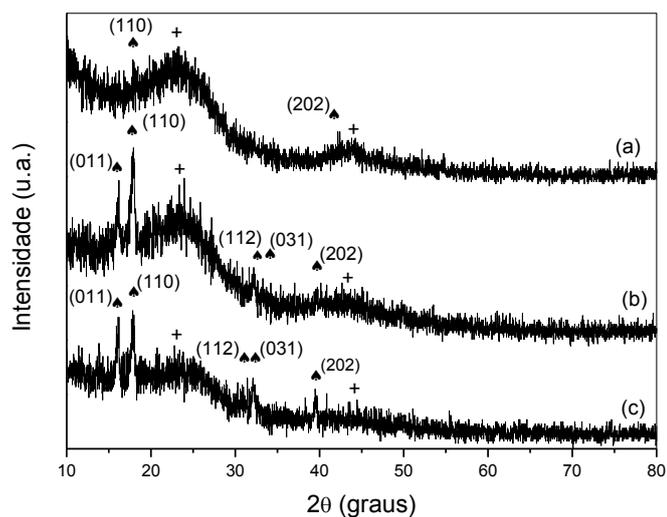


Figura 4.7 Perfis de difração de raios X em altos ângulos das amostras contendo cobre: (a) 1% (CCu1), (b) 3% (CCu3) e (c) 5% (CCu5). Os símbolos (+) representam os halos do carbono e (♣) os picos da fase $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$.

No difratograma da Amostra CCu1, foram observados apenas dois picos referentes à atacamita. Este fato pode ser atribuído à maior interação e, conseqüentemente, maior distribuição do metal no carbono ou à baixa quantidade de metal nessa amostra. No caso da Amostra CCu5, os picos da atacamita apareceram mais intensos.

Tabela 4.3 Distâncias interplanares das amostras contendo cobre: 1% (CCu1), 3% (CCu3) e 5% (CCu5).

Picos (2 θ graus)		Distância (Å)	
CCu1	CCu3 / CCu5	Calculada	JPDS 71-2027 (Atacamita)
-	16,20	5,47	5,47
17,84	17,84	4,97	5,01
-	31,44	2,84	2,83
-	32,10	2,79	2,78
39,50	39,50	2,28	2,26

A Figura 4.8 mostra os difratogramas das amostras contendo platina e a Tabela 4.4 mostra as distâncias interplanares calculadas pela Lei de Bragg. No caso das Amostras CPt e CPtCu1, podem ser observados picos em 39,60°, 46,18° e 67,40° (2 θ), atribuídos às reflexões dos planos (111), (200) e (220) e característicos da estrutura cúbica de face centrada da platina (JPDS 04-0802). Não foram observadas evidências da formação de óxidos ou hidróxidos de platina, indicando que o precursor de platina foi totalmente reduzido.

Nos difratogramas das Amostras CPtCu3 e CPtCu5, observa-se a presença dos picos em 16,14° e 32,12° (2 θ) atribuídos à atacamita. Houve uma redução da intensidade dos picos da platina metálica, em relação ao sólido contendo apenas platina, que pode ser atribuída a interferências devido a uma possível obstrução dos poros, com o aumento do teor de cobre nos materiais. Nota-se, também, que o pico em torno de 39,60° da platina cúbica de face centrada pode estar sobreposto com o pico 39,50° da fase atacamita.

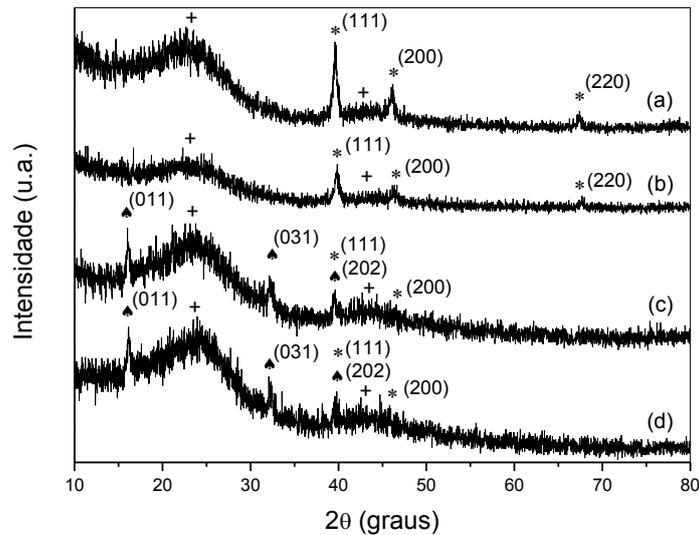


Figura 4.8 Perfis de difração de raios X das amostras com: (a) 1% de platina (CPt) e 1% de platina e 1% (b) ,3% (c) e 5%(d) de cobre (CPtCu1, CPtCu3 e CPtCu5), respectivamente. Os símbolos (+) representam os halos amorfo do carbono, (♣) os picos da fase $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ e (*) a fase metálica da platina.

Tabela 4.4 Distância interplanar das amostras impregnadas com cobre e ou platina. Amostras: contendo 1% de platina (CPt); contendo 1% de platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu5 e CPtCu5), respectivamente.

Picos (2θ graus)			Distância (Å)	
CPt / CPtCu1	CPtCu3 / CPtCu5	Calculada	JPDS 04-0802 (Platina)	JPDS 71-2027 (Atacamita)
-	16,14	5,49	-	5,47
-	-	-	-	5,01
-	32,12	2,78	-	2,83
-	-	-	-	2,78
39,60	39,60	2,27	2,26	2,26
46,18	46,18	1,96	1,96	-
67,40	-	1,39	1,38	-

4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na identificação do grau de organização da nanoestrutura do carbono, foi utilizada a espectroscopia Raman, empregando amostras selecionadas. Os espectros do carbono nanoestruturado e das amostras são mostrados na Figura 4.9. Em todos os casos, foram exibidas duas bandas, em 1599 cm^{-1} e em 1340 cm^{-1} , denominadas bandas G e D, respectivamente. A banda G se refere à extensão das estruturas de grafeno que se repetem num mesmo cristal com simetria de modo E_{2G} , devido à vibração de átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 presentes na estrutura do grafite (TUINSTRA e KOENIG, 1970; FERRARI e ROBERTSON, 2000) e também em outros materiais de carbonáceos tais como: nanotubos de carbono (PAN, 2004; YANG *et al.*, 2008), carbono vítreo reticulado (GONCALVES e REZENDE, 2009) e carbono nanoestruturado (HUWE e FROBA, 2007; LEI *et al.*, 2009; INGAT *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2010).

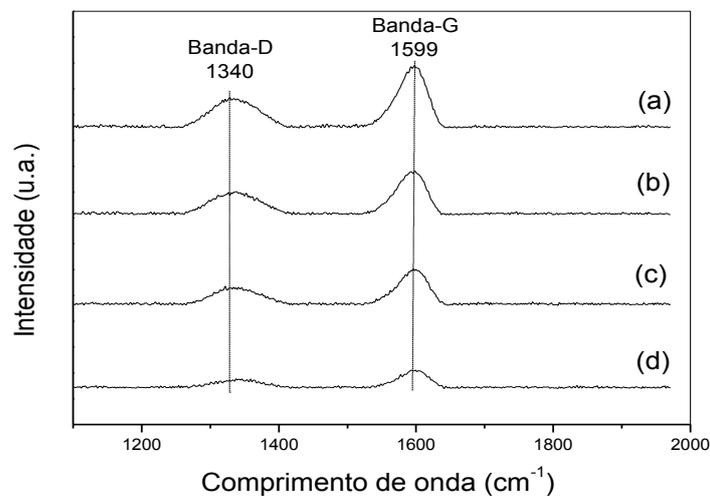


Figura 4.9 Espectros Raman: (a) da amostra de carbono puro(c) e das amostras (b) contendo 1% de platina (CPt), (c) 1% de cobre (CCu 1) e (d) 1% de platina com 1% cobre (CPtCu 1).

Por outro lado, a banda D, observada em 1340 cm^{-1} , resulta da existência de defeitos estruturais no material, que contribuem para a desordem na estrutura do carbono, devido à presença de átomos de carbonos com hibridização sp^3 ,

característicos de materiais amorfos (DUMONT *et al.*, 2002; FERRARI e ROBERTSON, 2004, VINU *et al.*, 2007; INGAT *et al.*, 2010).

A posição das bandas G e D são mostradas na Tabela 4.5. Esses valores estão próximos àqueles encontrados por outros pesquisadores (MCDONALD-WHARRY *et al.*, 2013), que obtiveram valores em torno de $1600,4 \pm 1,3 \text{ cm}^{-1}$ (banda G) e $1317 \pm 7,1 \text{ cm}^{-1}$ (banda D), empregando sacarose como precursor e carbonizando o material a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 4.5 Posições das bandas G e D e razão de intensidades (I_D/I_G) das bandas, obtidas nos espectros Raman das amostras de carbono puro (C) e contendo: 1% de cobre (CCu1), 1% de platina (CPt) e 1% de cobre com 1% de platina (CPtCu1).

Amostra	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	I_D/I_G
C	1340	1598	0,83
CCu1	1340	1596	0,78
CPt	1339	1599	0,84
CPtCu1	1338	1599	0,71

Em materiais carbonizados a temperaturas abaixo de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, a presença da Banda G acima de 1580 cm^{-1} , em conjunto com a intensidade relativa da Banda D, confirma a existência de defeitos entre as camadas de grafeno (DUMONT *et al.*, 2002 ; LI, 2011). A largura do pico também é outro parâmetro para se inferir sobre os defeitos em materiais carbonáceos; quanto mais estreita e intensa for a banda, maior será a contribuição atribuída ao modo de vibração característico do defeito. Além disso, quanto mais larga for a banda, maior serão as contribuições externas e as intrínsecas ao modo de vibração, devido à presença de heteroátomos na estrutura do material (GONCALVES e REZENDE, 2009). Dessa forma a amostra de carbono puro possui menor nível de defeitos na estrutura, em relação às amostras impregnadas com metais. Nos espectros das Amostras CCu1, CPt e CPtCu1, a banda D apresentou uma redução significativa na intensidade e alargamento proveniente da presença de heteroátomos (cobre e

platina), o que contribuiu para o aumento dos defeitos na matriz carbonácea, comparado com o carbono puro.

A razão de intensidade das bandas I_D/I_G indica a importância da contribuição direta dos defeitos na estrutura amorfa dos carbonos (GONCALVES e REZENDE, 2009). Ferrari e colaboradores (2000) avaliaram o parâmetro I_D/I_G na faixa de 0 a 2 do espectro Raman de carbonos amorfos desordenados classificados as transições de fase dos materiais carbonáceos em três estágios, denominados trajetória de amorfização. O primeiro estágio corresponde à passagem do grafite para grafite nanocristalino, não havendo a presença de carbonos sp^3 ; o segundo estágio é a passagem para o carbono amorfo, com a existência de aproximada de 20% de carbonos sp^3 e, no terceiro estágio, o carbono amorfo aumenta para 85% o percentual de carbonos sp^3 . Os valores de I_D/I_G do carbono puro e das Amostras CCu1, CPt e CPtCu1 estão na faixa de 0,70 a 0,85 e a banda G apresentou valores em torno de 1600 cm^{-1} . A razão de I_D/I_G com valores abaixo de uma unidade indica a presença de aproximadamente 20% de átomo de carbono com hibridização sp^3 , o que confirma o caráter amorfo dos carbonos mesoporosos. Comparando os valores da Tabela 4.5, nota-se que os materiais baseados em cobre são os mais desorganizados que o carbono mesoporoso puro, enquanto a platina não afetou o grau de ordenamento do carbono puro.

4.6 POROSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A presença de mesoporos, nos sólidos, foi confirmada através dos experimentos de fisissorção de nitrogênio. No caso do molde SBA-15, foram obtidas isotermas do tipo IV, características de materiais contendo mesoporos (Figura 4.10 a). A isoterma exibiu um laço de histerese do tipo H1, na faixa de pressão relativa P/P_0 de 0,5 a 0,9, característica da condensação capilar em uma estrutura de mesoporos confinados de canais cilíndricos, com ordenamento hexagonal., de acordo com a classificação da IUPAC (MARTÍNEZ *et al.*, 2005; CALVILLO *et al.*, 2008).

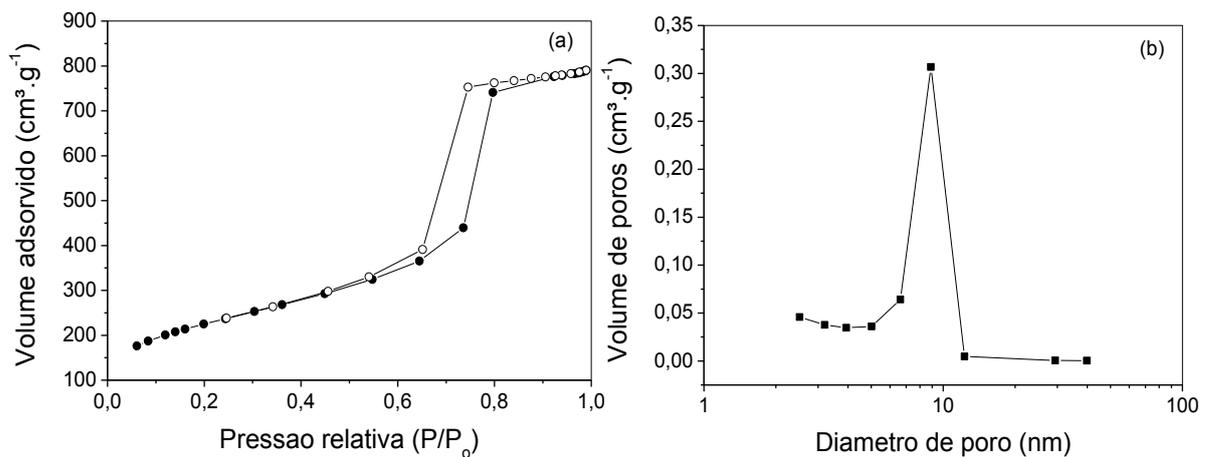


Figura 4.10 (a) Isothermas de adsorção (●) e dessorção (○) de nitrogênio da e (b) distribuição de poros da SBA-15.

A estreita distribuição do tamanho de poros (Figura 4.10 b), obtida a partir da isoterma, indica que a maior população de poros no material possui diâmetro em torno de 8,89 nm, com tendência à formação de microporos menores que 2 nm. No caso do carbono mesoporoso (C), réplica inversa da SBA-15, pode-se observar (Figura 4.11a), que o material também produziu isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Embora a isoterma tenha apresentado um laço de histerese, na faixa de pressão relativa de 0,4 a 0,95, ela não pode ser classificada como do tipo H1, atribuída a sólidos com poros cilíndricos.

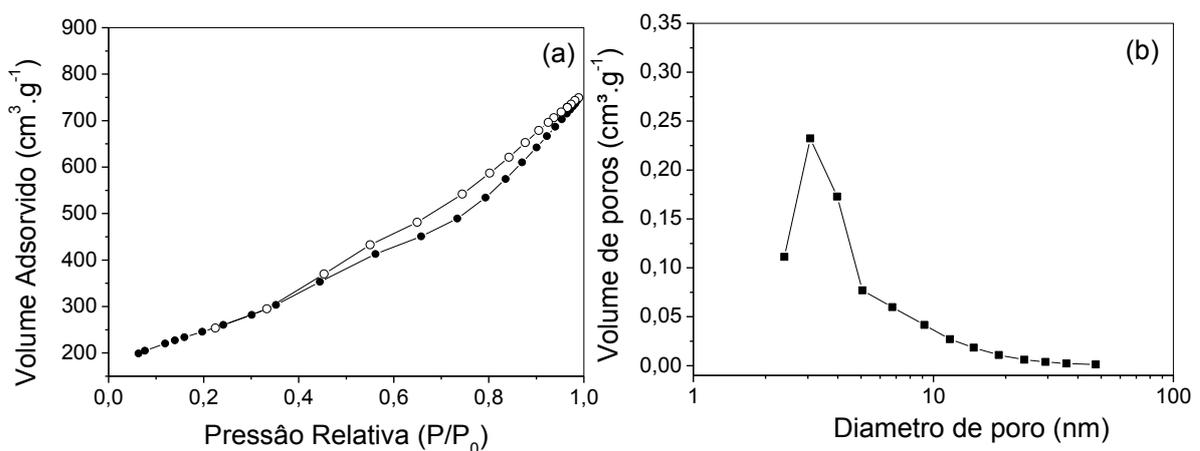


Figura 4.11 (a) Isothermas de adsorção (●) e dessorção (○) de nitrogênio e (b) distribuição de poros do carbono puro (C).

Neste caso, esses materiais apresentam poros formados no espaço confinado das paredes dos poros da sílica mesoporosa. Neste caso, o laço de histerese pode ser classificado como sendo do tipo H4, característico de materiais de carbono com poros em forma de fenda e contendo microporos (ROQUEROL *et al.*, 1999).

O carbono mesoporoso, oriundo da SBA-15, apresentou uma estreita distribuição do tamanho de poros centrada em 3,07 nm (Figura 4.11b), que representa uma redução de aproximadamente 65% em relação ao molde mesoporoso. Isto pode ser atribuído à replicação inversa da SBA-15, a mesma possui distância em torno de 3,5 nm entre seus canais de mesoporos do arranjo hexagonal. Dessa forma os mesoporos do carbono se formam após a remoção da sílica, que deixam espaços vazios entre as hastes do arranjo hexagonal obtidas, dessa forma, o diâmetro dos mesoporos desses materiais apresentam o mesmo valor (JUN, 2000; RYOO *et al.*, 2001). Além da contração do material durante a pirólise do precursor de carbono polimerizado, resulta no encolhimento da estrutura mesoporosa e na redução no parâmetro da célula unitária, refletindo também no tamanho dos poros das réplicas (JUN *et al.*, 2000; FUERTES *et al.*, 2004).

Na Tabela 4.6 estão apresentados os valores de área superficial específica, diâmetro de poros e volume de mesoporos do molde mesoporoso (SBA-15) e do carbono nanoestruturado. A área superficial específica da SBA-15 e do carbono mesoporoso foram praticamente as mesmas, estando a diferença observada dentro do erro experimental da medida.

Tabela 4.6 Valores de área superficial específica (S_g), diâmetro de poros (D_{poros}) e volume de mesoporos (V_{meso}) do molde mesoporoso (SBA-15) e do carbono nanoestruturado (c).

Amostra	S_g (m^2/g) BET	D_{poros} (nm)	V_{meso} (cm^3/g)
SBA-15	810	8,89	1,145
C	878	3,07	1,056

As isotermas das amostras impregnadas com cobre são mostradas na Figura 4.12. Pode-se observar que todas exibiram perfis similares àquele do suporte mesoporoso, confirmando que não houve colapso da estrutura, devido à impregnação do metal. A amostra com o teor mais baixo de cobre apresentou um aumento do volume adsorvido, em relação ao carbono mesoporoso, que pode ser atribuído à criação de poros entre as partículas. Entretanto, com o aumento do teor de cobre, houve uma diminuição do volume adsorvido, sugerindo a obstrução dos poros do material.

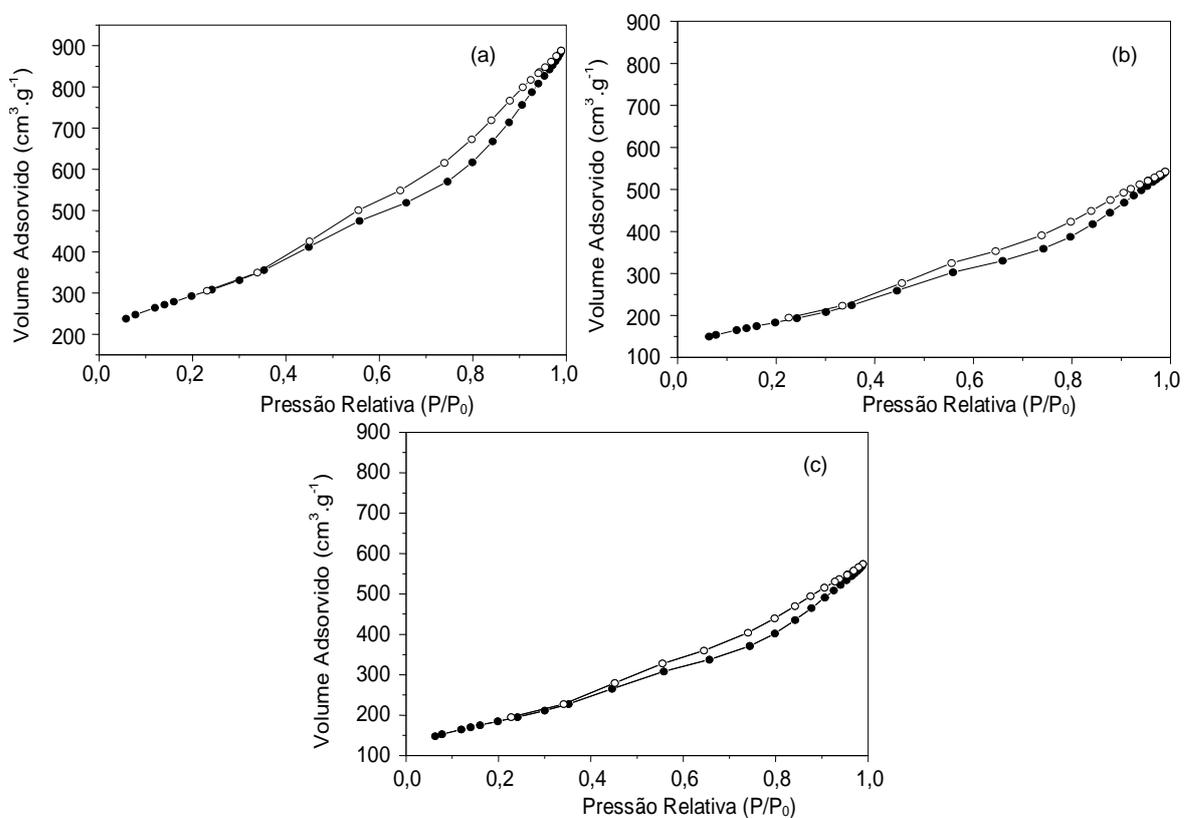


Figura 4.12 Isotermas de adsorção (●) e dessorção (○) de nitrogênio das amostras contendo cobre (a) 1% (CCu1), (b) 3% (CCu3) e (c) 5% (CCu5).

Os materiais contendo platina, ou platina e cobre, também exibiram curvas com perfis similares à isoterma do suporte (Figura 4.13), apresentando diminuição do volume adsorvido. Pode-se observar que a adição da platina promoveu uma

pequena redução no volume adsorvido enquanto que, com o aumento do teor de cobre na matriz carbonácea, a redução foi mais significativa. O comportamento das amostras bimetálicas contendo 3 e 5% cobre foi similar àqueles das amostras contendo apenas cobre, devido a uma provável obstrução dos poros.

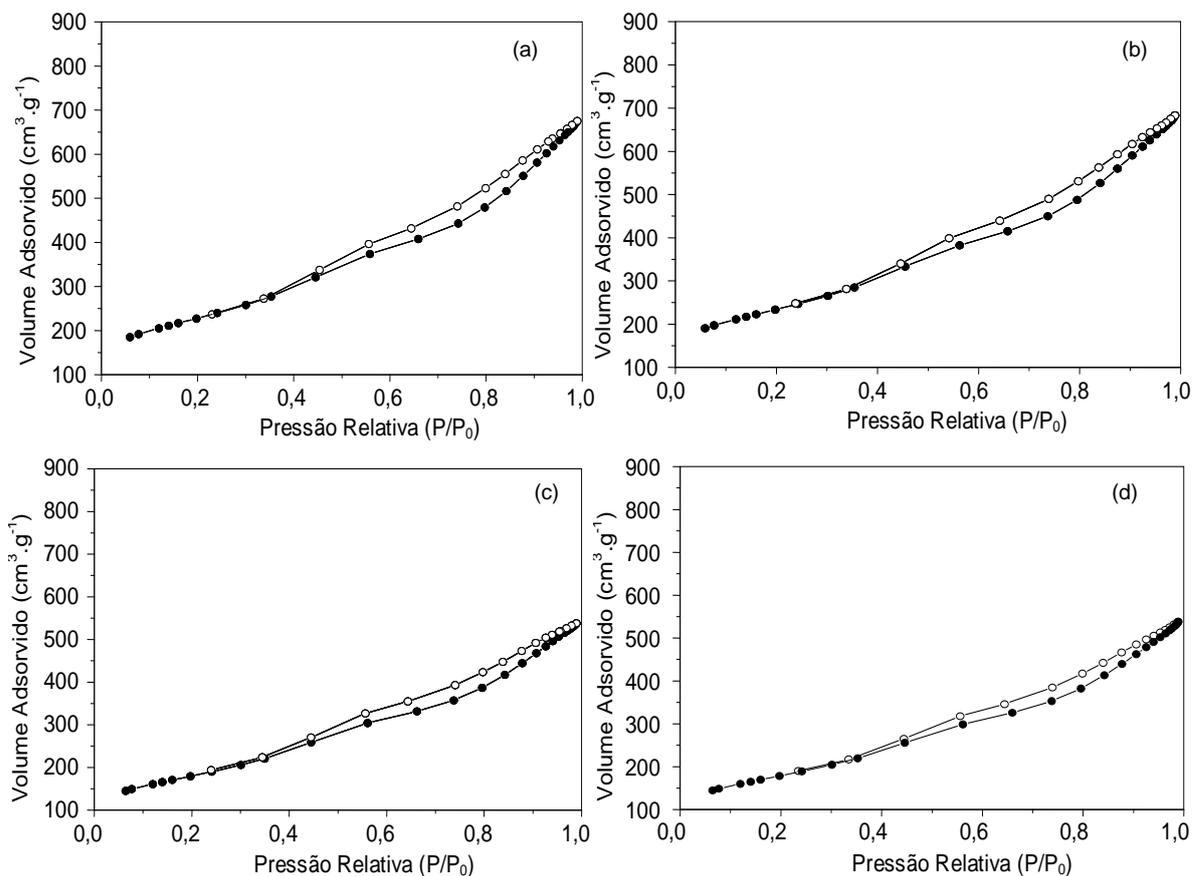


Figura 4.13 Isothermas de adsorção (●) e dessorção (○) de nitrogênio das amostras contendo (a) 1% de platina, (b), (c) e (d) contendo 1% de platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu5 e CPtCu5), respectivamente

Através da Tabela 4.7, pode-se notar que o diâmetros de poros permaneceu praticamente inalterado, após a adição dos metais. Por outro lado, a área superficial específica das amostras diminuiu com o aumento do teor de cobre, na estrutura mesoporosa em relação ao carbono puro, com exceção da Amostra CCu1, que apresentou um aumento, atribuído provavelmente à formação

de poros entre as partículas. Nas amostras contendo platina, a adição do metal não alterou a área superficial específica, estando a diferença apresentada dentro do erro experimental.

Tabela 4.7 Valores de área superficial específica (S_g), diâmetro de poros (D_{poros}) e volume de mesoporos (V_{meso}) das amostras de carbono puro (c), contendo 1,3 e 5% de cobre (CCu1, CCu3 e CCu5), contendo 1% de platina (CPt), contendo 1% de platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu3 e CPtCu5), respectivamente.

Amostra	S_g (m^2/g) BET	D_{poros} (nm)	V_{meso} (cm^3/g)
C	878	3,07	1,056
CCu1	1038	3,09	1,18
CCu3	652	3,09	0,728
CCu5	660	3,09	0,783
CPt	807	3,09	0,914
CPtCu1	829	3,08	0,916
CPtCu3	641	3,11	0,735
CPtCu5	637	3,06	0,734

As curvas de distribuição do tamanho de poros das amostras impregnadas com cobre e ou platina, obtidas a partir das isotermas, estão apresentadas na Figura 4.14. Foi observado que a maior população de poros nas amostras não sofreu alteração no diâmetro, permanecendo em torno de 3,0 nm em todas as amostras, que é mesmo valor do suporte mesoporoso. A Amostra CCu1, apresentou o maior volume de poros, sugerindo a criação de poros mais profundos, entre partículas. As amostras contendo 3 e 5% de cobre mostraram uma diminuição significativa do volume de poros, em comparação ao suporte. Nas amostras contendo o cobre e a platina, houve também diminuição no volume de poros, o que pode ser relacionado à obstrução dos poros pela adição dos metais. Nas Amostras CPt e CPtCu1 a redução foi praticamente a mesma, enquanto as Amostras CPtCu3 e CPtCu5, apresentaram comportamento similar às amostras contendo apenas cobre.

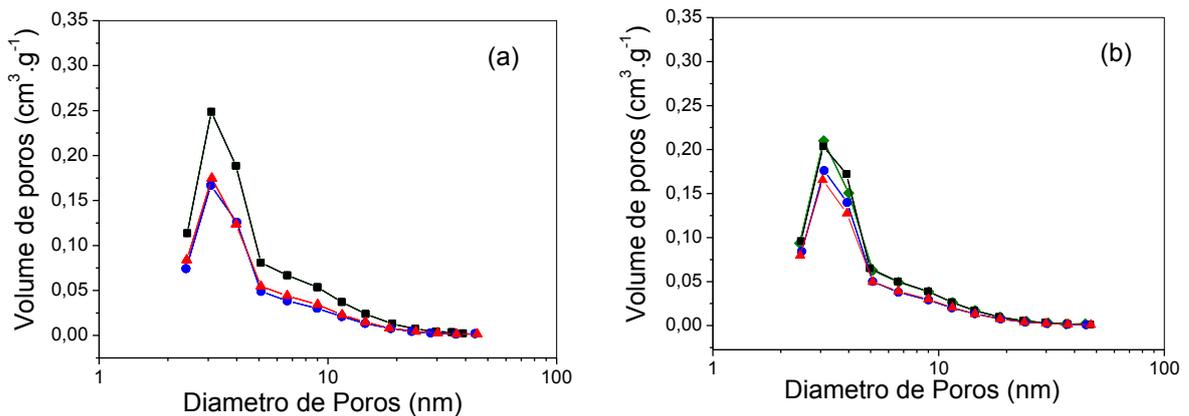


Figura 4.14 Distribuição de poros: a) Amostras: CCu 1 (■) , CCu 3 (●) e CCu 5 (▲) e b) Amostras: CPt (◆), CPtCu 1 (■) , CPtCu 3 (●) e CPtCu 5 (▲).

4.7 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

O perfil de redução à temperatura programada da amostra de carbono é mostrado na Figura 4.15. Foi observado um pico 678 °C, que pode ser atribuído a interação do hidrogênio com os sítios reativos do carbono, criados pela decomposição dos grupos funcionais do carbono produzindo monóxido e dióxido de carbono, promovendo a gaseificação do suporte (VILELLA *et al.*, 2005; ALVAREZ-MONTERO *et al.*, 2010).

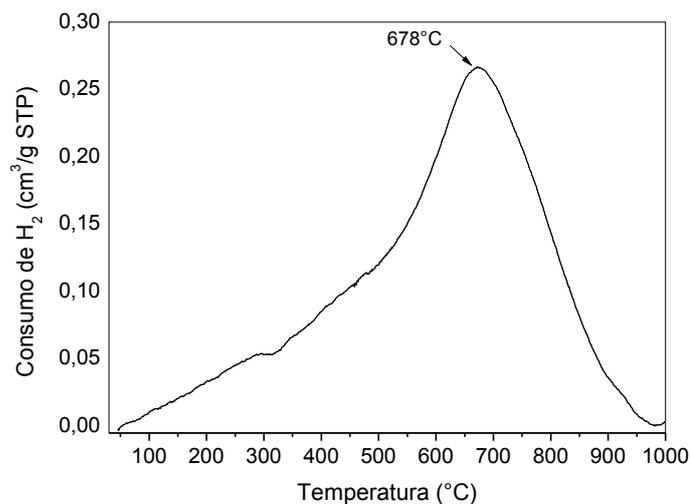


Figura 4.15 Perfil de redução á temperatura programada do carbono puro (Amostra C).

No TPR das amostras monometálicas de cobre, apresentados na Figura 4.16, foram observados dois picos em temperaturas inferiores a 500 °C, um em torno de 200 °C, com menor consumo de hidrogênio e outro em torno de 400 °C com maior consumo de hidrogênio. É conhecido que a curva de redução do óxido de cobre puro exhibe um pico único e assimétrico com maior consumo de hidrogênio em torno de 280 °C, representando a fácil redução de espécies Cu^{+2} para espécies Cu^0 . Por outro lado, quando o cobre é suportado em materiais carbonáceos, o processo de redução ocorre de forma gradual, com o desdobramento do pico em dois outros, em temperaturas abaixo de 500 °C. Entretanto, as variações de temperatura ocorridas no processo de redução dos materiais podem ser atribuídas à força de interação entre as partículas do óxido de cobre e o suporte (RODRIGUEZ *et al.*, 1999).

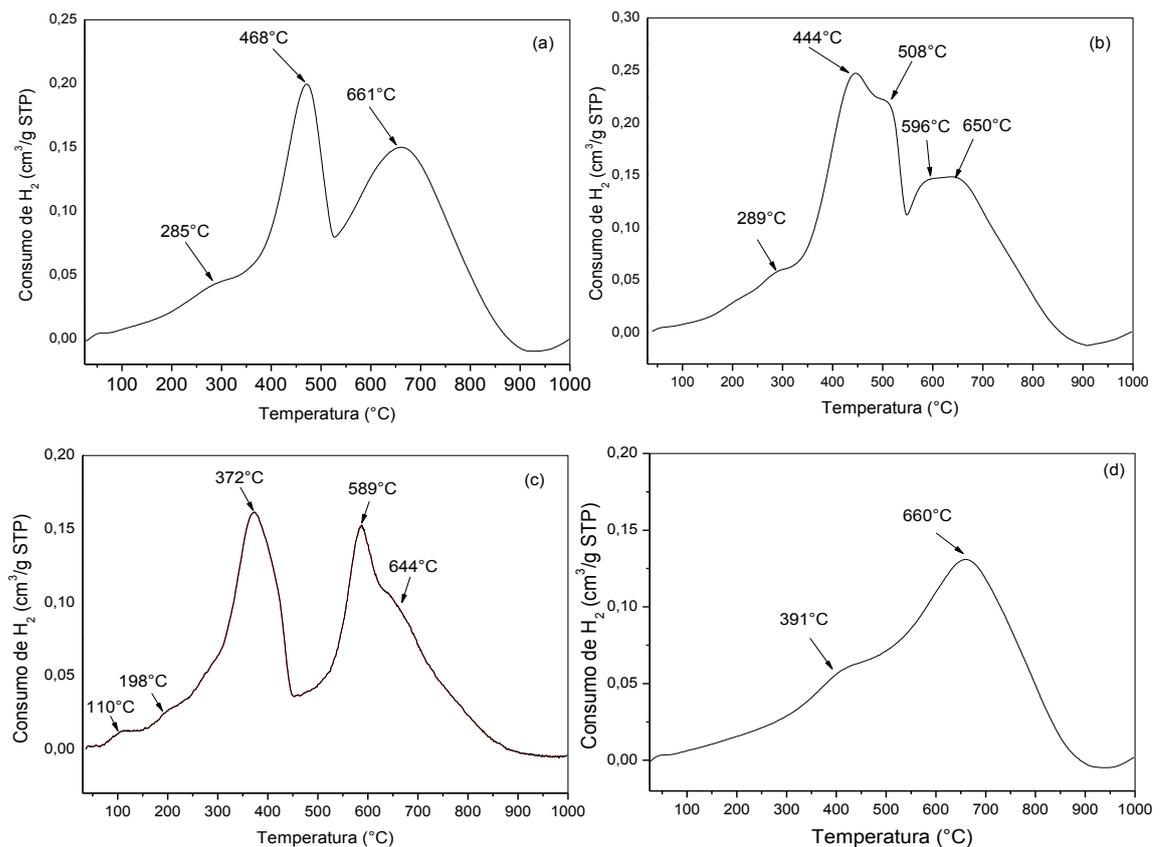


Figura 4.16 Perfil de redução a temperatura programada das amostras com 1% (a), 3% (b) e 5% (c) de cobre (Amostras CCu1, CCu3, CCu5, respectivamente) e da amostra contendo (d) 1% de platina (Amostra CPt).

A Figura 4.16 mostra que a redução do cobre nas amostras de carbono também ocorre de forma gradual, em uma ampla faixa de temperatura, indicando a ocorrência de várias etapas, em que partículas de cobre de diferentes tamanhos, e em diferentes interações com o suporte, se reduzem através de um mecanismo seguindo os passos ($\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^0$) ou diretamente do óxido de cobre para o cobre metálico (RIOUX e VANNICE, 2005). Comparando as diferentes curvas, pode-se observar que o aumento do teor de cobre deslocou esses picos para temperaturas mais baixas, indicando que o processo de redução do cobre foi facilitado.

O pico em torno de 600 °C, também observado nas curvas de todas as amostras impregnadas com cobre e naquela do carbono puro, pode ser atribuído a gaseificação do suporte. Este pico é deslocado para temperaturas mais baixas, à medida que se aumenta o teor de cobre nas amostras, indicando que cobre facilita a gaseificação do suporte.

Na curva da amostra monometálica de platina (Figura 4.16(d)), foi observado um pico largo em torno de 390 °C. É conhecido que, em materiais carbonáceos impregnados com o ácido hexacloroplatínico como precursor de platina, a redução da platina (IV) a platina metálica ocorre na faixa de 150 a 350°C, de acordo com o material empregado (VILELLA *et al.*, 2005; SEPULVEDA-ESCRIBIANO *et al.*, 1998; ALVAREZ- MONTERO *et al.*, 2010). A curva da Figura 4.16 mostra que a redução ocorreu em temperatura mais alta, sugerindo maior interação do metal com o suporte. O pico em 660°C é atribuído a gaseificação da matriz de carbono, também observado na curva do suporte.

Nos perfis de redução das amostras bimetálicas impregnadas com cobre e platina (Figura 4,17), observa-se a ocorrência de dois picos em cerca de 250 e 320 °C, atribuídos à redução do cobre e da platina, que podem ocorrer simultaneamente, de acordo com trabalhos anteriores (RIOUX e VANNICE, 2005; SOARES *et al.*, 2010; MAHATA, *et al.*, 2013; SOARES *et al.*, 2010). Foi, também, observado um pico em temperaturas mais elevadas (615, 591 e 592 °C), referente à gaseificação do carbono.

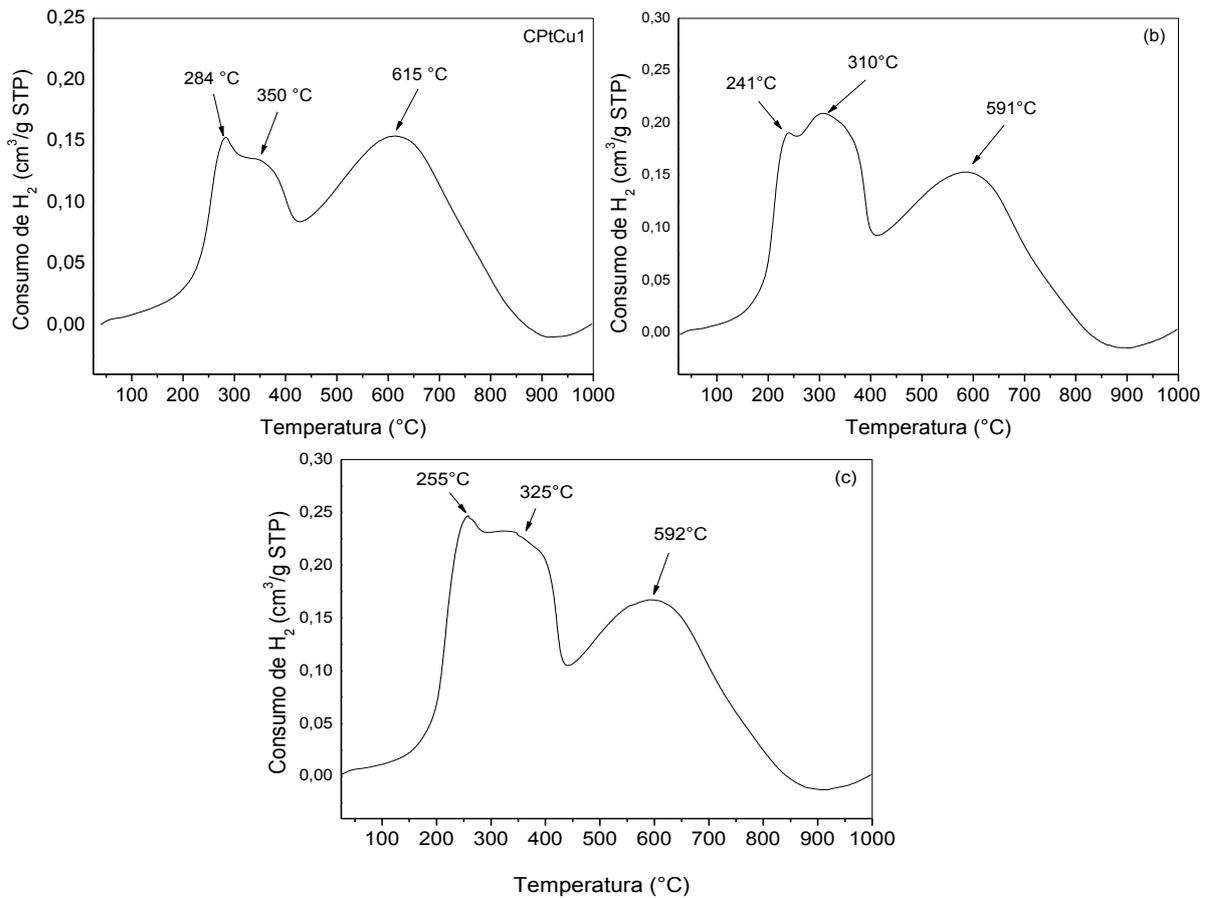


Figura 4.17 Perfis de redução à temperatura programada das amostras contendo 1% de platina e 1% (a), 3% (b) e 5% (c) de cobre (Amostras CPtCu1, CPtCu3, CPtCu5, respectivamente).

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para inferir sobre a morfologia dos catalisadores, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), do molde mesoporoso (SBA-15), do carbono mesoporoso e das Amostras CPt, CCu1 e CPtCu1.

As micrografias do molde mesoporoso (SBA-15), ilustradas na Figura 4.18, mostraram que este material apresenta uma morfologia heterogênea, com formas arredondadas, fibrosas e esféricas. É conhecido (BENAMOR *et al.*, 2012) que a A morfologia da SBA-15 é formada durante a etapa de maturação e é dependente das condições de temperatura e agitação do sistema. A temperatura pode alterar

a morfologia desse material; a síntese conduzida em temperaturas em torno de 28 °C, por exemplo, favorece a formação de partículas esféricas, enquanto a 40°C são formadas partículas arredondadas e a 55 °C são produzidas partículas fibrosas. Por outro lado, a agitação favorece apenas o alinhamento das partículas gerando grandes agregados. A Figura 4.18 mostra que foram produzidos materiais com diferentes morfologias, porém, com predominância de pequenos agregados com morfologia esférica. Essa variação pode ser atribuída a eventuais alterações na temperatura durante o processo de preparação.

As micrografias do carbono mesoporoso (Figuras 4.18) apresentaram morfologias similares àquela da SBA-15, com partículas arredondadas, fibrosas e esféricas. Observa-se que a presença do cobre não alterou a morfologia do suporte (Figura 4.19), permanecendo similar àquela do carbono puro. Nas micrografias das amostras contendo os metais de cobre e platina (Figura 4.20), e naquelas contendo apenas platina (Figura 4.21), também não foram observadas alterações na morfologia.

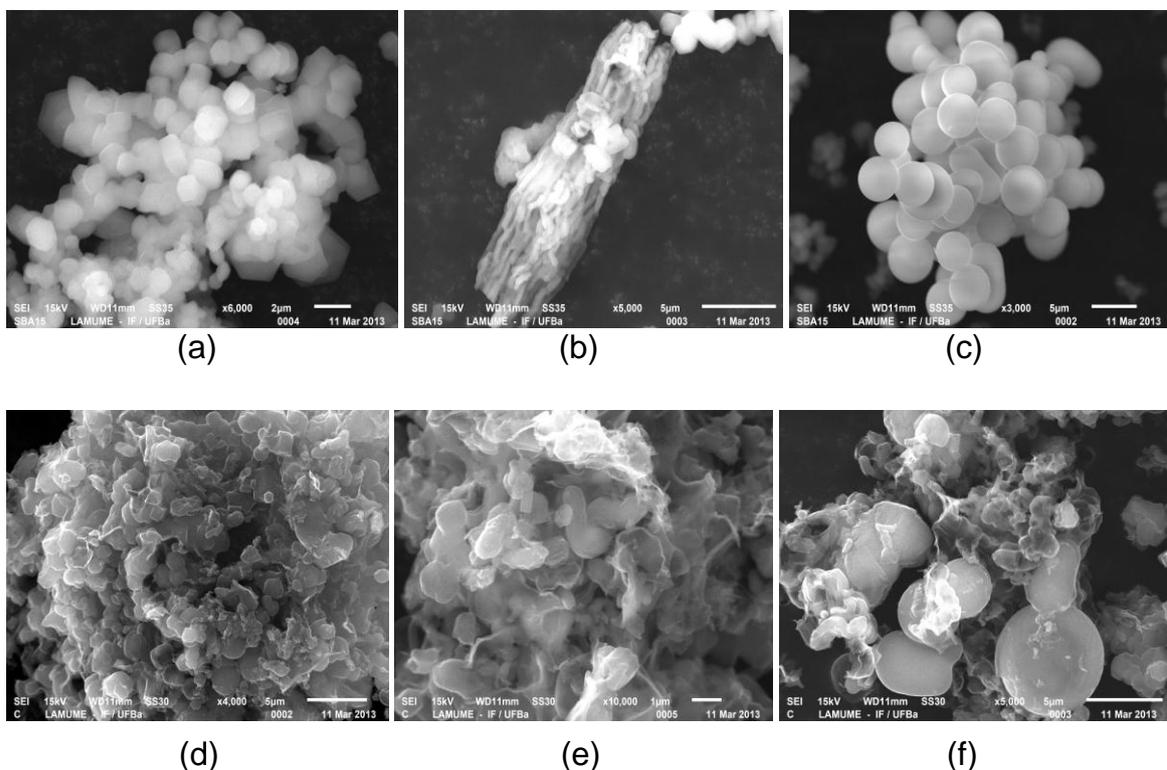


Figura 4.18 Micrografias eletrônicas de varredura da SBA-15: (a), (b) e (c) e do carbono nanoestruturado: (d), (e) e (f).

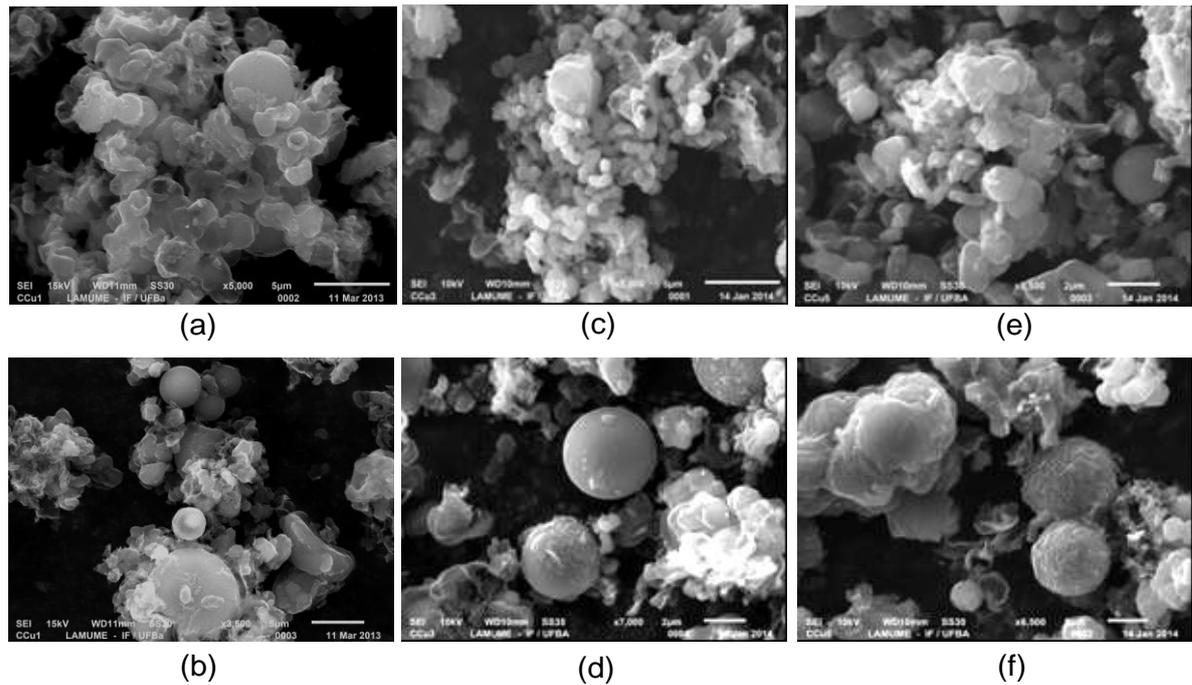


Figura 4.19 Micrografias eletrônicas de varredura das amostras com 1% de cobre (Amostra CCu 1): (a) e (b), com 3% de cobre (Amostra CCu 3): (c) e (d) com 3% de cobre e com 5% de cobre (Amostra CCu 5): (e) e (f).

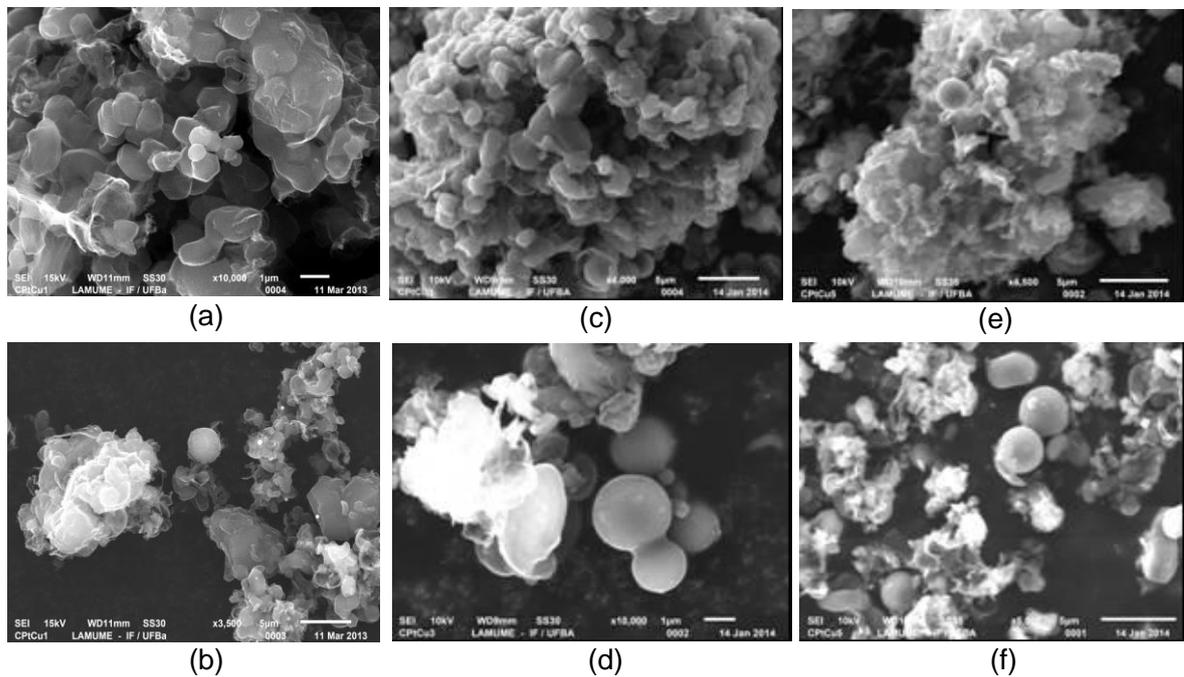


Figura 4.20 Micrografias eletrônicas de varredura das amostras com 1% de platina e 1% de cobre (Amostra CPtCu 1): (a) e (b) 1% de platina e 3% de cobre (Amostra CPtCu 3): (c) e (d) 1% de platina e 5% de cobre (Amostra CPtCu 5): (e) e (f).

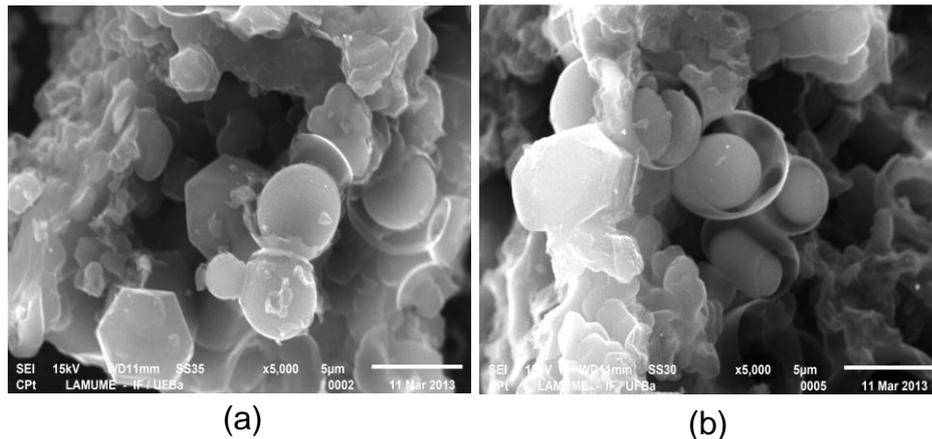


Figura 4.21 Micrografias eletrônicas de varredura das amostras contendo 1% de platina (Amostra CPT).

4.9 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

As amostras também foram analisadas por energia dispersiva de raios X (EDS), com o objetivo de identificar e mapear composição química qualitativa dos materiais. A técnica de EDS é uma análise pontual que avalia uma região muito pequena da amostra ($< 5 \mu\text{m}$), e assim os percentuais encontrados dão uma visão qualitativa da concentração do elemento na amostra.

A Tabela 4.8 apresenta a composição química elementar dos materiais analisados por EDS. Foi observado um aumento do teor de carbono do suporte em relação ao material precursor, o que pode ser relacionado ao aumento da aromaticidade do material devido à liberação de compostos voláteis formados durante a carbonização e conseqüente diminuição na concentração de oxigênio e hidrogênio (ROUZAUD e OBELIN, 1989). Pode-se observar que os teores dos metais nas amostras, obtidos experimentalmente diferem dos valores esperados, como previsto, visto que a análise de EDS corresponde a uma pequena região do sólido. As amostras CCu1 e CPtCu1 (1% de cobre) apresentaram percentuais de 0,49 e 0,90%, as Amostras CCu3 e CPtCu3 (3% de cobre) apresentaram 2,52 e 3,20%, enquanto nas Amostras CCu5 e CPtCu5 (5% de cobre) foram encontrados os valores de 5,62 e 6,78%. Nas Amostras CPtCu1, CPtCu3 e CPtCu5 (contendo 1% de platina), foram encontrados percentuais de 1,34, 0,90 e 1,10%. Estes

resultados mostram que os metais estão distribuídos de modo não uniforme nos sólidos, formando partículas de diferentes composições.

Tabela 4.8 Composição química elementar, obtida por EDS, da sacarose e das amostras contendo 1,3 e 5% de cobre (CCu1, CCu3 e CCu5), contendo 1% de platina (CPt) e contendo 1% de platina e 1,3 e 5% de cobre (CPtCu1, CPtCu3 e CPtCu5), respectivamente.

Amostra	% C	% Cu	% Pt	% O ₂	% Si
Sacarose	72,40	-	-	27,56	-
C	99,28	-	-	-	0,72
CCu 1	88,52	0,49	-	10,28	0,06
CCu 3	88,36	2,52	-	4,49	0,23
CCu 5	78,64	5,62	-	7,38	0,40
CPt	93,55	-	0,40	4,93	0,20
CPtCu 1	90,90	0,90	1,34	4,40	0,10
CPtCu 3	86,55	3,20	0,91	3,31	0,23
CPtCu 5	77,67	6,78	1,10	6,75	0,19

O percentual de silício, obtido em todas as amostras de carbono, foi atribuído ao resíduo do molde mesoporoso (sílica SBA-15), que não foi totalmente removida com ácido fluorídrico, durante a preparação do material. O residual encontrado também foi identificado na análise de FTIR, que apresentou uma banda em torno de 1170 cm⁻¹ referente à ligação Si-O da SBA-15.

Através do mapeamento do cobre da Amostra CCu1 (Figura 4.22 a), não foram observados aglomerados no ponto analisado, sugerindo que esse metal pode estar distribuído no suporte mesoporoso. No espectro de EDS (Figura 4.22 b) é mostrado um espectro de análise elementar, onde pode-se observar a presença dos seguintes elementos: oxigênio, cloro, silício, cobre e carbono. A presença de oxigênio está relacionada ao óxido de cobre, identificado por difração de raios X e, também, a presença de grupos oxigenados na superfície do material identificado por FTIR. A presença do cloro é atribuída ao resíduo do precursor do

cobre (cloreto de cobre), que não foi totalmente removido durante a calcinação e, como mostrado nos difratogramas de raios X, forma a fase atacamita.

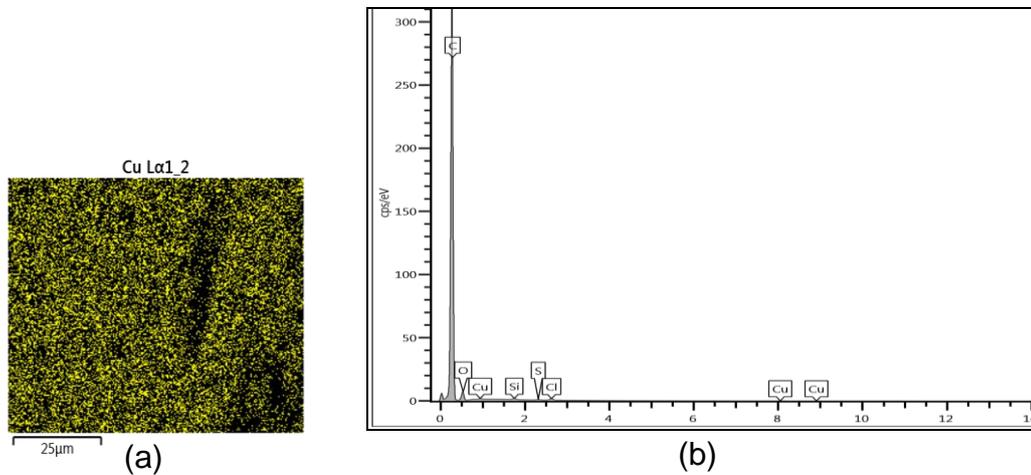


Figura 4.22 Micrografia eletrônica de varredura do mapeamento do cobre (a) e espectro de EDS (b) da Amostra contendo 1% de cobre (CCu1).

Na Figura 4.23, são apresentados os mapeamentos da platina e do cobre, na Amostra CPtCu1. Pode-se observar que, no caso da platina, o sólido apresentou alguns aglomerados (pontos mais claros na imagem), o que pode ser atribuído ao percentual mais elevado de platina (1,34%), na área analisada.

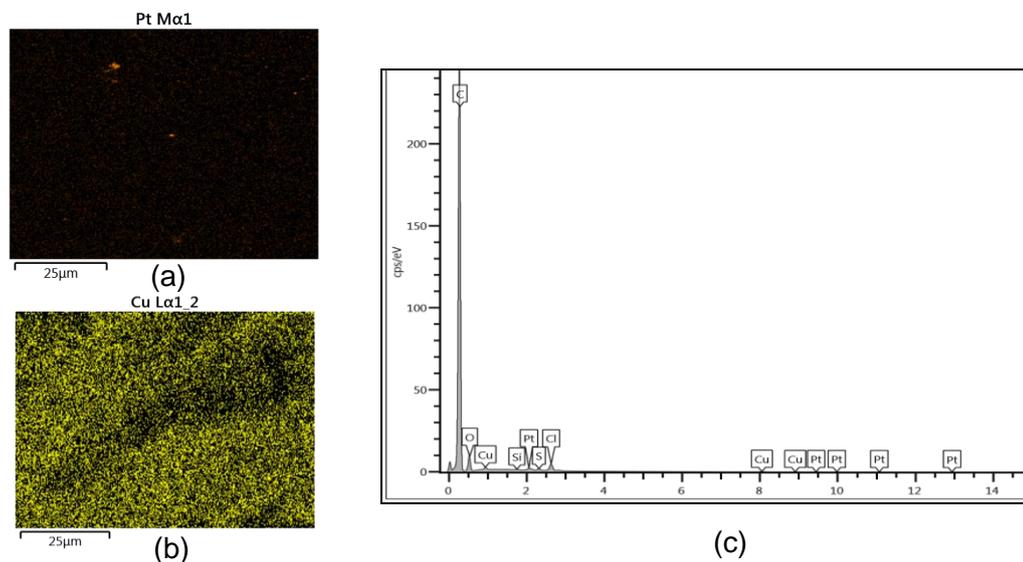


Figura 4.23 Micrografias eletrônicas de varredura do mapeamento da platina (a), do cobre (b) e espectro de EDS (c) da amostra com 1% de cobre e 1% de platina (CPtCu1).

Na micrografia do mapeamento de cobre, nota-se que o metal está distribuído na matriz do carbono, não havendo a formação de aglomerados.

No espectro de EDS Figura 4.23 (c), foram identificados os metais cobre e platina e a presença do oxigênio, indicando a formação dos óxidos e a presença de grupos oxigenados, além do cloro (proveniente do cloreto de cobre) e platina (ácido hexacloroplatínico) que não foram totalmente removidos e do silício residual oriundo do molde mesoporoso a SBA-15.

No espectro de EDS do mapeamento do cobre na Amostra CPtCu5 (Figura 4.24 a), pode-se observar regiões com concentrações mais elevadas de cobre (pontos mais claro, distribuídos na imagem). Esse fato confirma a redução de aproximadamente 20%, na área superficial específica do material calculada por BET, devido à obstrução dos poros, provavelmente pela formação de aglomerados cristalinos com o aumento da concentração de cobre no material. Na Figura 4.25 (b), pode-se verificar novamente a presença de oxigênio, cloro e silício também presentes nas outras amostras e dos metais de cobre e platina. A presença de enxofre e ródio em algumas amostras não se justifica, devendo ser considerada como impurezas presentes nos precursores empregados na síntese dos materiais.

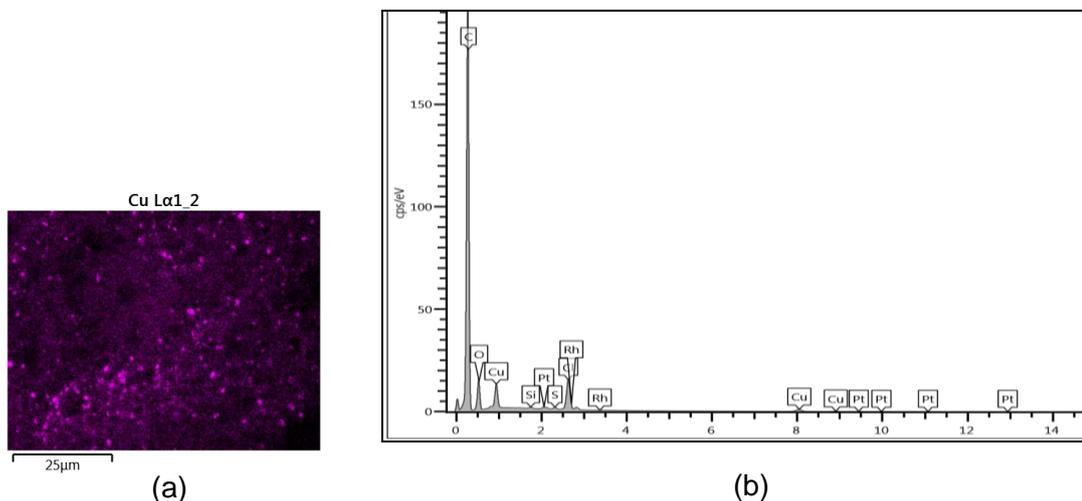


Figura 4.24 Micrografia eletrônica de varredura do mapeamento da platina (a) e espectro de EDS (b) da amostra contendo 1% de platina e 5% de cobre (CPtCu 5).

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se chegar às seguintes conclusões:

- I. Amostras de carbono mesoporoso, preparado por moldagem sequencial usando sacarose a sílica SBA-15 (como molde), podem ser usadas como suportes catalíticos, devido à elevada área superficial específica (878 m²/g). A impregnação de cobre (1, 3 e 5%) e/ou platina (1%) não alterou significativamente as características texturais dos sólidos, que apresentaram isotermas do tipo IV, associada a materiais mesoporosos com microporos associados, com um laço de histerese do Tipo H4. O aumento do cobre na matriz carbonácea promoveu uma redução na área superficial específica e do volume de mesoporos, atribuído à provável obstrução dos poros.
- II. O método de impregnação a úmida foi eficiente na preparação catalisadores baseados em cobre (1, 3 e 5%) e/ou platina (1%), suportados em carbonos nanoestruturados, obtidos com sacarose e usando a SBA-15 como molde. A platina é incorporada quantitativamente, enquanto o cobre é incorporado parcialmente, provavelmente devido às perdas durante o processo de impregnação.
- III. A estabilidade térmica dos carbonos não foi alterada com a adição da platina em comparação com o suporte. Enquanto que o cobre apresentou menor resistência ocorrendo à degradação em temperaturas mais baixas quando comparado com os demais.
- IV. Os carbonos produzidos apresentaram baixo grau de grafitação, confirmando o caráter amorfo dos materiais carbonáceos. A desordem estrutural dos materiais aumenta nas amostras contendo cobre e ou platina em relação ao carbono puro, devido à presença de heteroátomos, com a impregnação dos metais de cobre e platina na matriz carbonácea.

- V. Na superfície química dos carbonos nanoestrurados, preparados a partir da sacarose e temperatura de carbonização de 900 °C, foi identificado a presença de grupos oxigenados superficiais, como ácidos carboxílicos, cetonas, quinonas, anidridos, grupos éster e fenólicos.
- VI. Os processos de redução do cobre e da platina são alterados pela deposição desses metais sobre carvões mesoporosos obtidos por moldagem sequencial, empregando sacarose e a SBA-15, observando-se que a redução do cobre é facilitada, enquanto a da platina é dificultada. De modo similar, a decomposição da matriz carbonácea é facilitada pelo cobre e dificultada pela platina.

6. PERSPECTIVAS

A partir do trabalho realizado, pode-se sugerir do desenvolvimento dos seguintes trabalhos:

- I. Realizar um estudo comparativo entre os carbonos nanoestruturados utilizando como molde as peneiras moleculares SBA-15, zeólita Y e a zeólita beta, para avaliar a influencia do molde nas propriedades dos catalisadores baseados em carbonos.
- II. Desenvolver carbonos nanoestruturados empregando outros precursores de carbono tais como álcool furfulírico e glicerol, com o objetivo de estudar a influência do precursor sobre o ordenamento estrutural e a superfície química dos carbonos.
- III. Estudar o efeito da adição do paládio na resistência à lixiviação do metal dos catalisadores de cobre suportado em carbono nanoestruturado, no abatimento de fenóis em efluentes aquosos.
- IV. Estudar a variação do teor de platina e/ou paládio na resistência à lixiviação do metal com a amostra mais promissora do carbono nanoestruturado.

7. REFERENCIAS

AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science** v. 143, p.48–67, 2008.

AHUMADA, E., LIZAMA, H. ORELLAMA, F., SUAREZ, C., HUIDOBRO, A., SEPULVEDA-ESCRIBANO, A., RODRIGUEZ-REINOSO, F. Catalytic oxidation of Fe(II) by activated carbon in the presence of oxygen.: Effect of the surface oxidation degree on the catalytic activity. **Carbon**, v. 40, p. 2827–2834, 2002.

AHMED, S., RASUL, M.G., BROWN, R., HASHIB, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 311-330, 2011.

ALI, I., ASIM, M., KHAN, T.A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, V.113, p. 170–183, 2012.

ALVAREZ-MONTERO, M.A., SAINERO-GOMES, L.M., JUAN-JUAN, J., LINEARES-SOLANO, A., RODRIGUEZ, J.J. Gas-phase Hydrodechlorination of dichloromethane with activated carbon-supported metallic catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 599–608, 2010.

ANBIA, M., GHAFFARI, A. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using carbon nanoporous adsorbent coated with Polymer. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 9487–9492, 2009.

ANOTAI, J., SU, C., TSAI, Y., LU, M. Effect of hydrogen peroxide on aniline oxidation by electro-Fenton and fluidized-bed Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 888–893, 2010.

BABUPONNUSAMI, A., MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v.183, p. 1– 9, 2012.

BARRAULT, J., TATIBOUE, J., PAPAYANNAKOS, N. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. **C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie / Chemistry**, v. 3, p. 777–783, 2000.

BENAMOR, T., VIDAL, L., LEBEAU, B., MARICHAL, C. Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.153, p.100–114, 2012.

BEKER, U., GANBOLD, B., DERTLI, H., GULBAYIR, D.D. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 235–240, 2010.

BÉRUBÉ, F., KALIAGUINE, S. Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 469–479, 2008.

BHATNAGAR, A., SILLANPÄÄ, M. Utilization of agroindustrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277–296, 2010.

BOTAS, J. A., SERRANO, D. P., GUIL-LIPÉZ, R., PIZARRO, P., GÓMES, G. Methane catalytic decomposition over ordered Mesoporous carbons: A promising route for hydrogen production. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9788–9794, 2010.

BRITTO, JAILDES M. Abatimento de Fenol em Efluente Industrial sobre Cobre em Carvão Ativo. Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2006.

BRITTO, J. M., RANGEL, M. C., Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v.31, p. 114-122, 2008.

BRITTO, J.M., OLIVEIRA, S.B., RABELO,D., RANGEL, M.C. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbon. **Catalysis Today**, v.133–135 , p. 582–587, 2008.

BUSCA, G., BARARDINELLI, S., RESINI, C., ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 265–288, 2008.

CALVILLO, L., CELORRIO, V., MOLINER, R., COBOT, P. L., ESPARBÉ, I., LÁZARO, M.J. Control of textural properties of ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, p. 292–298, 2008.

CALVILLO, L., CELORRIO, V., MOLINER, R., GARCIA, A.B., CAMEAN, I., LAZARO, M. J. Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation. **Electrochimica Acta** v. 102, p. 19–27, 2013.

CAO, S., CHEN, G., HU, X., YUE, P. O. Catalytic wet air oxidation of wastewater containing ammonia and phenol over activated carbon supported Pt catalysts. **Catalysis Today**, v. 88, p. 37–47, 2003.

CASTRO, C.S., GUERREIRO M.C., OLIVEIRA LUIS C.A.GONCALVES M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: Ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂. **Química Nova**, v. 32, p. 1561-1565, 2009a.

CASTRO, I.U., STÜBER, F., FABREGAT, A., FONT, J., FORTUNY, A., BENGEOA, C. Supported Cu(II) polymer catalysts for aqueous phenol oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 809–815, 2009b.

CHUN, J., LEE, H., LEE, S., HONG, S. LEE, J., LEE, C., LEE, J. A Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton catalyst for removal of phenol and arsenic. *Chemosphere*, v. 89, p. 1230–1237, 2012.

DEBELLEFONTAINE, H., CHAKCHOUK, M., FOUSSARD, J.N., TISSOT, D. STRIOLO, P. Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation. **Environmental Pollution**, V.. 92, p.. 155-164, 1996.

DONG, Y., LIN, H., QU, F. Synthesis of ferromagnetic ordered mesoporous carbons for bulky dye molecules adsorption. **Chemical Engineering Journal** v. 193–194, p.169–177, 2012.

DUMONT, M., CHOLLON, G. DOURGES, M.A. PAILLER, R., BOURRAT, X. NASLAIN, R., BRUNEEL, J.L., COUZI, M. Chemical, microstructural and thermal analyses of a naphthalene-derived mesophase pitch. **Carbon**, v. 40, p. 1475–1486, 2002.

ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v.36, p.1034–1042, 2002.

ELSHAFEI, G.M.S., YEHIA, F.Z., DIMITRY, O.I.H., BADAWI, A.M., ESHAQ, G. Degradation of nitrobenzene at near neutral pH using Fe²⁺–glutamate complex as a homogeneous Fenton catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 99, p. 242–247, 2010.

FAN, CHENZI., LU, A., LI YAN, WANG, C. Pretreatment of actual high-strength phenolic wastewater by manganese oxide method. **Chemical Engineering Journal**, v.160, p. 20–26, 2010.

FERRARI, A. C. AND ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 6, p. 20, 2000.

FERRARI, A. C., ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 362, 2004.

FORTUNY, A., FONT, J., FABREGAT, A. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, p. 165-173, 1998.

FUERTES, A. B. Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 67, p. 273–281, 2004.

FUERTES, A. B., NEVSKAIA, D. M. Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 62, p. 177-190, 2003.

GARRIDO-RAMIREZ, E.G., SIVAIAH, M.V., BARRAULT, J., VALANGE, S., THENG, B.K;G., URETA-ZAÑARTU, M.S., MORA, M. LA DE LUZ. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over iron or copper oxide-supported allophane clay materials: Influence of catalyst SiO₂/Al₂O₃ ratio. **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 162, P. 189–198, 2012.

GASPAR, H., ANDADE, M., PEREIRA, C., PEREIRA A.M., REBELO, S.L.H. ARAUJO, J.P., PIRES, J., CARVALHO, A.P., FREIRE, C. Alkene epoxidation by manganese(III) complexes immobilized onto nanostructured carbon CMK-3. **Catalysis Today**, v.203, p. 103-110, 2013.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 553–597, 2004.

GONÇALVES, E.S., REZENDE, C.M. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento Raman e voltametria cíclica. **Química Nova**, v. 32, p. 158-164, 2009.

GONZALEZ-OLMOS, R., MARTIN, M.J., GEORGI, A., KOPINKE, F., OLLER, I., MALATO, S. Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 51–58, 2012.

GOSLAN, E. H., GURSES, F., BANKS, J. PARSONS, S.A. An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 65, p. 1113–1119, 2006.

GRANATO, T., KATOVI, A., VALKAJ, K.M., ZRN_EVI, S. Zeolite based ceramics as catalysts for wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of phenol and poly-phenols. **Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges**, 2008.

GRECCO, S. T. F., RANGEL, M. C. URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, 2013.

HAQUE, E., KHAN, N. A., TALAPANENI, S. N., VINU, A., JEGAL, J., JHUNG, S.H. Adsorption of Phenol on Mesoporous Carbon CMK-3: Effect of Textural Properties. **Bull. Korean Chem. Soc**, v. 31, No. 6, 2010.

HAMEED B.H., RAHMAN, A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p.576–581, 2008.

HAN, M.S., LEE, B.G., AHN, B.S., KIM, H.S., HONG, S.I. The role of copper chloride hydroxides in the oxidative carbonylation of methanol for dimethyl carbonate synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 203, p. 137–143, 2003.

HERMOSILLA, D., CORTIJO, M., HUANG, C.P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 637–646, 2009.

HU, L., DANG, S., YANG, X., DAI, J. Synthesis of recyclable catalyst–sorbent Fe/CMK-3 for dry oxidation of phenol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 188–193, 2012.

HUANG, CHEN-CHIA, SHEN, SHU-CHUM. Adsorption of CO₂ on chitosan modified CMK-3 at ambient temperature. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2012, *IN PRESS*.

HUWE, H., FROBA, M. Synthesis and characterization of transition metal and metal oxide nanoparticles inside mesoporous carbon CMK-3. **Carbon**, v. 45, p. 304–314, 2007.

INCHAURRONDO, N.S., MASSA, P., FENOGLIO, R., FONT, J., HAURE, P. Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst. **Chemical Engineering Journal** v. 198–199, p. 426–434, 2012.

INAGAKI, S., YOKOO, Y., MIKI, T., KUBOTA, Y. Improvement of electric double-layer capacitance of ordered mesoporous carbon CMK-3 by partial graphitization using metal oxide catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 179, p. 136–143, 2013.

INGAT, M. VAN OERS, C.J., VEMIMMEM, J., MERTENS, M., VERMAAK, S., MEVNEM, V., POPVICI, E., COLL, P. Textural property tuning of ordered mesoporous carbon obtained by glycerol conversion using SBA-15 silica as template. **Carbon**, v. 48, p. 1609-1618, 2010.

JOO, S.H., JUN, S., RYOO, R. Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44-45, p. 153-158, 2001.

JUN, S., CHOI, M., RYU, S., LEE, H., RYOO, R. Ordered mesoporous carbon molecular sieves with functionalized surfaces. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 146, p. 37-40, 2003.

JUN, S., JOO S. H., RYOO R., KRUK M., JARONIEC, M., LIU Z., OHSUNA T., TERASAKI, O. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 10712-10713, 2000.

- KALBASI, R.J., MOSADDEGH, N. Synthesis, characterization and catalytic activity studies of Pd-based supported nanoparticle catalyst anchoring on poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) modified CMK-3. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 1287–1293, 2011.
- KIM, K., IHM, S. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 16–34, 2011.
- KIM, H., KIM, T., JU PARK, H., JEONG, K, CHAE, H., JEONG, S., LEE, C., KIM, C. Hydrogen production via the aqueous phase reforming of ethylene glycol over platinum-supported ordered mesoporous carbon catalysts: Effect of structure and framework-configuration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 12187 – 12197, 2012.
- KONG, L., LI, H., ZHANG, J., LUO, Y., KANG, L. Platinum catalyst on ordered mesoporous carbon with controlled morphology for methanol electrochemical oxidation. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 6688–6693, 2010.
- KOPPENOL W.H. The centennial of the fenton reaction. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 15, p. 645-651, 1993.
- KROTO, H. W. C₆₀: Buckminsterfullerene Other fullerenes and the icosahedral shell. **Computers Math. Applic.**, v. 17, n. 1-3, p. 417-423, 1989.
- KROTO, H.W., ALLAF, A.W., BALM, S.P. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Chemical Review**, v. 91, p. 1213-1235, 1991.
- LEE, C., SEDLAK, D. L. A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)–phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 311, p. 1–6, 2009.
- LEI, Z., AN, L., DANG, L., ZHAO, M., SHI, J., BAI, S., CAO, Y., Highly dispersed platinum supported on nitrogen-containing ordered mesoporous carbon for methanol electrochemical oxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p. 30–38, 2009.
- LI, H., ZHU, S., XI, H., WANG, R., Nickel oxide nanocrystallites within the wall of ordered mesoporous carbon CMK-3: Synthesis and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 89, p. 176-203, 2006.
- LI, B., LI, X., WANG, H., WU, P. Pt nanoparticles entrapped in ordered mesoporous carbon for enantioselective hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 345, p. 81– 89, 2011.
- LI, Q., YU, H., SONG, J., PAN, X., LIU, J., WANG, Y., TANG, L. Synthesis of SBA-15/polyaniline mesoporous composite for removal of resorcinol from aqueous solution. **Applied Surface Science**, V. 290, p. 260-266, 2014.

- LIJIMA, SUMIO. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- LIMA, S.B., BORGES, S.M.S., RANGEL, M.C., MARCHETTI, S.G. Effect of Iron Content on the Catalytic Properties of Activated Carbon-Supported Magnetite Derived from Biomass. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 344-354, 2013.
- LIU, REY-MAY, CHEN, SHIH-HSIUNG. CuO impregnated activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 498–506, 2009.
- LIOTTA, L.F., GRUTTADAURIA, M., DI CARLO, G., PERRINI, G., LIBRANDO, V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 588–606, 2009.
- LIU, B., ZHENG, L., ZHU, Z., LI, C., XI, H., QIAN, Y. Hierarchically structured Beta zeolites with intercrystal mesopores and the improved catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 412–419, 2014.
- LIU, G., ZHENG, S., YIN, D., XU, Z., FAN, J., JIANG, F. Adsorption of aqueous alkylphenol ethoxylate surfactants by mesoporous carbon CMK-3. **Journal of Colloid and Interface Science** v.302, p. 47–53, 2006.
- LIU, N., YIN, L., KANG, L., ZHAO, X., WANG, C., ZHANG, L., XIANG, D., GAO, R., QI, Y., LUN, N. Adjusting the texture and nitrogen content of ordered mesoporous nitrogen-doped carbon materials prepared using SBA-15 silica as a template. **Carbon**, v. 48, p. 3579-3591, 2010.
- LUIS, A. M., LOMBRANA J. I., MENENDEZ, A., SANZ J. Analysis of the Toxicity of Phenol Solutions Treated with H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe Oxidative Systems, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p.1928-1937, 2010.
- LUZ JR, GERALDO E., MELO, ANA C.R., LIMA, STEVE H., ARAUJO, ANTONIO S., FERNANDES JR, VALTER, Desidratação de etanol sobre material nanoestruturado do tipo LaSBA-15. **Química Nova**, v.33, p.1646-1648, 2010.
- MALDONADO-HODAR, F.J., MORENO-CASTILHA, C., RIVERA-UTRILLA, J., HANZAWA, Y., AND YAMADA, Y. Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. **Langmuir**, v. 16, p. 4367-4373, 2000.
- MARTÍNEZ, F., CALLEJA, G., MELERO, J.A., MOLINA, R. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, p. 181–190, 2005.
- MAHATA, M., SOARES, O.S.G.P., RODRÍGUEZ-RAMOS. I., PEREIRA, M.F.R., ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J.L., Promotional effect of Cu on the structure and chloronitrobenzene hydrogenation performance of carbon nanotube and activated

carbon supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General** v. 464– 465, p. 28–34, 2013.

MCDONALD-WHARRY, J., MANLEY-HARRIS, M., PICKRING, K. Carbonisation of biomass-derived chars and the thermal reduction of a graphene oxide sample studied using Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 59, p. 383 –405, 2013.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified Syntheses of Mesoporous Materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170, 2009.

MESSIKH, N.,SAMAR, M.H., MESSIKH, L. Neural network analysis of liquid–liquid extraction of phenol from wastewater using TBP solvent. **Desalination**, v. 208, p. 42–48, 2007.

MUHAMMAD, S., SHUKLA,P.R., TADEA,M.O., WANG, S.Heterogeneous activation of peroxymonosulphate by supported ruthenium catalysts for phenol degradation in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215– 216, p.183– 190, 2012.

NARENGERILE, YUAN MIN-HAO, WATANABE TAKAYUKI, Decomposition mechanism of phenol in water plasmas by DC discharge at atmospheric pressure. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 985-993, 2011.

OLIVEIRA, E. C., PIRES, C. T. G. M. T., PASTORE, H. O., Why Are Carbon Molecular Sieves Interesting? **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 16-29, 2006.

PACURARIU, c., MIHOC, G., POPA, A., G.MUNTEAN, S., IANOS, R. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials. **Chemical Engineering Journal** v. 222 p. 218–227, 2013.

PALMA, M.S.A., PAIVA, J.L., ZILLI, M., CONVERTI, A. Batch phenol removal from methyl isobutyl ketone by liquid–liquid extraction with chemical reaction. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 764–768, 2007.

PAN, C., LIU, Y, CAO, F., WANG, J., REN, Y. Synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes and nanofibers from ethanol flames. **Micron** v. 35, p. 461–468, 2004.

PARK, J., BROWN, M.T., HAN, T..Phenol toxicity to the aquatic macrophyte *Lemna paucicostata*. **Aquatic Toxicology** , v.106– 107, p.182– 188, 2012.

PENG, L., PHILIPPAERTS, A., KE, X., NOYEN, J.V., CLIPPEL, F, TENDELOO, G.V., JACOBS, P.A., SELS, B.F. Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids. *Catalysis Today*, v.150, p. 140–146, 2010.

PENG, X., HUB,X., FUꞌA, D., LAM, F.L.Y. Adsorption removal of acid black 1 from aqueous solution using ordered mesoporous carbon. **Applied Surface Science**, v. 294 p. 71– 80, 2014.

- PERA-TITUS, GARCIA-MOLINA, V, BAÑOS, M.A., GIMÉNEZ, J., ESPULGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.
- PIRKANNIEMI K., SILLANPAA, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, v. 48, p.1047–1060, 2002.
- POLLARD, A.M., THOMAS, R.G. AND WILLIAMS, P.A. Synthesis and stabilities of the basic copper(II) chlorides atacamite, paratacamite and botallackite. **Mineralogical Magazine**, v.53, p. 557-563, 1989.
- POLAERT, I.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption–oxidation process on activated carbon. **Chem. Eng. Sci**, v. 57, p. 1585, 2002.
- PORTELA, J.R., NEBOT, E., MARTINEZ DE LA OSSA, E. Kinetic comparison between subcritical and supercritical water oxidation of phenol. **Chemical Engineering Journal**, v.81, p. 287–299, 2001.
- PRABHU, N., DALAI, K., ADJAYE, J. Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation of light gas oil using NiMo catalyst supported on functionalized mesoporous carbon. **Applied Catalysis A: General**, v. 401, p. 1– 11, 2011.
- RANGEL, M.C., LIMA, S.B., RAMOS, M.S. Catalytic Applications of Magnetite: Impacts on the Industry and on the Environment. **Nova Science Publishers Inc.**, Chapter 6, 2010.
- RIOUX, R.M., VANNICE, M.A., Dehydrogenation of isopropyl alcohol on carbon-supported Pt and Cu–Pt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 233, p.147–165, 2005.
- RODRIGUEZ, J.M.A N.M., VANICE, M.A. AND BAKER, T.K. Modifications in the Morphological and Chemical Properties of Copper Supported on Different Allotropic Forms of Carbon. **Journal of Catalysis**, v. 183, p. 32–44, 1999.
- ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. **Adsorption by Powders & Porous Solids**. San Diego: Academic Press, 1999.
- ROUZAUD, J.N., OBERLIN, A. Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. **Carbon** Vol. 27, p. 517-529, 1989.
- RYOO, R. JOO, S. H., JUN, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural. **Transformation Journal Physical. Chemistry. B**, v. 103, 1999.
- RYOO, R., JOO, S.H., JUN, S., TSUBAKYAMA, T., TERASAKI, O. Ordered mesoporous carbon molecular sieves by templated synthesis: the structural varieties, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 2001.

RYOO, R., JOO, S.H. Nanostructured carbon materials synthesized from mesoporous silica crystals by replication. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 148, 2004.

SAINI, V.K., ANDRADE, M., PINTO, M.L., PIRES, J. How the adsorption properties get changed when going from SBA15 to its CMK3 carbon replica. **Separation and Purification Technology**, v. 75, p. 366–376, 2010.

SANO, N., YAMAMOTO, T., YAMAMOTO, D., KIM, S., EIAD-UA, A., SHINOMIYA, H., NAKAIWA, M. Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite. **Chemical Engineering and Processing**, V. 46, P. 513–519, 2007.

SANTOS, A., YUSTO, P. QUINTANILHA, A., RODRIGUES, S., GARCÍA-OCHOA, F. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 97–113, 2002.

SANTOS, VERA L. MONTEIRO, ANDREA S., BRAGA, DANUBIAT. Phenol degradation by *Aureobasidium pullulans* FE13 isolated from industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p.1413–1420, 2009.

SANTOS, A., YUSTO, P. QUINTANILHA, A., GARCÍA-OCHOA, F. Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 4866 – 4878, 2005.

SEPULVEDA-ESCRIBIANO, A., COLOMA, F., RODRIGUEZ-REINOSO, F. Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 173, p. 247-257, 1998.

SEVILLA, M., ÁLVAREZ, S., CENTENO, T. A., FUERTES, A. B., STOECKLI, F., Performance of templated mesoporous carbons in supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3207-3215, 2007.

SHI, F., ZHENG, J., XU, K., ZHANG, L., HU, J. Synthesis of binary Cu–Pd–alginate dry bead and its high catalytic activity for hydroxylation of phenol. **Catalysis Communications**, v. 28, p. 23–26, 2012.

SHUKLA, P., WANG, S., SUN, H., HUA-MING A , TADÉ M. Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, p. 255–260, 2010.

SMITH, K.M., FOWLER, G.D., PULLKET, S., GRAHAM, N.J.D. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, p. 2569–2594, 2009.

SOARES, O.S.G.P., ÓRFÃO J.J.M., RUIZ-MARTÍNEZ J., SILVESTRE-ALBERO J., Pereira, M.F.R., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO A. Pd–Cu/AC and Pt–Cu/AC catalysts

for nitrate reduction with hydrogen: Influence of calcination and reduction temperatures. *Chemical Engineering Journal* v. 165, p. 78–88, 2010.

SOON, A. N., HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p. 1–16, 2011.

SORAI-SANCHÉZ, M., MAROTO-VALIENTE, A. ALVAREZ-RODRÍGUEZ, J., MUNOS-ANDRÉS, V. RODROGUÉZ-RAMOS, I. GUERRERO-RUIZ, A. Carbon nanostructured materials as direct catalysts for phenol oxidation in aqueous phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, p. 101–109, 2011.

SU, YAN-LEI, WANG J., LIU, H. FTIR Spectroscopic Study on Effects of Temperature and Polymer Composition on the Structural Properties of PEO-PPO-PEO Block Copolymer Micelles. **Langmuir**, v. 18, p.5370-5374, 2002.

SUI, Q., HUANG, J., LIU, J., CHANG, X., JI, G., DENG, S. XIE, T., YU, G. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23(2), p.177–182, 2011.

THIEL, H.H., PAZA, P.C., HARTMANN, M., AND STEFAN. Synthesis of ordered mesoporous zinc oxide obtained by dry gel nanocasting from the mesoporous carbon CMK-3. **Recent Progress in Mesostructured Materials**, 2007.

TURHAN, K., UZMAN, S. Removal of phenol from water using ozone. **Desalination** v. 229, p. 257–263, 2008.

TUINSTRAL F. AND KOENIG J. L.. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, nº 31, 1970.

VALKAJ, M. K., KATOVIC, A., ZRNCEVIĆ, S., Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 663-667, 2007.

VELOSO, C. M., RANGEL, M.C. Preparação de Carbonos Porosos por Moldagem Sequencial. **Química Nova**, v. 32, p. 2133-2141, 2009a.

VELOSO, CRISTIANE MARTINS, Emprego de Catalisadores de Carbono Nanoestruturado no Abatimento de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais, Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2009b.

VEIZAGA, N., FERNANDEZ, N., BRUNO, M., SCELZA, O., MIGUEL, S. Deposition of Pt nanoparticles on different carbonaceous materials by using different preparation methods for PEMFC electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.17910;17920, 2012.

VILELLA, IRENE M.J., MIGUEL, S.R., SCELZA, A. Study of the performance of Pt catalysts supported on activated carbon felt and granular carbon for nitrobenzene hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, v. 114, p. 33–38, 2005.

VINU, A. MORI, T. ARIGA, K. Review: New families of mesoporous materials. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, p. 753–771, 2006.

VINU, A., SRINIVASU, P., TAKAHASHI, M., MORI, T., BALASUBRAMANIAN, V.V., ARIGA, K. Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, p. 20–26, 2007.

WANG, G.,HSIEH, S.,HONG, C. Destruction of humic acid in water by uv light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. **Water Res.** V. 34, p. 3882 -3887, 2000.

WANG, J., YUE, W., ZHOU, W., COPPENS, M. TUD-C: A tunable, hierarchically structured mesoporous zeolite composite. **Microporous and Mesoporous Materials** v.120, p. 19–28, 2009.

WANG, W., SONG, M. Photocatalytic activity of titania-containing mesoporous SBA-15 silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.96, p. 255–261, 2006.

WANG, R.,YU, C. Phenol degradation under visible light irradiation in the continuous system of photocatalysis and sonolysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.20, p. 553–564, 2013.

WU, J., RUDY, K., SPARK, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase **Advances in Environmental Research**, v.4, p. 339-346, 2000.

XU, J., DAI, W., LI, J., CAO, Y., LI, H., FAN, K. Novel core-shell structured mesoporous titania microspheres: Preparation, characterization And excellent photocatalytic activity in phenol abatement. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.195, p. 284–294, 2008.

YANG, S., LI, X., ZHU, W., WANG, J., DESCORME, C., Catalytic activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubos in the wet air oxidation of phenol. **Carbon**, v. 46, p.445-452, 2008.

ZHANG, B., WU, Y., MENG, F., XU, T., ZHU, J., SUN, M. Preparation and characterization of ordered nanoporous carbon materials by templating method. **Procedia Engineering**, v. 27, p.762 – 767, 2012.

ZHAO, D., FENG, J., HUO, Q., MELOSH, N., FREDRICKSON, G. H., CHMELKA, B. F., STUCKY, G. D.. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. **Science**, v. 279, p. 548-552,1998a.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6024, 1998 b.

ZHAO,H., XIA, S., MA, P. Review: Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, p. 1089–1096, 2005.

ZHOU, H., ZHU, S., HONMA, I. SEKI, K. Methane gas storage in self-ordered mesoporous carbon (CMK-3). **Chemical Physics Letters**, v.396, p. 252–255, 2004.