



Novos nanocatalisadores magnéticos recicláveis para a degradação de poluentes da indústria têxtil

Marta Alexandra Teixeira da Costa

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

2015

Orientador

Ana Cristina Moreira Freire

Professora Catedrática do Departamento de Química e Bioquímica

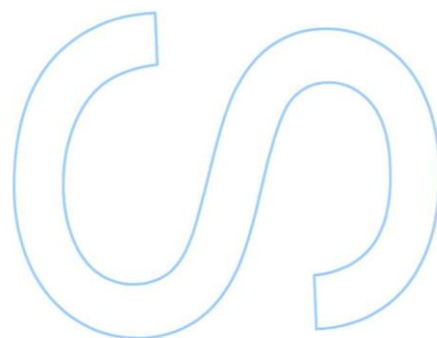
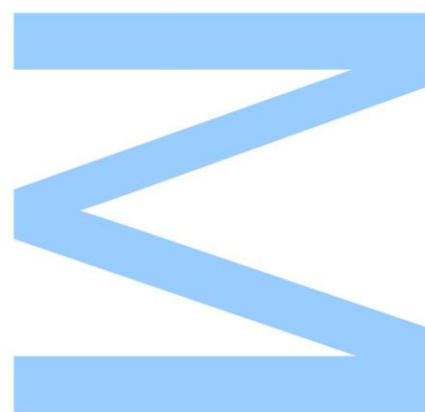
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Clara Isabel Barbosa Rodrigues Pereira

Investigadora do Departamento de Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

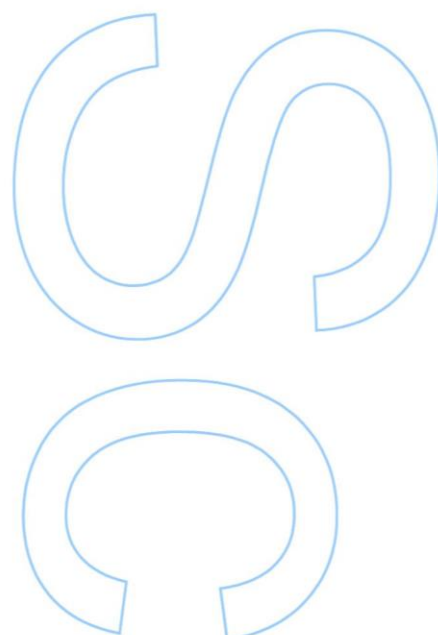
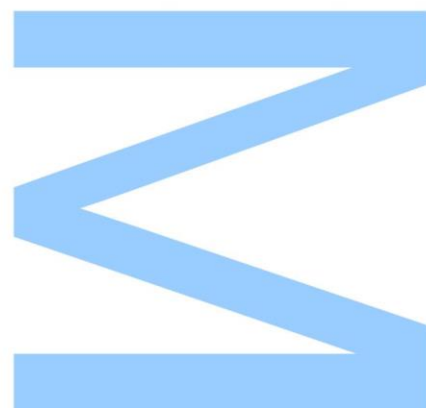




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Dedicatória

Aos meus pais, à minha irmã
e ao Manuel

Agradecimentos

Ao departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como aluna de Mestrado em Química.

À Professora Doutora Cristina Freire, minha orientadora, pelas oportunidades de aprendizagem que me proporcionou nos últimos anos, por todos os ensinamentos, pela boa disposição e pela ajuda disponibilizada.

À Doutora Clara Pereira, minha co-orientadora, por todo o acompanhamento, apoio, orientação, dedicação, paciência, incentivo, simpatia e entusiasmo, nestes últimos três anos de aventura no laboratório.

Ao Professor Doutor João Pedro Araújo do Departamento de Física e Astronomia pela utilização do magnetómetro SQUID.

À Doutora Alexandra Guedes do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto pela aquisição dos espetros vibracionais Raman.

Ao Professor Doutor Pedro Tavares e Mestre Lisete Fernandes do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro pela utilização do difratómetro de Raios-X e pela realização da técnica de microscopia eletrónica de transmissão.

A todos os meus colegas de laboratório, mas principalmente, à Paula, Sónia, Mariana, Marta, por todo o apoio, amizade, companheirismo, cooperação e por todos os momentos de boa disposição.

E por último, e os mais importantes, aos meus pais Agostinho e Aurora, à minha irmã Paula e ao meu namorado Manuel, por todo o apoio, carinho e compreensão inestimáveis, pelos diversos sacrifícios suportados ao longo da vida e pelo constante encorajamento a fim de prosseguir a elaboração deste trabalho.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a preparação de novos nanocatalisadores de carbono funcionalizados com nanopartículas de ferrites de metais de transição com propriedades magnéticas e sua aplicação na remoção do alaranjado de metilo (AM) de soluções aquosas, a título exemplificativo da remoção de corantes provenientes de águas residuais da Indústria Têxtil. Para tal, foram imobilizadas nanopartículas magnéticas de ferrites do tipo MFe_2O_4 ($M = Co(II), Mn(II)$) e $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,3; 0,7$) em nanotubos de carbono dopados com azoto (CNT_N) pelo método de co-precipitação *in situ*. A morfologia, estrutura, composição química e propriedades magnéticas dos nanomateriais foram caracterizadas por microscopia eletrónica de transmissão, difração de Raios-X, espectroscopia Raman e de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia fotoeletrónica de raios-X e magnetometria.

A caracterização físico-química dos nanomateriais permitiu comprovar a incorporação das nanopartículas magnéticas (MNPs) na superfície dos CNT_N, sem alteração da morfologia dos CNT_N. As MNPs incorporadas apresentaram forma esférica e ficaram ancoradas à superfície dos CNT_N preferencialmente pelos grupos azoto quaternários. Verificou-se que o tamanho das partículas dependeu do tipo de ferrite, aumentando de 4,3 para 7,1 nm com o aumento de Mn(II). Todos os nanomateriais apresentaram propriedades superparamagnéticas à temperatura ambiente, tendo-se verificado que as amostras CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄ e CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ apresentaram maior teor de MNPs incorporadas, 44,7%, 49,1% e 43,3%, respetivamente.

A avaliação da capacidade de remoção de AM em solução aquosa pelos nanomateriais envolveu o estudo das suas propriedades de adsorção e degradação catalítica do tipo Fenton. O estudo de adsorção do corante AM nos nanomateriais mostrou que ocorreu adsorção em todos os nanomateriais testados (CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄) segundo uma isotérmica de Langmuir. O nanomaterial que exibiu maior capacidade de adsorção foi o CNT_N, seguido do CNT_N@MnFe₂O₄ e CNT_N@CoFe₂O₄, de acordo com a maior área superficial do suporte. O estudo da degradação catalítica Fenton foi realizado na presença de peróxido de hidrogénio, tendo-se verificado que todos os nanomateriais exibiram atividade catalítica, sendo o CNT_N@CoFe₂O₄ o nanocatalisador que apresentou a melhor atividade catalítica.

Devido às propriedades magnéticas dos nanomateriais foi possível a sua separação magnética de forma fácil e rápida e posterior reutilização em 4 ciclos reacionais adicionais, tendo-se verificado para todos uma elevada estabilidade, com percentagens de remoção de corante superiores a 95%.

Palavras chave:

Nanotubos de carbono dopados com azoto, nanopartículas magnéticas, ferrites de metais de transição, degradação catalítica Fenton, corantes da indústria têxtil.

Abstract

The aim of this work was the preparation of new carbon-based nanocatalysts functionalized with transition metal ferrite nanoparticles with magnetic properties and their application in methyl orange (MO) removal from aqueous solutions, as an example of the removal of dyes from industrial textiles wastewater. In this context, the magnetic ferrite nanoparticles MFe_2O_4 ($M = Co(II), Mn(II)$) and $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.3, 0.7$) were immobilized onto nitrogen-doped carbon nanotubes (CNT_N) by *in situ* coprecipitation method. The morphology, structure, chemical composition and magnetic properties of the nanomaterials were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Raman and Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and magnetometry.

The physicochemical characterization of the nanomaterials confirmed the incorporation of the magnetic nanoparticles (MNPs) onto the CNT_N surface, without disruption of the CNT_N morphology. The incorporated MNPs presented spherical morphology and were anchored to the CNT_N surface mainly through its quaternary nitrogen groups. It was found that the particle size depended on the type of immobilized ferrite, increasing from 4.3 to 7.1 nm with the increase of Mn(II) content. All nanomaterials showed superparamagnetic properties at room temperature, and it was found that the CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@Mn_{0.3}Co_{0.7}Fe₂O₄ and CNT_N@Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe₂O₄ samples presented the highest contents of incorporated MNPs, 44.7%, 49.1% and 43.3%, respectively.

The evaluation of the MO removal from aqueous solutions by the nanomaterials comprised the study of their adsorption properties and catalytic Fenton-type degradation. The MO adsorption into the nanomaterials occurred for all the tested nanomaterials (CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ and CNT_N@MnFe₂O₄) through a Langmuir isotherm. The nanomaterial that exhibited the highest adsorption capability was CNT_N, followed by CNT_N@MnFe₂O₄ and CNT_N@CoFe₂O₄, in accordance with the highest surface area of the CNT_N support. The Fenton catalytic degradation reactions were carried out in the presence of hydrogen peroxide, and it was found that all tested nanomaterials exhibited catalytic activity, with CNT_N@CoFe₂O₄ being the nanocatalyst that presented the best catalytic activity. Due to the magnetic properties of these nanomaterials, it was possible to perform their magnetic separation from the reaction medium easily and quickly, for subsequent reuse in four additional reaction cycles, with all showing high stability and dye removal percentages higher than 95%.

Keywords:

Nitrogen-doped carbon nanotubes, magnetic nanoparticles, transition metal ferrites, Fenton catalytic degradation, textile industries dyes.

Índice

Dedicatória.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice Geral.....	ix
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Tabelas.....	xvii
Lista de Abreviaturas e Acrónimos.....	xix
 Capítulo 1 – Introdução	 1
1.1 Nanotubos de carbono.....	2
1.1.1 Estrutura e propriedades.....	2
1.1.2 Dopagem com azoto.....	3
1.2 Nano-ferrites de metais de transição.....	4
1.2.1 Ferrites simples.....	4
1.2.2 Ferrites mistas.....	4
1.2.3 Estrutura de espinela	5
1.2.4 Metodologias de síntese.....	6
1.3 Nanotubos de carbono magnéticos bifuncionais.....	7
1.3.1 Preparação de nanocatalisadores de carbono bifuncionais.....	8
1.4 Aplicações em catálise.....	8
1.4.1 Aplicação na adsorção de corantes têxteis.....	8
1.4.1.1 Cinética de adsorção.....	9

1.4.1.2 Isotérmicas de adsorção	10
1.4.2 Aplicação na degradação de corantes têxteis.....	12
1.5 Objetivos.....	13
Capítulo 2 – Técnicas de caracterização.....	15
2.1 Microscopia eletrónica de transmissão.....	16
2.2 Difração de Raios-X.....	17
2.3 Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	19
2.4 Espetroscopia Raman.....	20
2.5 Espetroscopia fotoeletrónica de Raios-X.....	21
2.6 Ponto de carga zero.....	22
2.7 Magnetometria (<i>Superconducting Quantum Interference Device – SQUID</i>).....	23
2.8 Ressonância Magnética Nuclear.....	25
Capítulo 3 – Parte Experimental.....	27
3.1 Materiais, reagentes e solventes.....	28
3.2 Instrumentação e preparação de amostras.....	28
3.3 Preparação dos nanomateriais magnéticos.....	30
3.3.1 Preparação das MNPs de ferrites do tipo MFe_2O_4 ($M = Co^{2+}, Mn^{2+}$).....	30
3.3.2 Preparação das MNPs de ferrites mistas do tipo $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,3; 0,7$).....	31
3.4 Preparação dos nanocatalisadores magnéticos bifuncionais.....	31
3.4.1 Funcionalização de CNT_N com as MNPs de ferrites do tipo MFe_2O_4 ($M = Co^{2+}, Mn^{2+}$).....	32

3.4.2 Funcionalização de CNT_N com as MNPs de ferrites mistas do tipo $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,3; 0,7$).....	32
3.5 Estudos de adsorção do corante têxtil.....	33
3.5.1 Estudo da cinética de adsorção do corante.....	33
3.5.2 Estudo da isotérmica de equilíbrio de adsorção do corante.....	34
3.6 Estudos de degradação do corante têxtil.....	34
Capítulo 4 – Caracterização dos nanomateriais.....	36
4.1 Caracterização morfológica	37
4.2 Caracterização estrutural e química.....	39
4.2.1 Difração de Raios-X.....	39
4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	44
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	47
4.2.4 Espectroscopia fotoeletrónica de Raios-X.....	57
4.2.5 Ponto de carga zero.....	74
4.3 Propriedades magnéticas.....	74
Capítulo 5 – Aplicação dos nanocatalisadores na adsorção e degradação de um corante têxtil	81
5.1 Estudos de adsorção do alaranjado de metilo.....	83
5.1.1 Estudo da cinética de adsorção.....	83
5.1.2 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção.....	88
5.2 Estudos de remoção do alaranjado de metilo.....	95

Capítulo 6 – Considerações finais.....	107
Referências bibliográficas.....	111

Índice de Figuras

Figura 1.1: Representação esquemática de CNT de parede simples: a) com as extremidades abertas; b) com as extremidades fechadas.....	2
Figura 1.2: Representação esquemática de uma célula unitária com estrutura de espinela, onde os catiões M^{2+} (esferas a preto) e os catiões Fe^{3+} (esferas a vermelho) estão coordenados a átomos de oxigénio (esferas a verde) com geometria tetraédrica e octaédrica, respetivamente.....	5
Figura 2.1: Diagrama esquemático de um microscópio eletrónico de transmissão.....	16
Figura 2.2: Difração de Raios-X numa rede cristalina: (hkl – índices de Miller; a_{hkl} - distância entre planos; θ – ângulo de incidência do feixe de Raios-X).....	18
Figura 2.3: Representação gráfica das curvas de FC e ZFC em função da temperatura.....	24
Figura 2.4: Representação gráfica da curva da derivada de ZFC-FC em função da temperatura.....	24
Figura 2.5: Exemplos de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado de materiais com propriedades FM (à esquerda) e SPM (à direita) a uma dada temperatura.....	25
Figura 4.1: Imagens de TEM da amostra CNT_N.....	37
Figura 4.2: Imagens de TEM em modo de campo claro (bright field) e em modo de campo escuro (dark field) e histogramas com a distribuição de tamanhos das MNPs, das amostras (A) CNT_N@CoFe ₂ O ₄ , (B) CNT_N@Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄ , (C) CNT_N@Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄ e (D) CNT_N@MnFe ₂ O ₄	38
Figura 4.3: Difractogramas das ferrites simples de cobalto(II) e manganês(II) e das ferrites mistas de manganês-cobalto (Mn _x Co _{1-x} Fe ₂ O ₄ , x = 0,3; 0,7), e respectivas ampliações no intervalo de $2\theta = 25-47^\circ$ (à direita).....	40
Figura 4.4: Representação gráfica de $\beta\cos\theta$ em função de $\sin\theta$ para as ferrites simples de CoFe ₂ O ₄ e MnFe ₂ O ₄ e ferrites mistas de Mn _x Co _{1-x} Fe ₂ O ₄ (x = 0,3; 0,7).....	41
Figura 4.5: Difractogramas dos nanomateriais CNT_N antes e após funcionalização com as ferrites simples de CoFe ₂ O ₄ e MnFe ₂ O ₄ e ferrites mistas de Mn _x Co _{1-x} Fe ₂ O ₄ (x = 0,3; 0,7).....	4

Figura 4.6: Espectros vibracionais das ferrites simples de CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 e ferrites mistas de $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($x = 0,3; 0,7$).....	45
Figura 4.7: Espectros vibracionais CNT_N inicial e CNT_N funcionalizado com as MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$), e respetiva ampliação (à direita).....	46
Figura 4.8: Espectro Raman da amostra CoFe_2O_4 e respetiva deconvolução.....	47
Figura 4.9: Espectro Raman da amostra $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e respetiva deconvolução.....	48
Figura 4.10: Espectro Raman da amostra $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e respetiva deconvolução.....	48
Figura 4.11: Espectro Raman da amostra MnFe_2O_4 e respetiva deconvolução.....	48
Figura 4.12: Espectros Raman das ferrites simples de cobalto e manganês e ferrites mistas de manganês-cobalto ($\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,3; 0,7$).....	50
Figura 4.13: Razão das bandas $A_{\text{T}2\text{g}(2)}/(A_{\text{A}1\text{g}(1)}+A_{\text{A}1\text{g}(2)})$ em função do teor de Mn(II).....	52
Figura 4.14: Espectros Raman dos CNT_N iniciais e funcionalizados com as ferrites simples de cobalto(II) e manganês(II) e ferrites mistas de manganês-cobalto ($\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,3; 0,7$) normalizados à banda mais intensa, com respetivas razões $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$	5
3	
Figura 4.15: Espectro Raman da amostra $\text{CNT}_\text{N}@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e respetiva deconvolução.....	54
Figura 4.16: Espectro Raman da amostra $\text{CNT}_\text{N}@\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e respetiva deconvolução.....	55
Figura 4.17: Espectro Raman da amostra $\text{CNT}_\text{N}@\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e respetiva deconvolução.....	55
Figura 4.18: Espectro Raman da amostra $\text{CNT}_\text{N}@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ e respetiva deconvolução.....	55
Figura 4.19: Razão das bandas $A_{\text{T}2\text{g}(2)}/(A_{\text{A}1\text{g}(1)}+A_{\text{A}1\text{g}(2)})$ em função do teor de Mn(II), nos nanomateriais bifuncionais.....	57
Figura 4.20: Espectros de XPS de alta resolução dos elementos Fe 2p, Co 2p e Mn 2p para as amostras CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$ e respetivas deconvoluções.....	59

Figura 4.21: Espectros de XPS de alta resolução dos elementos C 1s, N 1s e O 1s para as amostras CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$) e respetivas deconvoluções.....	61
Figura 4.22: Deconvoluções dos picos obtidos nos espectros de XPS de alta resolução dos elementos C 1s, N 1s e O 1s para as amostras dos nanomateriais de carbono funcionalizados com MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).....	67
Figura 4.23: Espectros de XPS de alta resolução dos elementos Fe 2p, Co 2p e Mn 2p para os nanomateriais de carbono funcionalizados com MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).....	69
Figura 4.24: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 300 K das ferrites simples de CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 e ferrites mistas de $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$); canto superior esquerdo: ampliação do gráfico $M(H)$ na zona de interseção com o eixo das abcissas.....	75
Figura 4.25: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 300 K (à esquerda) e a 5 K (à direita) dos CNT_N iniciais e funcionalizados com as nano-ferrites; canto superior esquerdo: ampliação do gráfico $M(H)$ na zona de interseção com o eixo das abcissas.....	76
Figura 4.26: Curvas de FC e ZFC em função da temperatura e curvas da derivada de FC-ZFC em função da temperatura (canto superior direito) para as amostras de A) CNT_N@ CoFe_2O_4 , B) CNT_N@ $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, C) CNT_N@ $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e D) CNT_N@ MnFe_2O_4	79
Figura 5.1: Fórmula de estrutura do corante têxtil alaranjado de metilo.....	82
Figura 5.2: Espectro eletrónico de uma solução de AM com uma concentração de 10 mg dm^{-3}	83
Figura 5.3: Estudos cinéticos da adsorção do AM pelos diferentes nanomateriais ($6,0 \text{ mg}$), em (A) $9,0 \text{ cm}^3$ e (B) $30,0 \text{ cm}^3$ de uma solução aquosa de 180 mg dm^{-3} , a $\text{pH} = 5,2$ e à temperatura de 25°C , e respetiva ampliação para as primeiras horas de adsorção (à direita). As barras de erro são apresentadas para cada valor experimental.....	84
Figura 5.4: Representação gráfica dos resultados experimentais para os estudos de adsorção a (A1, A2) $9,0 \text{ cm}^3$ e a (B1, B2) $30,0 \text{ cm}^3$ segundo os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem e ajuste linear ao modelo de pseudo-segunda ordem.....	86

Figura 5.5: Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do AM nos diferentes nanomateriais (6,0 mg), a pH = 5,2 e à temperatura de 25 °C em (A) 9,0 cm ³ e (B) 30,0 cm ³ de soluções aquosas de AM com concentrações entre os 5-300 mg dm ⁻³ . As barras de erro são apresentadas para cada valor experimental.....	88
Figura 5.6: Representação gráfica das isotérmicas de adsorção de AM no equilíbrio para os estudos realizados a (A) 9,0 cm ³ e a (B) 30,0 cm ³ , segundo o modelo de (A1, B1) Langmuir e de (A2, B2) Freundlich.....	90
Figura 5.7: Espectro de FTIR do corante AM.....	92
Figura 5.8: Espectros de FTIR dos nanomateriais CNT_N, CNT_N@CoFe ₂ O ₄ e CNT_N@MnFe ₂ O ₄ , antes e após os estudos de equilíbrio de adsorção dos ensaios usando 9,0 cm ³ de AM com diferentes concentrações, a pH = 5,2 e à temperatura de 25 °C.....	93
Figura 5.9: Espectros de FTIR dos nanomateriais CNT_N, CNT_N@CoFe ₂ O ₄ e CNT_N@MnFe ₂ O ₄ , antes e após os estudos de equilíbrio de adsorção dos ensaios usando 30,0 cm ³ de AM com diferentes concentrações, a pH = 5,2 e à temperatura de 25 °C.....	94
Figura 5.10: Espectros de UV-Vis em função do tempo de alíquotas retiradas periodicamente do meio reacional com os nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe ₂ O ₄ e CNT_N@MnFe ₂ O ₄	96
Figura 5.11: Estudos cinéticos da reação de remoção do AM pelos diferentes nanocatalisadores (15,0 mg) realizados a pH = 5,2 e à temperatura de 25 °C. As barras de erro são apresentadas para cada valor experimental.....	97
Figura 5.12: Percentagens de remoção do corante AM pelos nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe ₂ O ₄ e CNT_N@MnFe ₂ O ₄ , após 4 horas da reação na ausência de peróxido de hidrogénio e nos cinco ciclos de reação efetuados.....	100
Figura 5.13: Espectros de FTIR do CNT_N inicial e funcionalizado com CoFe ₂ O ₄ e MnFe ₂ O ₄ antes e após o estudo na ausência de H ₂ O ₂ e após os cinco ciclos catalíticos.....	102
Figura 5.14: Espectros de ¹ H RMN do AM e do meio reacional dos estudos catalíticos após o quarto ciclo de reciclagem dos nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe ₂ O ₄ e CNT_N@MnFe ₂ O ₄ e fórmula de estrutura do corante com a identificação dos prótons.....	103

Índice de Tabelas

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros de rede e diâmetros médios (determinados por XRD e TEM) das nano-ferrites CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$) preparadas <i>ex situ</i> e incorporadas nos CNT_N.....	43
Tabela 4.2: Parâmetros obtidos através da deconvolução dos espectros Raman e respectiva atribuição dos modos vibracionais.....	49
Tabela 4.3: Parâmetros obtidos através da deconvolução dos espectros Raman dos nanomateriais bifuncionais e respectiva atribuição dos modos vibracionais.....	56
Tabela 4.4: Valores das percentagens atômicas superficiais obtidas para as MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).....	58
Tabela 4.5: Valores das percentagens atômicas superficiais de ferro, cobalto e manganês obtidas através da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução das MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).....	60
Tabela 4.6: Energias de ligação e áreas associadas a cada banda resultante da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução de cada região para as amostras de MNPs.....	63
Tabela 4.7: Valores das percentagens atômicas superficiais obtidas para os nanomateriais de carbono inicial e funcionalizados com as MNPs.....	65
Tabela 4.8: Valores das percentagens atômicas superficiais de ferro, cobalto e manganês obtidas através da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução dos nanomateriais de carbono funcionalizados com as MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).....	70
Tabela 4.9: Energias de ligação e áreas associadas a cada banda resultante da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução de cada região para as amostras de CNT_N inicial e bifuncionais.....	71
Tabela 4.10: Valores da magnetização de saturação a 300 K e do campo coercivo das ferrites de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).....	75
Tabela 4.11: Valores da magnetização de saturação e do campo coercivo a 300 K e 5 K dos CNT_N iniciais funcionalizados com as ferrites de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).....	77

Tabela 4.12: Valores das temperaturas de bloqueio e percentagens de MNPs e CNT_N nas amostras CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄.....80

Tabela 5.1: Parâmetros das cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem do AM para os nanomateriais CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄.....87

Tabela 5.2: Parâmetros do ajuste do modelo de Langmuir às isotérmicas de equilíbrio de adsorção do AM para os nanomateriais CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄.....91

Tabela 5.3: Percentagens de remoção e de degradação (às 4 horas) do AM pelos nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, obtidas após 1, 4 e 24 horas na ausência e presença de H₂O₂ e nos estudos de reciclagem.....98

Lista de Abreviaturas e Acrónimos

a - Parâmetro de rede

A - Absorvância

$A_{t=0h}$ - Absorvância no início da reação

$A_{t=xh}$ - Absorvância ao fim de um certo tempo (x) de reação

AM - Alaranjado de metilo

$B_{amostra}$ - Largura a meia altura do principal pico de difração de XRD

$B_{máquina}$ - Fator de correção do aparelho

BE - Energia de ligação (*Binding Energy*)

C - Concentração

C_e - Concentração de soluto no equilíbrio

CEMUP - Centro de Materiais da Universidade do Porto

CNT – Nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*)

CNT_N - Nanotubos de carbono dopados com azoto (*N-doped carbon nanotubes*)

D_{XRD} - Diâmetro médio das nanopartículas determinado por XRD

D_{MNP} - Diâmetro das nanopartículas magnéticas determinado por SQUID

D_{TEM} - Diâmetro médio das nanopartículas determinado por TEM

E_c - Energia cinética do fotoeletrão emitido

FC – Field-Cooled

FM - Estado ferromagnético

FTIR - Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

h, k, l - Índices de Miller

$h\nu$ - Energia do fóton de Raios-X incidente

H - Campo magnético aplicado

H_c - Campo coercivo

i - parâmetro de inversão

IFIMUP - Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto

IN - Instituto de Nanociência e Nanotecnologia

K - Constante que depende da cristalite

- k_1 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
- k_2 - Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
- K_{eff} - Constante anisotrópica efetiva
- K_F - Constante de Freundlich
- K_L - Constante de Langmuir
- I - Passo ótico
- M - Magnetização
- M_R - Magnetização remanente
- M_S - Magnetização de saturação
- $M_S^{5\text{ K}}$ - Magnetização de saturação a 5 K
- $M_S^{5\text{ K}}_{(\text{CNT}_N)}$ - Magnetização de saturação dos nanotubos de carbono dopados com azoto a 5 K
- $M_S^{5\text{ K}}_{(\text{Híbrido})}$ - Magnetização de saturação dos nanomateriais híbridos a 5 K
- $M_S^{5\text{ K}}_{(\text{MNP})}$ - Magnetização de saturação das nanopartículas magnéticas a 5 K
- $M_S^{300\text{ K}}$ - Magnetização de saturação a 300 K
- MIPA - 1-amino-2-propanol
- MNPs - Nanopartículas Magnéticas (*Magnetic Nanoparticles*)
- MWCNT - Nanotubos de carbono de parede múltipla (*multi-walled carbon nanotubes*)
- n - Ordem de difração
- n_F - Constante do equilíbrio de adsorção
- Oh - Posições octaédricas
- pH_{pzc} - pH no ponto de carga zero (*pH at point of zero charge*)
- q_e - Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio
- q_m - Capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente
- q_t - Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t
- RMN - Ressonância Magnética Nuclear
- SPM - Estado superparamagnético
- SQUID - Magnetometria (*superconducting quantum interference device magnetometry*)
- SWCNT - Nanotubos de carbono de parede simples (*single-walled carbon nanotubes*)
- t - Tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorvato

T - Temperatura

T_B - Temperatura de bloqueio

T_d - Posições tetraédricas

TEM - Microscopia de transição eletrónica (*Transmission Electron Microscopy*)

UTAD - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

UV-Vis - Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

XPS - Espectroscopia Fotoeletrónica de Raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

XRD - Difração de Raios-X (*X-ray Diffraction*)

ZFC – Zero-Field-Cooled

β - Largura a meia altura dos picos de difração

ε - Absortividade molar

λ - Comprimento de onda

η - Tensão interna da rede cristalográfica

θ - Ângulo de difração

φ_{esp} - Função do espectrofotómetro

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

1.1 Nanotubos de carbono

Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono têm atraído um elevado interesse experimental e teórico devido às suas propriedades únicas que os tornam muito apelativos para um elevado número de aplicações em diversas áreas científicas e tecnológicas. Em particular, são nanomateriais promissores nas áreas de remediação ambiental, energia, medicina, eletroquímica, entre outras, onde podem ser aplicados como suportes catalíticos ou catalisadores, sensores químicos, adsorventes de gases, etc [1-5].

1.1.1 Estrutura e propriedades

Os nanotubos de carbono (CNT) consistem em folhas de grafeno enroladas de forma cilíndrica com as extremidades fechadas ou, por vezes, abertas tal como se encontra esquematizado na figura 1.1. A folha de grafeno é formada por um elevado número de anéis aromáticos e é composta por ligações C–C com hibridação sp^2 . Quando a folha de grafite é enrolada sobre si uma vez forma CNT de parede simples (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT). No caso dos CNT serem formados por vários tubos concêntricos estes designam-se de nanotubos de carbono de parede múltipla (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) [6]. As diferentes configurações conferem propriedades distintas aos respetivos nanotubos de carbono.

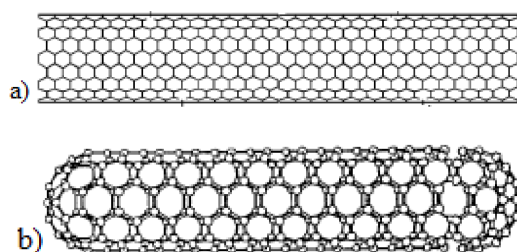


Figura 1.1: Representação esquemática de CNT de parede simples: a) com as extremidades abertas; b) com as extremidades fechadas.

Os CNT têm despertado elevado interesse em diversos ramos da Ciência e da Tecnologia, devido à sua elevada área superficial, estabilidade térmica e química, capacidade de adsorção, condutividade elétrica e térmica e às excelentes propriedades mecânicas. Os métodos mais comuns para a síntese de CNT são a descarga por arco elétrico, a ablação por laser e a deposição química em fase de vapor assistida por um catalisador metálico [7, 8].

Para otimizar as potencialidades dos CNT para aplicação em diversas áreas é muitas vezes necessário modificar a sua superfície através da incorporação de novos grupos funcionais ou nanopartículas, que levam à alteração das suas propriedades [9].

1.1.2 Dopagem com azoto

A dopagem de CNT com heteroátomos é uma estratégia promissora que permite ampliar o seu leque de aplicações, uma vez que permite alterar a sua estrutura e, consequentemente, modificar várias propriedades físicas e químicas associadas à estrutura, devido à modificação da sua simetria. A produção de CNT dopados com heteroátomos de azoto, boro, fósforo ou enxofre (ou uma combinação destes átomos) na sua superfície permite, por exemplo, alterar as suas propriedades eletrónicas e ativar a superfície dos CNT para várias aplicações, tais como para utilização em células de combustível e baterias [10].

Em particular, os CNT dopados com azoto (CNT_N) apresentam especial interesse devido às suas propriedades semicondutoras do tipo-*n* e à melhoria da sua dispersão em diversos solventes [10]. A dopagem dos CNT com azoto é importante para aplicação em catálise uma vez que permite introduzir grupos funcionais contendo azoto na superfície do nanotubo, facilitando a imobilização posterior de espécies químicas ou nanopartículas na sua superfície e permitindo modelar as suas propriedades como adsorvente em processos de adsorção.

Os CNT_N podem apresentar diversas estruturas tais como do tipo bambu, oca, helicoidal, entre outras, consoante o método usado na sua preparação. A dopagem de CNT com azoto pode ser efetuada por vários tipos de processos, dos quais se destacam a dopagem *in situ* durante a síntese dos CNT, usando reagentes que contêm azoto e a dopagem após a síntese do CNT_N por incorporação de grupos funcionais contendo azoto na superfície dos CNT já sintetizados usando reagentes contendo azoto e posterior tratamento térmico. Os CNT_N usados neste trabalho foram sintetizados pelo processo de deposição química de vapor, através da decomposição química do acetonitrilo a alta temperatura usando como catalisador Fe/SiO₂ [11].

1.2 Nano-ferrites de metais de transição

1.2.1 Ferrites simples

As nanopartículas magnéticas (MNPs) de ferrites de metais de transição do tipo $M_xFe_2O_4$ ($M = Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$, etc.) são nanomateriais promissores para as áreas da Biomedicina/Biotecnologia [12], Remediação Ambiental [13], entre outras, devido às suas propriedades magnéticas, elétricas e óticas relevantes e diferenciadas das apresentadas pelos materiais de dimensões micrométricas correspondentes [14].

As MNPs de $M_xFe_2O_4$ são também promissoras para o desenvolvimento de processos catalíticos ecossustentáveis devido à presença de cátions metálicos com atividade catalítica, assim como ao seu tamanho nanométrico, elevada razão área superficial:volume e magnetização de saturação [15, 16]. Quando são usadas em catálise, facilitam a recuperação do nanomaterial do meio reacional por separação magnética, diminuindo as perdas sucessivas de nanomaterial que ocorrem quando utilizados outros métodos de recuperação do nanomaterial, tais como a filtração.

Nas últimas décadas tem sido dada especial atenção às nanopartículas de ferrite de cobalto(II) ($CoFe_2O_4$) e ferrite de manganês(II) ($MnFe_2O_4$) como alternativas à magnetite (Fe_3O_4) devido à sua maior resistência química a fenômenos de oxidação e às suas propriedades magnéticas intrínsecas. Em particular, as MNPs de $MnFe_2O_4$ têm suscitado especial interesse devido à sua elevada magnetização de saturação comparativamente à das restantes nano-ferrites [17].

1.2.2 Ferrites mistas

As MNPs de ferrites mistas de metais de transição do tipo $L_xM_{1-x}Fe_2O_4$, onde L e M são metais de transição *d*, também têm despertado interesse nas mais vastas áreas da Nanociência e Nanotecnologia. Este tipo de nano-ferrites tem sido preparada por substituição química ou dopagem de ferrites simples com cátions divalentes, com a finalidade de alterar as propriedades magnéticas deste tipo de materiais. Nos últimos anos têm sido preparados diversos tipos de ferrites mistas nomeadamente de manganês(II)-zinco(II) [18], cobalto(II)-zinco(II) [19], níquel(II)-zinco(II) [20], ferro(II)-cobalto(II) e ferro(II)-manganês(II) [21]. As ferrites mistas de cobalto(II)-manganês(II) surgiram como uma estratégia promissora para melhorar o desempenho das MNPs de ferrites simples ou modelar a sua estrutura, composição química, desordem superficial e/ou propriedades magnéticas [22].

1.2.3 Estrutura de espinela

As ferrites do tipo MFe_2O_4 e $L_xM_{1-x}Fe_2O_4$ apresentam uma estrutura de espinela, que consiste numa estrutura cúbica simples com grupo de simetria espacial $Fd3m$ [23, 24]. A célula unitária é constituída por 56 átomos, onde 8 catiões metálicos estão coordenados tetraedricamente por átomos de oxigénio (posições com simetria tetraédrica - Td) e 16 catiões metálicos estão coordenados octaedricamente por átomos de oxigénio (posições com simetria octaédrica - Oh), estando os oxigénios distribuídos numa estrutura cúbica de faces centradas (figura 1.2) [25].

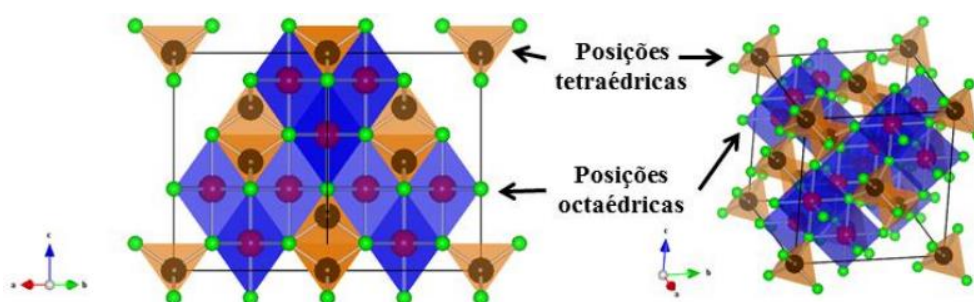
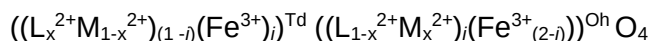
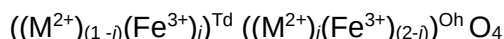


Figura 1.2: Representação esquemática de uma célula unitária com estrutura de espinela, onde os catiões M^{2+} (esferas a preto) e os catiões Fe^{3+} (esferas a vermelho) estão coordenados a átomos de oxigénio (esferas a verde) com geometria tetraédrica e octaédrica, respetivamente.

A distribuição dos catiões metálicos pelas posições octaédricas e tetraédricas não é sempre a mesma, ou seja, o mesmo catião pode ocupar posições octaédricas e/ou posições tetraédricas. Deste modo, para as ferrites simples e mistas de metais de transição a estrutura geral é descrita por:



em que Td e Oh representam as posições tetraédrica e octaédrica, respetivamente e i é o parâmetro de inversão [25].

Quando as posições tetraédricas são ocupadas por catiões M^{2+} e as posições octaédricas por catiões Fe^{3+} a ferrite tem uma estrutura de espinela normal ($i = 0$). Por outro lado, se as posições tetraédricas são preenchidas por 8 catiões Fe^{3+} e as posições octaédricas são ocupadas pelos restantes 8 catiões Fe^{3+} e por todos os catiões M^{2+} (e/ou

L^{2+}) então essa estrutura é designada de espinela invertida ($i = 1$). Se ambas as posições tetraédricas e octaédricas são preenchidas por catiões M^{2+} (e/ou L^{2+}) e Fe^{3+} então essa estrutura é chamada de espinela parcialmente invertida ($0 < i < 1$) [26].

A ferrite de cobalto ($CoFe_2O_4$) com dimensões micrométricas apresenta uma estrutura de espinela com elevado grau de inversão em que os catiões Co^{2+} ocupam predominantemente as posições octaédricas e os catiões Fe^{3+} encontram-se distribuídos pelas posições tetraédricas e octaédricas [27, 28]. A ferrite de manganês ($MnFe_2O_4$) apresenta uma estrutura de espinela parcialmente invertida ($i = 0,2$) com os catiões Mn^{2+} a ocuparem maioritariamente as posições tetraédricas [25].

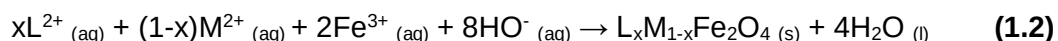
O grau de inversão e as propriedades físico-químicas das nano-ferrites dependem do método de síntese, do tipo de catiões metálicos divalentes selecionados, do tamanho de partícula, entre outros [25].

1.2.4 Metodologias de síntese

As nanopartículas magnéticas podem ser sintetizadas por vários métodos, tais como por microemulsão, decomposição térmica, síntese hidrotérmica e co-precipitação [22]. Neste trabalho, o método de síntese adotado para a preparação destes materiais foi o método de co-precipitação.

A co-precipitação química é um dos métodos mais utilizados para a síntese das nanopartículas magnéticas, devido à sua simplicidade, versatilidade, utilização de reagentes de baixo custo, permitindo obter uma grande quantidade de material, o que torna este método mais ecossustentável [22]. A síntese por co-precipitação inicia-se com a dissolução dos sais de $M(II)$ e $Fe(III)$ precursores em água ou numa solução ligeiramente ácida seguido da sua adição a uma solução aquosa alcalina, formando-se um precipitado com propriedades magnéticas [16].

Na preparação das nano-ferrites simples, MFe_2O_4 , e mistas, $L_xM_{1-x}Fe_2O_4$, usando soluções aquosas de sais de $Fe(III)$ e de $M(II)$ e/ou $L(II)$ e uma solução aquosa alcalina ocorrem as reações que se encontram representadas nas equações (1.1) e (1.2), respetivamente:



A precipitação das ferrites dos tipos MFe_2O_4 e $L_xM_{1-x}Fe_2O_4$ ocorre entre pH 8 e 14 e com uma razão estequiométrica de $Fe^{3+}:M^{2+}$ e $Fe^{3+}:(L^{2+}+M^{2+})$ de 2:1 num ambiente não oxidante.

1.3 Nanotubos de carbono magnéticos bifuncionais

Os CNT funcionalizados com MNPs – nanomateriais magnéticos bifuncionais – têm sido muito explorados na última década, não só porque cada um mantém as suas propriedades individuais intrínsecas, mas também porque podem apresentar propriedades adicionais resultantes da sua sinergia. Estes nanomateriais oferecem diversas vantagens devido às suas reduzidas dimensões e às suas propriedades físico-químicas otimizadas [29].

Em particular, os CNT funcionalizados com nanopartículas magnéticas do tipo MFe_2O_4 ou $L_xM_{1-x}Fe_2O_4$ apresentam especial interesse em catálise, uma vez que conjugam as potencialidades associadas aos dois tipos de materiais (CNT e MNPs). Esse tipo de nanocatalisadores bifuncionais combina a elevada capacidade de adsorção dos CNT, conferida pela sua elevada área superficial, com a fácil recuperação do meio reacional por separação magnética, conferida pelas propriedades magnéticas das MNPs. Por outro lado, as nano-ferrites incorporadas podem conferir ao nanomaterial bifuncional atividade catalítica na degradação de compostos orgânicos (reações do tipo Fenton).

Na literatura têm sido sintetizados vários tipos de CNT com propriedades magnéticas através da funcionalização dos CNT com diferentes tipos de MNPs, que proporcionaram vantagens adicionais em termos das suas propriedades e desempenho [30-32]. Por exemplo, Zhu *et al.* prepararam um nanomaterial híbrido de $NiFe_2O_4$ /MWCNT através do método hidrotérmico, para serem aplicado no tratamento de águas residuais que contêm corantes uma vez que, através da sinergia entre as MNPs e os CNT, apresentam elevada capacidade de adsorção e propriedades magnéticas [33]. Em Fernandes *et al.*, foram imobilizadas MNPs de $MnFe_2O_4$ na superfície dos CNT_N pelo método de co-precipitação *in situ* e o nanomaterial resultante foi aplicado como nano-sensor eletroquímico para a determinação da cafeína, do acetaminofeno e do ácido ascórbico, tendo melhorado drasticamente a atividade eletrocatalítica para a oxidação desses compostos [34]. Em Khabouri *et al.* as MNPs de $ZnFe_2O_4$ foram encapsuladas no interior dos CNT pelo método de co-precipitação para

se estudarem a sua composição e as suas propriedades eletrónicas e magnéticas para aplicação em catálise [35].

1.3.1 Preparação de nanocatalisadores de carbono bifuncionais

Os nanocatalisadores de carbono com propriedades magnéticas são preparados através da funcionalização dos CNT ou CNT_N com nanopartículas magnéticas – *nanocatalisadores bifuncionais*. Este tipo de nanomateriais pode ser preparado por diversos processos dos quais se destaca o método de co-precipitação *in situ* das MNPs na presença dos CNT [22]. Este processo apresenta diversas vantagens, nomeadamente ser um processo rápido, de baixo custo, utilizar condições reacionais eco-sustentáveis (meio aquoso, temperatura moderada) e permitir um maior controlo sobre o tamanho e quantidade de MNPs incorporadas.

1.4 Aplicações em catálise

A poluição dos recursos hídricos por contaminantes orgânicos provenientes de vários setores industriais, tais como as indústrias têxtil, do papel, dos plásticos, alimentar, cosmética, entre outras, é considerada um problema ambiental emergente a nível global. De entre estes setores industriais destaca-se a Indústria Têxtil, cujos efluentes contêm um elevado teor de corantes que têm tido um papel de destaque no aumento da poluição aquática e dos solos [36]. Nas últimas décadas têm sido estudadas e desenvolvidas novas tecnologias de tratamento de águas residuais mais eficientes e economicamente viáveis [37].

Os nanomateriais de carbono bifuncionais com propriedades magnéticas são promissores para aplicação na remoção de poluentes orgânicos presentes nas águas, pois possuem a dupla função de adsorverem os compostos orgânicos e de os degradarem através da reação de Fenton devido às MNPs neles incorporadas, que apresentam propriedades catalíticas [38]. Para além destas características, estes nanomateriais também possuem a vantagem de poderem ser facilmente removidos do meio reacional por separação magnética.

1.4.1 Aplicação na adsorção de corantes têxteis

O desenvolvimento industrial acelerado tem aumentado a contaminação dos meios aquáticos com metais tóxicos e poluentes orgânicos. Devido à baixa capacidade

de biodegradação e elevada toxicidade desses poluentes, estão a ser desenvolvidos novos adsorventes mais baratos e eficientes para a sua remoção [39].

A adsorção é um dos métodos mais populares e eficazes para a remoção de poluentes de águas residuais. Neste método ocorre adsorção de espécies químicas de uma solução numa superfície sólida, que pode ser de natureza química ou física. A adsorção química, utilizada na separação de misturas, consiste na ligação química das moléculas à superfície do adsorvente como, por exemplo, por ligação covalente. A adsorção física, utilizada na purificação e descoloração de líquidos, consiste na interação das espécies químicas com a superfície do material por interações de van der Waals. O grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área superficial do material usado como adsorvente [40, 41].

Os materiais de carbono, devido à sua elevada deslocalização eletrónica, são dos materiais com elevada capacidade de adsorção de moléculas orgânicas. No caso de materiais de carbono ativados/oxidados, estes também exibem elevada capacidade de adsorção de catiões metálicos.

1.4.1.1 Cinética de adsorção

Verifica-se que, quando uma quantidade de sólido adsorvente entra em contato com uma fase fluída (gás ou líquido) contendo um componente que sofre adsorção (adsorvato), a concentração desse componente diminui com o tempo até alcançar a estabilidade (tempo de equilíbrio). Logo, o estudo da cinética de adsorção é realizado com a finalidade de identificar o mecanismo e as velocidades de adsorção do soluto pelo adsorvente, associadas aos vários passos. Para caracterizar o comportamento cinético da adsorção é necessário determinar como varia a velocidade de adsorção à medida que o processo de adsorção progride. Essa informação é essencial para definir qual o mecanismo de adsorção, uma vez que o tamanho das partículas do adsorvente, o pH, a concentração inicial de corante na solução, a temperatura e a carga superficial afetam a cinética de adsorção[42].

A equação de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem utilizada em processos de adsorção do corante de uma solução aquosa num sólido considera que a velocidade de adsorção do soluto é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvido após um determinado tempo [43, 44].

A equação matemática para a velocidade de adsorção do soluto é dada pela equação (1.3):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.3)$$

em que q_t representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (h^{-1}) e t é o tempo de contacto (h) entre o adsorvente e o adsorvato. Integrando a equação (1.3) e rearranjando-a, obtém-se a equação linear (1.4) dada por:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (1.4)$$

A partir do declive da reta obtida na representação gráfica de $\log(q_e - q_t)$ versus t , pode-se calcular a constante k_1 [45].

A equação de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente [43] e é dada pela equação (1.5) [46]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.5)$$

em que k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$). Linearizando a equação (1.5) obtém-se a equação (1.6), dada por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (1.6)$$

A partir da reta obtida na representação gráfica de t/q_t versus t , podem ser calculados os valores de k_2 e q_e , recorrendo aos valores do declive e da ordenada na origem, respetivamente [45].

1.4.1.2 Isotérmicas de adsorção

No desenvolvimento de um sistema de adsorção, para a remoção de um determinado adsorvato, é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático. Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotérmicas de adsorção. A forma das isotérmicas é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente.

À medida que o soluto é adsorvido pelo sólido, a velocidade de adsorção diminui, até ser atingido um equilíbrio. Este equilíbrio é dinâmico e é característico de cada

sistema adsorvente/solução, sendo o mesmo afetado por diversos fatores, como a estrutura molecular, o tamanho de partícula do material adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, a força iónica, o tempo de contacto e a temperatura à qual ocorre adsorção. No que respeita à fase líquida, a isotérmica de adsorção representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (q_e) em função da concentração de soluto em equilíbrio (C_e), quando realizado a temperatura constante [47].

Existem vários modelos de equilíbrio descritos na literatura e neste trabalho serão testados dois modelos de isotérmicas de adsorção, o modelo de Langmuir [48-51] e o modelo de Freundlich [49-51].

No modelo de Langmuir considera-se que a atração entre o adsorvato e a superfície do adsorvente se baseia principalmente em forças eletrostáticas ou de van der Waals. O modelo tem como base as seguintes premissas: as moléculas são adsorvidas num número fixo de locais bem definidos da superfície do adsorvente, sendo que cada local pode adsorver apenas uma molécula; todos os locais são energeticamente equivalentes (energia de adsorção idêntica para todos) e não há interação entre moléculas adsorvidas em locais adjacentes. [48-51] A expressão matemática que representa o modelo de Langmuir é a descrita pela equação (1.7):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.7)$$

em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio de soluto na solução, K_L e q_m são respetivamente a constante de Langmuir ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) e a capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente. A constante de Langmuir K_L está relacionada com a variação da energia livre do processo de adsorção ($K_L \propto e^{-\Delta H/RT}$) e pode ser entendida como uma medida da afinidade entre o adsorvato e o adsorvente [52].

As constantes K_L e q_m podem ser determinadas a partir da linearização da expressão matemática da equação de Langmuir dada por:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (1.8)$$

Assim, representando C_e/q_e em função de C_e , obtém-se uma linha reta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores dos parâmetros

K_L e q_m . A linearização da equação de Langmuir apresenta um bom ajuste aos resultados experimentais para concentrações no equilíbrio relativamente altas[53].

O modelo da isotérmica de Freundlich considera que, com o aumento da concentração do adsorvato em solução, aumenta também a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente [49]. A expressão matemática que representa esse modelo é descrita pela equação (1.9):

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n_F}} \quad (1.9)$$

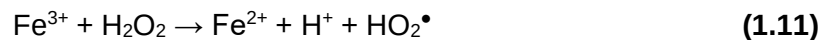
onde K_F é o coeficiente de adsorção, relacionado com a capacidade de adsorção do adsorvente ($\text{mg}^{1-1/n} (\text{dm}^3)^{1/n} \text{g}^{-1}$), q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na solução e n_F é a constante do equilíbrio de adsorção. Linearizando a expressão de Freundlich obtém-se a seguinte equação:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e) \quad (1.10)$$

Assim, a representação gráfica de $\ln(q_e)$ em função de $\ln(C_e)$ traduz-se numa linha reta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores dos parâmetros n_F e K_F , respectivamente.

1.4.2 Aplicação na degradação de corantes têxteis

Um dos processos químicos para a degradação desses poluentes que merece especial destaque é o processo de oxidação avançada baseado em reações do tipo Fenton [37]. Este processo baseia-se na formação do radical hidroxilo a partir do peróxido de hidrogénio na presença dos iões M^{2+} e/ou Fe^{3+} [54]. Nesse caso, as nanoferrites incorporadas nos CNT_N são utilizadas como fonte de ferro nas reações de Fenton, tal como descrito nas equações (1.11) e (1.12) [55]:



As reações clássicas de Fenton em condições homogéneas têm a desvantagem de necessitarem de um pH baixo e de uma quantidade estequiométrica de M^{2+} . Já

existem exemplos, na literatura, de nano-ferrites magnéticas usadas como nanocatalisadores na degradação de corantes da indústria têxtil [56] (reactive blue 19 [57], azul de metileno [58, 59], alaranjado de metilo [60], entre outros). Assim sendo, as MNPs de MFe_2O_4 e $L_xM_{1-x}Fe_2O_4$ permitem ultrapassar as limitações associadas às reações de Fenton em fase homogênea, uma vez que podem ser facilmente removidas do meio reacional por separação magnética e posteriormente reutilizadas [54]. Por outro lado também permitem que a reação ocorra dentro de um intervalo mais alargado de pH [61]. Para melhorar a eficiência catalítica das MNPs deve-se reduzir ao máximo as suas dimensões, aumentar a razão área superficial:volume e aumentar a dispersão em meio aquoso [62].

Em suma, uma vez que os CNT_N têm uma elevada capacidade de adsorção e elevada dispersão em meio aquoso, quando contêm MNPs de MFe_2O_4 ou $L_xM_{1-x}Fe_2O_4$ incorporadas na sua superfície podem ser aplicados no tratamento de águas residuais para a adsorção e posterior degradação de matéria orgânica, podendo ser recuperados facilmente do meio reacional por aplicação de um campo magnético externo.

1.5 Objetivos

Este trabalho teve como principal objetivo a preparação de novos nanocatalisadores de carbono funcionalizados com nano-ferrites de metais de transição que exibem propriedades magnéticas (nanocatalisadores bifuncionais) e a sua aplicação na adsorção e degradação de corantes da indústria têxtil.

Inicialmente, foram preparados nanocatalisadores de carbono magnéticos bifuncionais por co-precipitação *in situ* de MNPs de $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ e $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,3; 0,7$) na superfície dos CNT_N. Também foram preparadas MNPs de $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ e $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,3; 0,7$) por co-precipitação, de modo a comparar a morfologia, composição química, estrutura e propriedades magnéticas das nanopartículas incorporadas nos CNT_N com as das preparadas *ex situ*.

Posteriormente, foi realizada a caracterização de todos os materiais quanto à sua morfologia (TEM), composição química (FTIR, XPS e pH_{pzc}), estrutura (XRD e espectroscopia Raman) e propriedades magnéticas (SQUID), de modo a avaliar o efeito da variação da composição dos nanomateriais, nomeadamente do tipo/proporção de catiões metálicos divalentes, e das condições reacionais utilizadas na sua preparação na morfologia, estrutura e propriedades magnéticas finais dos nanomateriais preparados. No caso dos CNT_N funcionalizados com MNPs também permitirá estudar

a influência da composição química da nano-ferrite na percentagem de MNPs incorporadas.

Por fim pretendeu-se estudar a eficiência dos nanomateriais híbridos como nanocatalisadores recicláveis na adsorção e em reações de degradação (pela reação de Fenton) do corante alaranjado de metilo (AM).

Deste modo, pretendeu-se avaliar:

- a influência do tipo e quantidade de MNPs incorporadas na sua eficiência catalítica para a reação de degradação Fenton do AM;
- a eficiência e estabilidade dos nanocatalisadores magnéticos bifuncionais após reciclagem e reutilização em novos ciclos, usando a separação magnética para a sua recuperação do meio reacional.

Capítulo 2

Técnicas de Caracterização

2. Técnicas de caracterização

A caracterização física e química dos nanomateriais é essencial para que se possam otimizar as suas propriedades de modo a que estas se ajustem às aplicações pretendidas.

As técnicas utilizadas neste projeto para a caracterização dos nanomateriais obtidos serão descritas neste capítulo. Assim sendo, serão referidos os princípios básicos das técnicas de microscopia eletrónica de transmissão (TEM), difração de Raios-X (XRD), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoeletrónica de Raios-X (XPS), pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}), magnetometria (*Superconducting Quantum Interference Device* - *SQUID*) e ressonância magnética nuclear (RMN).

2.1 Microscopia eletrónica de transmissão

Na microscopia eletrónica de transmissão (TEM) um feixe de eletrões de alta energia colimado por uma lente condensadora é transmitido através de uma amostra com a qual interatua. A imagem posteriormente formada na lente objetiva é focada por uma lente de ampliação e é seguidamente projetada num ecrã fluorescente ou placa fotográfica, permitindo obter informação sobre a morfologia, cristalografia, tamanho e distribuição de tamanhos de partícula. Na figura 2.1 é apresentada a estrutura básica de um microscópio eletrónico de transmissão.

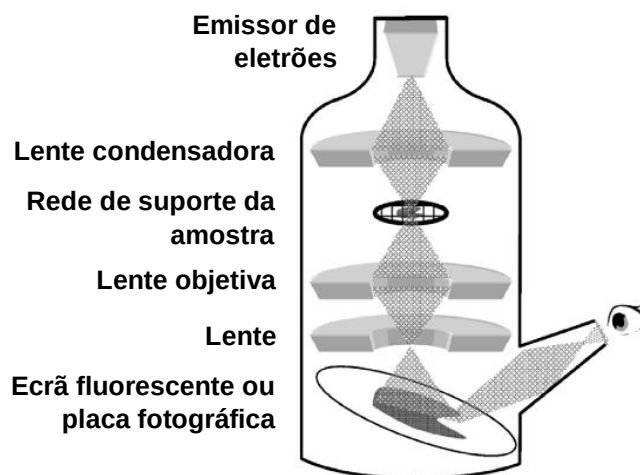


Figura 2.1: Representação esquemática da estrutura básica de um microscópio eletrónico de transmissão.

Esta técnica permite a visualização espacial de nanomateriais com resolução atômica e, conseqüentemente, ajuda a compreender a sua estrutura [63]. As imagens de TEM podem ser obtidas em modo de campo claro (*bright field*) ou em modo de campo escuro (*dark field*). O modo de imagem mais usado é o modo de campo claro, o qual utiliza o feixe de elétrons que atravessa a amostra; obtém-se uma imagem de TEM na qual as regiões que difratam aparecem escuras sobre um fundo claro. Pelo contrário, no modo de campo escuro (*dark field*), a imagem é formada através do feixe de elétrons que é difratado ou refletido pela amostra (consoante as suas características). Assim, as estruturas cristalinas surgem como zonas claras sobre um fundo escuro; a qualidade desta imagem depende da cristalinidade da amostra. Este sistema aumenta a visibilidade de pormenores que não são detetados facilmente usando o modo de campo claro (*bright field*), tais como, pequenos detalhes estruturais que se encontram abaixo do limite de resolução da objetiva [64].

Neste trabalho, a técnica de TEM foi útil na caracterização morfológica dos nanotubos de carbono inicial e funcionalizados com as MNPs de ferrites CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$), permitindo confirmar o sucesso da imobilização das MNPs à superfície dos CNT_N; também permitiu estimar o diâmetro médio e distribuição de tamanhos das MNPs imobilizadas.

2.2 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X (XRD) consiste na difração elástica de um feixe de Raios-X em estruturas que possuam uma rede regular e periódica, apresentando como principal vantagem a preservação da amostra (técnica não destrutiva) [65].

Existem dois tipos de medida de XRD: de reflexão, na qual o feixe incidente se encontra posicionado segundo um determinado ângulo em relação à amostra e, em vez de o feixe atravessar a amostra, é refletido por esta em direção ao detetor; ou de transmissão, na qual o feixe atravessa a amostra, sendo difratado em direção a um transmissor. Na figura 2.2 está esquematizado o processo de difração de Raios-X numa rede cristalina.

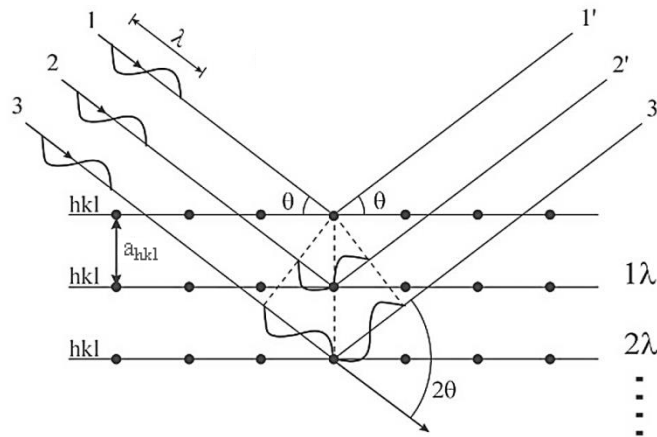


Figura 2.2: Difração de Raios-X numa rede cristalina: (hkl – índices de Miller; a_{hkl} – distância entre planos; θ – ângulo de incidência do feixe de Raios-X).

Uma das condições para o estudo da estrutura cristalográfica é a existência de planos de rede periódicos que interatuem com o feixe de Raios-X, refletindo-os permitindo assim estimar a distância entre dois planos regulares, denominada de parâmetro de rede (a). Esta condição é expressa pela lei de Bragg (equação 2.1):

$$n\lambda = 2a \sin(\theta) \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente, n é um número que depende da geometria (ordem de difração), a é a distância entre os planos de átomos da estrutura cristalina e θ é o ângulo do feixe incidente (medido entre o feixe incidente e os planos de átomos) [66].

Esta técnica, para além de fornecer informação sobre a estrutura cristalina, permite estimar o tamanho médio das partículas, D_{XRD} , através da equação de Debye-Scherrer (equação 2.2):

$$D_{XRD} = \frac{K \lambda}{\sqrt{B_{amostra}^2 - B_{maquina}^2} \cos(\theta)} \quad (2.2)$$

onde K é uma constante que depende da forma da cristalite, com o valor de 0,94 para nanopartículas com morfologia esférica, λ é o comprimento de onda do feixe incidente, $B_{amostra}$ é a largura a meia altura do principal pico de difração, $B_{maquina}$ é o fator de

correção do aparelho (0,008) e θ é o ângulo de difração em que se encontra o principal pico de difração [67].

Os átomos de superfície dos nanomateriais possuem as valências incompletas e, de modo a compensar essas valências, tendem a empacotar na direção do núcleo provocando uma tensão não homogênea e consequentemente um alargamento da largura a meia altura dos picos de difração (β) [66]. Deste modo, é possível concluir que a tensão de rede afeta a estimativa do tamanho médio determinado por aplicação da equação de Debye-Scherrer (equação 2.2), visto que através desta equação, não se considera o erro associado ao alargamento da largura a meia altura, devido à tensão de rede. Com o intuito de estimar o diâmetro das partículas com maior exatidão é necessária a aplicação da equação de Williamson-Hall (equação 2.3):

$$\beta = \frac{K\lambda}{D_{XRD}} + \eta \sin(\theta) \quad (2.3)$$

onde β é o produto da largura a meia-altura do pico e o co-seno do ângulo de difração ($\text{FWHM} \cdot \cos(\theta)$), D_{XRD} é o diâmetro médio da partícula, η é a tensão de rede, θ é o ângulo de difração e λ é o comprimento de onda do feixe incidente [66].

A técnica de XRD foi usada para estimar os parâmetros de rede e os tamanhos médios de todas as MNPs das ferrites de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$). Para além disso foi usada para obter informação estrutural dos CNT_N originais e dos nanomateriais híbridos, assim como permitir comprovar a imobilização das MNPs à superfície dos CNT_N.

2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia de infravermelho é muito útil na caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos, pois permite a identificação de grupos funcionais existentes e a obtenção de informação sobre a sua estrutura [68]. Esta técnica espectroscópica baseia-se em transições entre níveis vibracionais induzidas por radiação eletromagnética na região do infravermelho [69]. Como os diferentes tipos de ligações químicas possuem modos vibracionais específicos e, consequentemente, absorvem energias específicas, é possível assim identificar a sua presença em compostos moleculares ou sólidos [70]. No caso de óxidos de ferro e ferrites de metais de transição esta técnica pode ainda fornecer informação sobre os estados de oxidação em que se

encontram os catiões metálicos e sua distribuição entre posições octaédricas e tetraédricas, para se poder concluir acerca da sua estrutura [71].

Neste trabalho, os materiais preparados foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com o objetivo de comprovar a formação das MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$) e obter informação sobre a presença de grupos orgânicos na sua superfície; no caso dos CNT_N permitiu identificar a presença de grupos funcionais existentes na sua superfície e avaliar o sucesso da imobilização das MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$) na superfície do nanomaterial de carbono inicial.

2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma das técnicas experimentais mais usadas na caracterização de amostras de materiais de carbono cuja hibridização é do tipo sp^2 . O seu enorme sucesso pode ser atribuído ao seu caráter não destrutivo, relativa rapidez e simplicidade, não necessitando, muitas vezes, de quase ou nenhuma, preparação prévia das amostras [72].

Esta técnica utiliza uma fonte de laser que, ao incidir sobre um material, é dispersada por ele, gerando fótons com a mesma energia ou de energia diferente da dos fótons da radiação incidente. No primeiro caso, não é possível obter qualquer informação sobre o material; este fenómeno designa-se por efeito elástico ou de Rayleigh. No segundo caso, conhecido como efeito inelástico ou efeito Raman, é possível obter informações importantes sobre a composição química, tipos de fases e estrutura do material em análise, a partir da diferença de energia dos fótons incidentes e dispersos [73].

A técnica de espectroscopia Raman é muito utilizada na caracterização de nanotubos de carbono, e é considerada uma ferramenta muito poderosa por permitir a determinação de parâmetros estruturais, e consequentemente permitir obter informação sobre o diâmetro, a quiralidade e o grau de ordenamento dos mesmos. Os resultados dessa técnica também fornecem informação sobre a natureza eletrónica dos nanotubos de carbono, ou seja, se os nanotubos são metálicos ou semicondutores, através da observação das bandas chamadas de Banda D e Banda G [74]. A banda D pode ser associada a defeitos da estrutura cristalina, e consequentemente, à presença de carbono amorfo, fornecendo informação sobre o grau de desordem dos átomos de carbono com hibridização sp^2 . Esse modo é dispersivo, ou seja, sua frequência depende

do comprimento de onda do laser usado e é observada no intervalo de números de onda de 1300–1400 cm^{-1} . A banda G (banda existente no intervalo de 1500–1600 cm^{-1}) está associada aos modos de estiramento C-C tangentes à superfície dos tubos. Este modo reflete a integridade estrutural das ligações sp^2 dos átomos de carbono do nanotubo [75, 76].

Para efeitos práticos, a relação entre as áreas das bandas D e G dado por A_D/A_G bem como a relação entre suas intensidades (I_D/I_G), são muito utilizadas para estimar o grau de cristalinidade dos materiais à base de carbono. Quanto mais próximo de zero for esta relação, maior a cristalinidade do material [77].

A caracterização de nano-ferrites por espectroscopia Raman é também muito importante, uma vez que permite fornecer informação sobre a sua estrutura cristalina, distribuição de cátions metálicos pelas posições octaédricas e tetraédricas e se essa se altera quando as MNPs estão imobilizadas na superfície dos CNT_N.

2.5 Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X

A espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS) é uma técnica que permite analisar a composição elementar à superfície de uma amostra, o número de oxidação dos elementos e a sua vizinhança química. A conjugação de um espectrómetro de fotoelétrons de Raios-X com um espectrómetro de dispersão de energia permite a análise de superfícies de amostras mais complexas [78]. O seu princípio de funcionamento baseia-se no efeito fotoelétrico. Deste modo, quando uma amostra é exposta a um feixe de Raios-X, ocorre emissão de elétrons dos níveis do cerne dos átomos da amostra (fotoelétrons). O número de fotoelétrons emitidos e a sua energia cinética são então medidos [79].

A energia de ligação do eletrão (BE) pode ser determinada através da equação:

$$BE = h\nu - E_c - \varphi_{\text{esp}} \quad (2.4)$$

em que $h\nu$ corresponde à energia do fóton de Raios-X incidente, E_c à energia cinética do fotoelétrão emitido analisada num detetor apropriado e φ_{esp} corresponde à função do espectrofotómetro, ou seja, à energia necessária para que os elétrons sejam analisados no espectrofotómetro. Uma vez que as energias de ligação dos elétrons da camada K são características de cada átomo, a análise por XPS permite identificar o elemento presente. O eventual desvio de energia das bandas observadas

num espectro de XPS de um dado elemento permite obter informação sobre o seu estado químico. Esse desvio pode ser interpretado quimicamente considerando que a energia de ligação dos eletrões ao átomo é tanto maior quanto maior for o número de oxidação do elemento e aumenta com a presença de átomos eletronegativos na sua vizinhança; assim, a medida do desvio da energia característica obtida nos espectros de XPS permite a identificação do número de oxidação e a avaliação da vizinhança química do elemento. Os espectros de XPS também permitem efetuar uma análise química quantitativa. Esta análise é feita com base na intensidade dos picos característicos de todos os elementos presentes e por recurso a fatores de sensibilidade [79].

A análise por XPS está limitada às camadas superficiais (cerca de 50 a 100 Å), pois apesar de os Raios-X poderem atingir o interior da amostra, apenas os eletrões que estão à superfície podem ser ejetados e detetados [78].

Desta forma, os nanomateriais foram caracterizados por XPS de modo a analisar a sua composição atómica superficial, qualitativa e quantitativamente, e obter informação sobre as energias de ligação entre os diferentes elementos. Deste modo foram determinadas as percentagens atómicas e energias de ligação dos vários elementos existentes à superfície das MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$), dos nanomateriais de carbono inicial e funcionalizados com as MNPs de modo a confirmar a presença dos componentes que os constituem e obter informação sobre as ligações químicas.

2.6 Ponto de carga zero

O pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) de um material é uma característica importante uma vez que fornece informação sobre o grau de acidez ou de basicidade do adsorvente e sobre a sua carga superficial em solução [80].

A superfície hidratada de alguns materiais exhibe propriedades de permuta iónica, existindo uma correlação entre essa propriedade e a carga total da superfície desse material. A carga superficial dos materiais é também determinada pela natureza dos grupos existentes na sua superfície e pelo pH, já que a superfície pode apresentar características de centros ácidos ou básicos. Dependendo do pH do meio, a superfície dos materiais pode apresentar carga negativa, neutra ou nula. Assim, é possível avaliar a tendência de uma superfície para apresentar carga positiva ou negativa, bastando para isso determinar o valor de pH necessário para que a superfície apresente carga zero. Este valor é designado por pH no ponto de carga zero [81].

Quando o pH do meio é superior ao pH_{pzc} do material, a sua superfície fica carregada negativamente favorecendo a adsorção/interação com espécies catiónicas por um mecanismo de natureza eletrostática, enquanto para valores do pH do meio inferiores ao pH_{pzc} do material a superfície está carregada positivamente favorecendo a adsorção/interação com espécies aniónicas [82, 83].

2.7 Magnetometria (Superconducting Quantum Interference Device – SQUID)

A magnetometria SQUID permite estudar as propriedades magnéticas de materiais, nomeadamente a variação da magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) a temperatura constante assim como a variação da magnetização do material em função da temperatura (T) na presença ou ausência de um campo magnético externo. Esta técnica permite quantificar alguns parâmetros, como por exemplo, o campo coercivo (H_C), a magnetização remanente (M_R), a magnetização de saturação (M_S), a temperatura de bloqueio (T_B), a constante anisotrópica efetiva (K_{eff}) e o diâmetro das MNPs (D_{MNP}). O H_C é o campo magnético necessário para reduzir a magnetização do material a zero, a M_R é a magnetização “retida” no sistema para um campo magnético igual a zero, M_S é a magnetização máxima alcançada quando é aplicado um campo magnético, T_B é a temperatura à qual a energia térmica se sobrepõe à barreira energética que separa os vários momentos magnéticos, desbloqueando as MNPs, ou seja, a temperatura a que se dá a transição do estado ferromagnético (FM) para o estado superparamagnético (SPM) e K_{eff} é a constante que representa todas as anisotropias que determinam a direção preferencial para o momento total das partículas.

A amostra é montada numa vara vertical que é introduzida no interior de uma bobina que produz um campo magnético externo (por aplicação de uma corrente elétrica). A medição da magnetização é realizada através de um movimento vertical da amostra de aproximadamente 4 cm passando pelo centro de quatro solenóides supercondutores. Estes por sua vez estão ligados a um sensor magnético de alta sensibilidade denominado de dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID). Com este movimento é originado um fluxo de campo magnético que induz uma corrente nas bobinas e desta forma é possível estimar o momento magnético [84].

Para além do estudo da magnetização de uma amostra em função do campo magnético aplicado, é possível estudar a magnetização em função da temperatura através do estudo de *Field-Cooled* (FC) e *Zero-Field-Cooled* (ZFC). Na medição de ZFC,

a amostra é arrefecida sem campo magnético e os momentos magnéticos desalinham-se, esperando-se uma magnetização de aproximadamente 0 emu g⁻¹ a baixas temperaturas. Posteriormente, é aplicado um campo magnético reduzido e a amostra é aquecida gradualmente, registando-se a magnetização da amostra. Esta aumentará até ser atingida a temperatura de bloqueio da maior população de nanopartículas e decrescerá de seguida (figura 2.3) [85]. Na medição de FC, a amostra é arrefecida com um pequeno campo magnético aplicado e deste modo, os momentos magnéticos ficam quase todos alinhados segundo a direção do campo magnético. À medida que se aumenta a temperatura da amostra, a magnetização diminui (figura 2.3) [86].

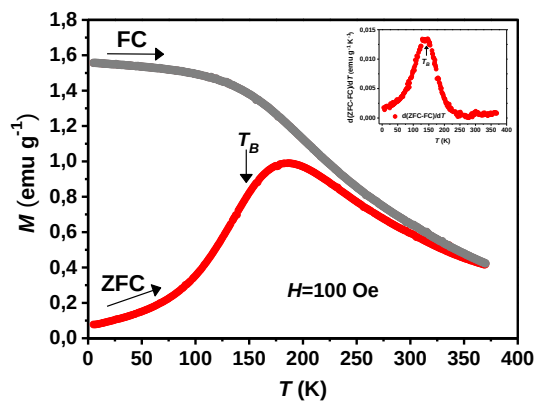


Figura 2.3: Representação gráfica das curvas de FC e ZFC em função da temperatura.

Pela derivada da curva resultante da diferença entre as curvas de FC e de ZFC é possível determinar as temperaturas de bloqueio (T_B), sendo estas as temperaturas correspondentes aos máximos da derivada (figura 2.4).

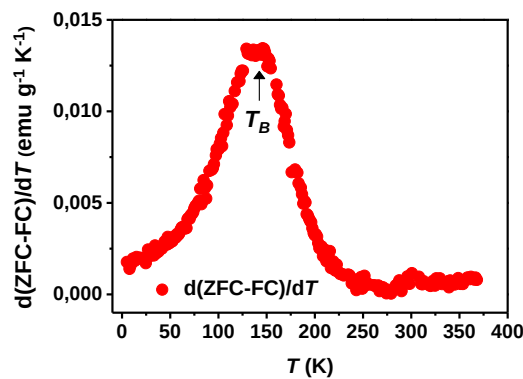


Figura 2.4: Representação gráfica da curva da derivada de ZFC-FC em função da temperatura.

Quando $T > T_B$ e é aplicado um campo magnético externo à amostra, os spins associados às diferentes nanopartículas alinham-se rapidamente com o campo magnético. Quando se remove o campo os spins voltam a desalinhar-se, uma vez que a interação dipolar não é o fator dominante. Nesse caso diz-se que o material encontra-se num estado superparamagnético (SPM). O estado ferromagnético (FM) ocorre quando $T < T_B$; nesse caso as interações dipolares voltam a prevalecer pois são proporcionais à temperatura de bloqueio. Ao aplicar um campo magnético, as nanopartículas que se encontravam com os spins desalinhados alinham-se com o campo. Contudo, quando se remove o campo magnético os spins permanecem alinhados devido às interações dipolares entre as nanopartículas.

Desta forma, a magnetometria SQUID permite obter informação sobre o estado magnético dos nanomateriais preparados a diferentes temperaturas, determinar parâmetros como temperaturas de bloqueio e permite calcular o teor de MNPs incorporadas na superfície dos CNT_N. As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado características de um material num estado FM (à esquerda) e num estado SPM (à direita) a uma dada temperatura estão ilustradas na figura 2.5.

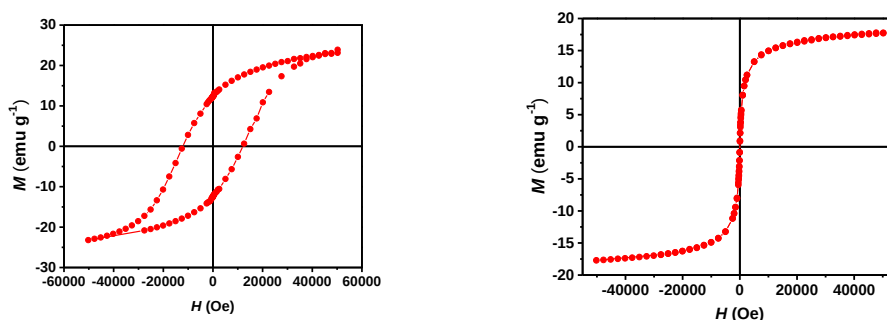


Figura 2.5: Exemplos de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado de materiais com propriedades FM (à esquerda) e SPM (à direita) a uma dada temperatura.

2.8 Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica analítica que se baseia na absorção de energia, na gama das radiofrequências, por parte dos núcleos de uma molécula, na presença de um campo magnético forte. Desta forma, os núcleos das moléculas atingem determinados níveis de excitação, podendo ocorrer transições entre os diferentes estados de spin nuclear. Num espetrómetro de RMN, a ocorrência destas

transições pode ser detetada através da radiação emitida quando esses núcleos excitados regressam ao estado fundamental, dando origem aos sinais de um espectro de RMN. A posição onde se localiza o sinal de ressonância de um núcleo não depende só das características do próprio núcleo (o que corresponderia a um sinal único), mas é também afetada pela sua vizinhança química e, conseqüentemente, pela estrutura da molécula em que esse átomo está inserido. Deste modo, o núcleo de um elemento dá origem a vários sinais numa região vizinha da posição que seria característica desse núcleo. Por esta razão, a técnica de RMN é considerada uma técnica poderosa e versátil para o estudo de estruturas moleculares [87].

Atualmente é uma das técnicas mais importantes e utilizadas a nível académico e industrial, pois permite a partir de uma única análise a determinação qualitativa e quantitativa de estruturas moleculares [88, 89]. As principais vantagens desta técnica são a sua fácil execução, o tempo rápido de análise de amostras sólidas ou líquidas, a preservação da amostra após a análise, a utilização de pouca quantidade de amostra (5 a 10 mg, em sonda de 5 mm) e a fácil preparação da amostra. Como desvantagem podemos apresentar apenas o seu custo que é relativamente elevado [90, 91].

No contexto deste trabalho, a técnica de RMN de ^1H foi utilizada como técnica complementar à espectroscopia de UV-Vis para avaliar a extensão da reação de remoção do corante alaranjado de metilo do meio reacional, uma vez que apresenta maior sensibilidade. Ou seja, para verificar a presença/ausência do corante alaranjado de metilo no meio reacional após o quarto ciclo de 24 horas de reação usando como nanocatalisadores os nanotubos de carbono CNT_N iniciais e os funcionalizados com as MNPs de CoFe_2O_4 e de MnFe_2O_4 .

Capítulo 3

Parte Experimental

3. Parte experimental

Neste capítulo são descritos os reagentes, solventes e instrumentação necessários à preparação e caracterização dos nanomateriais magnéticos e dos nanotubos de carbono dopados com azoto funcionalizados com nanopartículas magnéticas, assim como os procedimentos adotados para a sua preparação. Por último, são também indicados os procedimentos experimentais relativos aos estudos catalíticos realizados.

3.1 Materiais, reagentes e solventes

O cloreto de ferro(III) hexaidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$) e a solução aquosa de ácido clorídrico (HCl , 37%) todos de qualidade *para análise* (p.a.) foram adquiridos à Merck. O cloreto de manganês(II) tetraidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), o cloreto de cobalto(II) hexaidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), a solução aquosa de 1-amino-2-propanol (MIPA, 93%) e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , solução aquosa 30% (m/m)) foram adquiridos à Sigma-Aldrich. Utilizou-se também água ultra-pura (Millipore 18 M Ω cm). O etanol absoluto (99,99%) foi adquirido à Fisher Scientific. O corante alaranjado de metilo (AM) ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, p.a.) foi adquirido à Panreac. Os nanotubos de carbono dopados com azoto (CNT_N) foram cedidos pelo grupo de investigação do Professor Doutor Antonio Guerrero-Ruiz, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, Espanha. Os nanotubos de carbono dopados com azoto (CNT_N) foram preparados pelo método descrito na referência [11].

3.2 Instrumentação e preparação de amostras

A morfologia dos nanomateriais foi caracterizada por TEM, num microscópio LEO 906E com uma voltagem de 120 kV no Departamento de Química e Centro de Química de Vila Real (CQ-VR), Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD). Para tal, dispersou-se uma pequena porção da amostra em etanol puro sob sonicação; posteriormente, depositaram-se algumas gotas da dispersão numa grelha de cobre de 400 *mesh* revestida com carbono e deixou-se secar. Os diâmetros das partículas foram medidos através da análise das imagens de TEM, de modo a determinar o diâmetro médio das partículas e a distribuição de tamanhos.

As medições de XRD de pó foram realizadas à temperatura ambiente usando um difractómetro PW 3040/60 X'Pert Pro Röntgen com radiação Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) e

configuração Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, num intervalo de 2θ entre 5 e 90°, existente no Departamento de Química e CQ-VR, UTAD. O sistema inclui um detector X'Celerator PW3015 e um monocromador secundário.

Os espectros de infravermelho das amostras foram adquiridos num espectrofotómetro Jasco FTIR-460 Plus. Foram efetuados 32 ciclos de varrimento no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros das amostras secas foram obtidos através de pastilhas de KBr contendo 0,2 wt% de amostra.

Os espectros de Raman foram obtidos à temperatura ambiente num espectrómetro Jobin-Yvon LabRaman equipado com uma câmara CCD, usando um laser de He-Ne a um comprimento de onda $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ e com uma potência de 20 mW no Centro de Geologia e Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Foi usado um microscópio ótico, da marca Olympus, com uma lente objetiva 50x para focar o laser na amostra e recolher a radiação dispersada. A potência do laser foi reduzida em 50% com um filtro de densidade neutra para evitar a decomposição térmica das amostras. Os espectros de Raman foram deconvoluídos usando o software NGS LabSpec, após a subtração linear da linha de base.

A caracterização por XPS foi realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) num espectrofotómetro da marca Kratos, modelo Axis Ultra HSA, utilizando radiação monocromática Al K α ($\lambda = 1486,6 \text{ eV}$) e tomando a banda a 284,6 eV (C–H/C–C) como padrão interno, para correção de eventuais desvios provocados pela carga elétrica das amostras. Preparam-se pastilhas dos materiais a analisar as quais foram colocadas num suporte e introduzidas numa câmara para serem desgaseificadas durante 6–8h, a fim de atingir um vácuo dinâmico inferior a 10^{-8} Pa antes da análise. Os espectros foram deconvoluídos com o software CasaXPS, usando o método iterativo não linear de Shirley para definir a linha de base. Os parâmetros ajustados foram a energia de ligação (BE), a largura a meia altura (FWHM), a % Gaussiana-Lorentziana (%GL) e a área das bandas. As percentagens atómicas superficiais dos diferentes elementos foram calculadas a partir das áreas das respetivas bandas deconvoluídas e utilizando os fatores de sensibilidade fornecidos pelo fabricante.

Para as medições do pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) das MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$), do CNT_N inicial e dos funcionalizados com as MNPs foram preparadas dispersões aquosas contendo 1, 2, 4, 6, 8 e 10% de cada

amostra em 50 cm³ de água Millipore desarejada que foram colocadas em agitação durante 24 horas. Após esse tempo mediu-se o pH de cada dispersão usando um medidor de pH Crison pH-meter Basic 20+. Considerou-se a média de cinco leituras e representaram-se graficamente os resultados do pH_{pzc} em função da fração mássica.

As propriedades magnéticas foram determinadas usando um dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID) existente no Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto (IFIMUP) e Instituto de Nanociência e Nanotecnologia (IN), Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. As curvas de histerese foram obtidas através da aplicação de um campo magnético máximo de 50 kOe a 5 K e a 300 K; as medições magnéticas de *Field-Cooled* (FC) e *Zero-Field-Cooled* (ZFC) foram obtidas no intervalo de 5 a 370 K através da aplicação de um campo magnético externo de 100 Oe.

A análise estrutural dos produtos de reação pela técnica de ressonância magnética nuclear de próton (¹H RMN) foi realizada no CEMUP, num espectrómetro BRUKER AVANCE III 400, operado a 400 MHz.

Os estudos de adsorção e degradação do corante têxtil foram monitorizados por espectroscopia de UV-Vis usando um espectrómetro Agilent 8453 com detetor de fotodíodo e uma célula de vidro com um percurso ótico de 1 cm.

3.3 Preparação dos nanomateriais magnéticos

As nanopartículas magnéticas de ferrites do tipo MFe₂O₄ (M = Co²⁺, Mn²⁺) e Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0,3; 0,7) foram preparadas pelo método de co-precipitação sob condições alcalinas utilizando a MIPA como base [22].

3.3.1 Preparação das MNPs de ferrites do tipo MFe₂O₄ (M = Co²⁺, Mn²⁺)

No caso da preparação das MNPs de ferrite de cobalto(II) e de manganês(II), prepararam-se 200 cm³ de uma solução aquosa de MIPA 3,0 mol dm⁻³ e colocaram-se em agitação mecânica vigorosa a 100 °C. Solubilizaram-se 10 mmol de CoCl₂.6H₂O ou 10 mmol de MnCl₂.4H₂O numa solução contendo 1 cm³ de HCl (37 %) em 4 cm³ de água Millipore e 20 mmol de FeCl₃.6H₂O em 40 cm³ de água Millipore que foram aquecidas a 50 °C separadamente. De seguida misturaram-se as soluções aquosas de CoCl₂.6H₂O ou MnCl₂.4H₂O e de FeCl₃.6H₂O e a solução resultante foi adicionada rapidamente à solução aquosa de MIPA 3,0 mol dm⁻³ a 100 °C, mantendo-se o meio reacional sob agitação mecânica vigorosa durante 2 horas. Após esse tempo, deixou-se a mistura

reacional arrefecer à temperatura ambiente e separou-se magneticamente o nanomaterial resultante. Fizeram-se lavagens sucessivas ao nanomaterial com 100 cm³ de água Millipore intercaladas com separação magnética, as vezes necessárias, até que o líquido sobrenadante apresentasse pH = 7–8. Finalmente, o nanomaterial resultante foi seco sob vácuo à temperatura ambiente. As amostras de MNPs de ferrite de cobalto(II) e de manganês(II) serão designadas por CoFe₂O₄ e MnFe₂O₄, respetivamente.

3.3.2 Preparação das MNPs de ferrites mistas do tipo Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0,3; 0,7)

No caso da preparação das MNPs mistas de Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ usaram-se 7 mmol de MnCl₂.4H₂O, 3 mmol de CoCl₂.6H₂O e 20 mmol de FeCl₃.6H₂O. No caso das MNPs mistas de Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄ usaram-se 3 mmol de MnCl₂.4H₂O, 7 mmol de CoCl₂.6H₂O e 20 mmol de FeCl₃.6H₂O. Em ambos os casos prepararam-se 200 cm³ de uma solução aquosa de MIPA 3,0 mol dm⁻³ e colocaram-se em agitação mecânica vigorosa a 100 °C. Separadamente, solubilizaram-se 7 mmol de MnCl₂.4H₂O e 3 mmol de CoCl₂.6H₂O ou 3 mmol de MnCl₂.4H₂O e 7 mmol de CoCl₂.6H₂O em duas soluções contendo 1 cm³ de HCl (37 %) em 4 cm³ de água Millipore e 20 mmol de FeCl₃.6H₂O em 40 cm³ de água Millipore. As três soluções foram aquecidas a 50 °C, separadamente, e posteriormente misturadas. De seguida, adicionou-se rapidamente a solução resultante à solução de MIPA 3,0 mol dm⁻³ a 100 °C, mantendo-se o meio reacional sob agitação mecânica vigorosa durante 2 horas. Deixou-se a mistura reacional arrefecer à temperatura ambiente e separou-se magneticamente o nanomaterial resultante. Efetuaram-se lavagens sucessivas com 100 cm³ de água Millipore intercaladas com separação magnética, as vezes necessárias, até que o líquido sobrenadante apresentasse pH = 7–8. Finalmente, o nanomaterial resultante foi seco sob vácuo à temperatura ambiente. As amostras de MNPs mistas serão designadas por Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄ para x = 0,7 e 0,3, respetivamente.

3.4 Preparação dos nanocatalisadores magnéticos bifuncionais

Os nanocatalisadores bifuncionais foram preparados através da funcionalização dos nanomateriais de carbono dopados com azoto CNT_N com as MNPs do tipo MFe₂O₄ (M = Co²⁺, Mn²⁺) e Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0,3; 0,7) preparadas por co-precipitação

in situ na presença dos CNT_N e nas condições experimentais usadas na preparação das MNPs *ex situ*.

3.4.1 Funcionalização de CNT_N com as MNPs de ferrites do tipo MFe_2O_4 ($M = Co^{2+}, Mn^{2+}$)

No caso da funcionalização *in situ* do CNT_N com nanopartículas magnéticas de $CoFe_2O_4$ e $MnFe_2O_4$, dissolveram-se 0,625 mmol de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ou $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ numa solução contendo 0,33 cm³ de HCl (37%) em 1,33 cm³ de água Millipore e 1,250 mmol de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ em 36,7 cm³ de água Millipore. De seguida, misturaram-se as soluções aquosas de cloreto de cobalto(II) ou de cloreto de manganês(II) e de cloreto de ferro(III) e adicionaram-se 0,250 g de CNT_N. Posteriormente, colocou-se o balão contendo a mistura resultante num banho de ultrassons durante 5 minutos à temperatura ambiente para dispersar os CNT_N na solução aquosa contendo os sais de M(II) e de Fe(III). De seguida colocou-se a mistura reacional sob agitação mecânica vigorosa durante 1 hora à temperatura de 100 °C. Entretanto, prepararam-se 26,3 cm³ de uma solução aquosa de MIPA 6,0 mol dm⁻³, que foram aquecidos a 100 °C e adicionados rapidamente à mistura reacional. Deixou-se a mistura reacional em agitação mecânica vigorosa a 100 °C durante 2 horas. Após esse tempo, deixou-se arrefecer a mistura reacional à temperatura ambiente e filtrou-se o material híbrido de modo a separar o CNT_N funcionalizado com as MNPs, dos sais que não tenham co-precipitado e de MNPs excedentes. Posteriormente, transferiu-se o nanomaterial preparado para um frasco e procedeu-se à sua lavagem com 50 cm³ de água Millipore intercalada com separação magnética, as vezes necessárias até que a água de lavagem fosse incolor e o pH neutro. Finalmente, o nanomaterial resultante foi lavado com 50 cm³ de acetona e, posteriormente foi seco sob vácuo à temperatura ambiente. As amostras dos nanotubos de carbono dopados com azoto funcionalizados com MNPs de ferrite de cobalto(II) e de manganês(II) serão designadas por CNT_N@ $CoFe_2O_4$ e CNT_N@ $MnFe_2O_4$, respetivamente.

3.4.2 Funcionalização de CNT_N com as MNPs de ferrites mistas do tipo $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,3; 0,7$)

No caso da funcionalização *in situ* do CNT_N com nano-ferrites mistas seguiu-se o mesmo procedimento descrito na secção 3.4.1 mas usando 0,1875 mmol de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ e 0,4375 mmol de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, ou vice-versa, dissolvidos em soluções de

0,33 cm³ de HCl (37%) em 1,33 cm³ de água Millipore e 1,250 mmol de FeCl₃.6H₂O em 36,7 cm³ de água Millipore. As amostras de CNT_N funcionalizados com MNPs mistas de Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e de Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄ serão designadas por CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, respetivamente.

3.5 Estudos de adsorção do corante têxtil

Para os estudos de adsorção do corante alaranjado de metilo (AM) preparam-se previamente soluções aquosas do mesmo com concentrações diferentes de modo a determinar o seu coeficiente de absorvidade molar. Como tal, foi necessário encontrar a concentração máxima da solução em que fosse possível a medição da sua absorvância por espectroscopia de UV-Vis. Através da aplicação da lei de Lambert-Beer (equação 3.1)

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad (3.1)$$

em que A corresponde à absorvância, ε à absorvidade molar, l ao passo ótico e C à concentração da solução, é possível o cálculo do coeficiente de absorvidade molar do AM. Para tal, foram preparadas oito soluções-padrão de concentração rigorosa entre 0,73 e 12,74 mg dm⁻³ e efetuou-se a medição da absorvância correspondente.

Foi elaborada a representação gráfica dos valores de absorvância das soluções-padrão em função das respetivas concentrações, traçou-se uma regressão linear e o valor do declive da reta corresponde ao coeficiente de absorvidade molar, nos parâmetros experimentais utilizados. O valor do coeficiente de absorvidade molar obtido experimentalmente para o AM à temperatura de 25 °C foi de $2,45 \times 10^4 \pm 2,00 \times 10^2$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ ($R^2 = 0,9994$).

As condições experimentais, em termos de volume e concentração de nanomaterial usadas nos estudos das cinéticas de adsorção e das isotérmicas de adsorção do corante AM foram as que estão descritas na literatura [46] e encontram-se apresentadas nas secções 3.5.1 e 3.5.2. Os estudos foram monitorizados por espectroscopia de UV-Vis.

3.5.1 Estudo da cinética de adsorção do corante

Para os estudos da cinética de adsorção do corante AM usando os nanomateriais de carbono CNT_N inicial e bifuncionais, preparou-se uma solução

aquosa de AM com concentração de $180,0 \text{ mg dm}^{-3}$, mediram-se dois volumes de solução distintos, $9,0 \text{ cm}^3$ e $30,0 \text{ cm}^3$ para dois balões e adicionaram-se a cada balão 6 mg de nanomaterial. A dispersão foi colocada sob agitação mecânica à temperatura de 25°C . Foram retiradas alíquotas periódicas do meio ao tempo zero (inicial), de 2 em 2 minutos até aos 30 minutos, à 1, 2, 4 e 6 horas de reação e uma última alíquota foi retirada após 24 horas. Após terminar o estudo de cada ensaio recuperou-se o nanomaterial por filtração (CNT_N) ou separação magnética (CNT_N funcionalizados com as MNPs).

3.5.2 Estudo da isotérmica de equilíbrio de adsorção do corante

Para os estudos da isotérmica de equilíbrio de adsorção do corante usando os nanomateriais de carbono CNT_N inicial e bifuncionais, prepararam-se doze soluções aquosas de AM com as concentrações de 5,0, 10,0, 15,0, 25,0, 30,0, 40,0, 50,0, 75,0, 100,0, 150,0, 200,0 e $300,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Para cada concentração realizaram-se os estudos para dois volumes de solução, $9,0$ e $30,0 \text{ cm}^3$. Em cada ensaio foram adicionados 6 mg de nanomaterial à solução aquosa de AM e a dispersão resultante foi colocada sob agitação mecânica à temperatura de 25°C . Retirou-se uma alíquota de cada dispersão no início e após 24 horas. Após terminar o estudo de cada ensaio recuperou-se o nanomaterial e o meio reacional.

3.6 Estudos de degradação do corante têxtil

Para os estudos de degradação do corante têxtil usando os nanomateriais de carbono CNT_N inicial e bifuncionais, preparou-se uma solução aquosa de AM com concentração de $150,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Mediram-se $15,0 \text{ cm}^3$ da mesma para um balão, adicionaram-se $10,0 \text{ cm}^3$ de uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio de concentração $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ e colocou-se o sistema sob agitação mecânica à temperatura de 25°C . Retirou-se uma alíquota para medição do tempo zero de reação. De seguida adicionaram-se 15 mg de catalisador e deixou-se a mistura reacional sob agitação mecânica à temperatura de 25°C . Foram retiradas alíquotas periódicas do meio reacional de 2 em 2 minutos até aos 30 minutos, à 1, 2, 4 e 6 horas de reação e uma última alíquota foi retirada após 24 horas de reação que foram analisadas por espectroscopia de UV-Vis.

De seguida, recuperou-se o nanocatalisador do meio reacional por separação magnética (ou filtração no caso do CNT_N), e armazenou-se o meio reacional.

Posteriormente transferiu-se o nanocatalisador recuperado para um balão, adicionaram-se 25 cm³ de água Millipore e agitou-se vigorosamente durante dois minutos de forma a lavar o material. Por fim, separou-se magneticamente o nanocatalisador (ou filtração no caso do CNT_N) e secou-se para efetuar os estudos de reciclagem.

Para a realização dos estudos de reciclagens em novos ciclos, pesou-se a quantidade de catalisador recuperado e ajustaram-se as condições experimentais à massa obtida, de modo a que todos os estudos de reciclagem fossem realizados nas mesmas condições. De seguida, repetiu-se todo o procedimento descrito anteriormente. A percentagem de remoção do corante AM ao fim do tempo x foi calculada segundo a fórmula apresentada na equação (3.2):

$$\% \text{ remoção} = \frac{A_{t=0h} - A_{t=xh}}{A_{t=0h}} \times 100 \quad (3.2)$$

em que $A_{t=0h}$ é a absorvância no início da reação e $A_{t=xh}$ é a absorvância ao fim do tempo x .

Capítulo 4

Caracterização dos nanomateriais

4. Caracterização dos nanomateriais

4.1 Caracterização morfológica

Os nanotubos de carbono dopados com azoto iniciais (CNT_N) e após funcionalização com as nano-ferrites magnéticas foram caracterizados por TEM, de modo a obter informações sobre a sua morfologia, dimensões e estrutura, e de modo a confirmar a imobilização das nanopartículas magnéticas (MNPs) na superfície dos CNT_N.

Na figura 4.1 são apresentadas as imagens de TEM dos nanotubos de carbono dopados com azoto iniciais com diferentes ampliações.

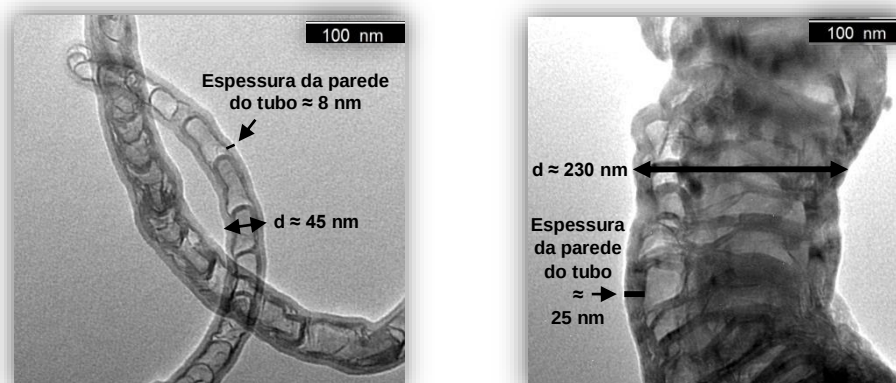


Figura 4.1: Imagens de TEM da amostra CNT_N.

Ao observar as imagens verifica-se que existem duas populações de CNT_N em que a população dominante apresenta uma morfologia do tipo bambu (à esquerda), como referenciado na literatura para este tipo de nanomateriais [11, 92, 93]. Os CNT_N do tipo bambu apresentam um diâmetro externo de aproximadamente 45 nm e uma espessura de parede de aproximadamente 8 nm. A outra população está presente em menor percentagem e apresenta um diâmetro externo de aproximadamente 230 nm e uma espessura de parede de aproximadamente 25 nm.

Na figura 4.2 são apresentadas as imagens de TEM em modo de campo claro (*bright field*) e em modo de campo escuro (*dark field*) das amostras CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, assim como os respetivos histogramas com a distribuição de tamanhos das MNPs incorporadas.

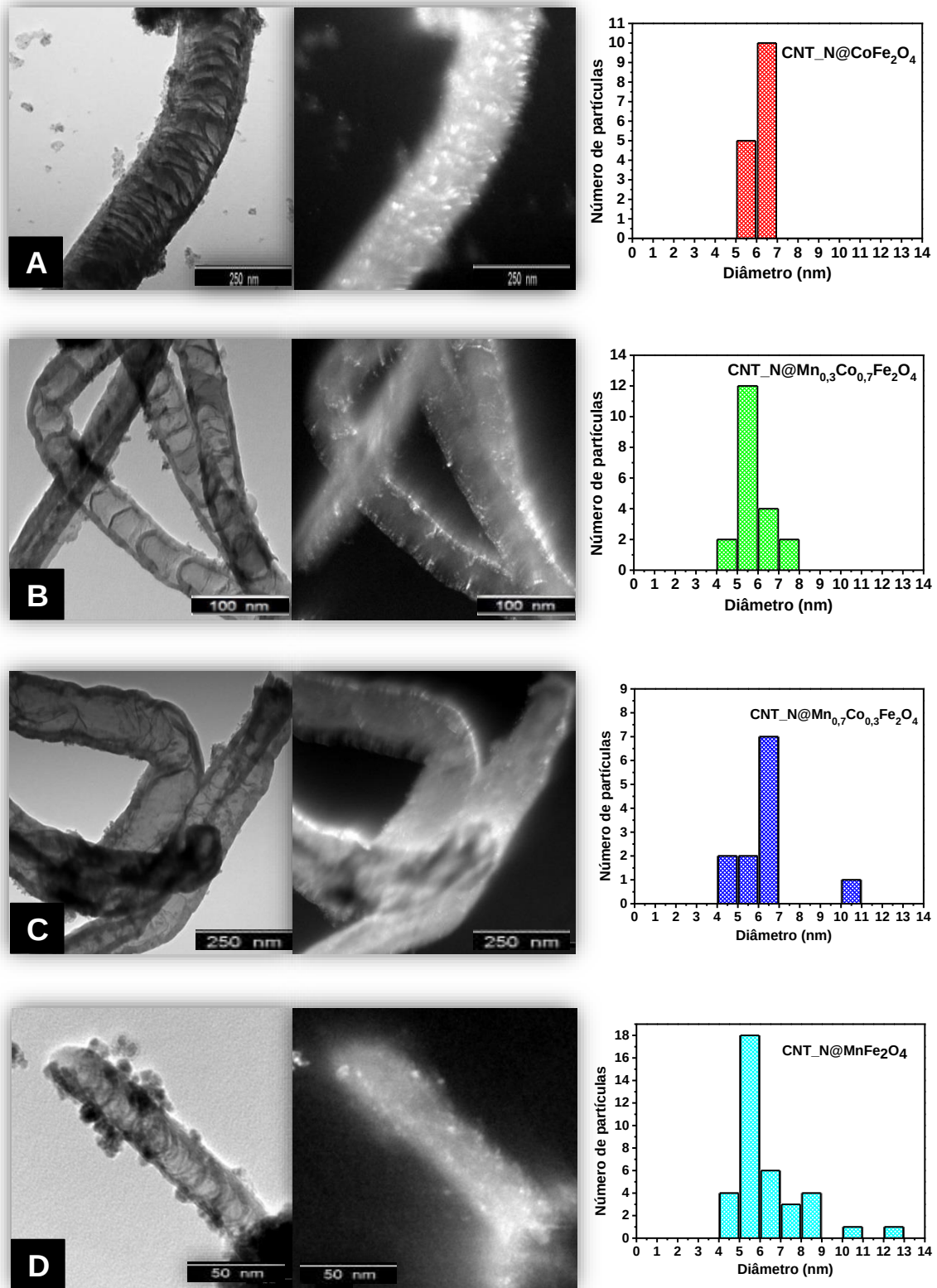


Figura 4.2: Imagens de TEM em modo de campo claro (*bright field*) e em modo de campo escuro (*dark field*) das amostras (A) $\text{CNT_N@CoFe}_2\text{O}_4$, (B) $\text{CNT_N@Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (C) $\text{CNT_N@Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e (D) $\text{CNT_N@MnFe}_2\text{O}_4$ e respetivos histogramas com a distribuição de tamanhos das MNPs incorporadas.

Através das imagens de TEM é possível verificar que os nanotubos de carbono dopados com azoto, após a funcionalização com as MNPs, apresentam a mesma morfologia do material inicial. Nas imagens em modo de campo escuro observam-se pontos brilhantes que correspondem às MNPs que se encontram distribuídas ao longo de toda a superfície dos CNT_N, o que comprova a funcionalização dos CNT_N com as MNPs e a cristalinidade das MNPs.

As nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 , $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e MnFe_2O_4 imobilizadas nos CNT_N apresentam uma forma aproximadamente esférica e diâmetros médios de $6,2 \pm 0,5$ nm, $6,0 \pm 0,6$ nm, $6,5 \pm 1,0$ nm e $6,4 \pm 1,2$ nm, respetivamente; ou seja, as amostras de CNT_N com maior teor de cobalto(II) contêm MNPs com tamanho médio ligeiramente inferior ao das amostras $\text{CNT_N@Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{CNT_N@MnFe}_2\text{O}_4$ que apresentam maior teor de manganês(II).

4.2 Caracterização estrutural e química

4.2.1 Difração de Raios-X

As MNPs e os CNT_N iniciais e funcionalizados com as nano-ferrites magnéticas foram caracterizados por XRD de pó, de modo a obter informação sobre a sua estrutura cristalográfica e no caso das MNPs e dos CNT_N funcionalizados com as MNPs estimar o parâmetro de rede e o tamanho das MNPs. Os difractogramas de XRD de todos os nanomateriais foram adquiridos no intervalo de 2θ entre 5 e 90° .

Na figura 4.3 são apresentados os difractogramas das MNPs de ferrites simples de manganês(II) e de cobalto(II) e das ferrites mistas de manganês(II)-cobalto(II) ($\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,3; 0,7$). Os difractogramas exibem um padrão de picos característico das ferrites de metais de transição 3d com uma estrutura cúbica de espinela com grupo de simetria espacial $Fd3m$ [22, 94]. A partir dos difractogramas podemos identificar picos a $17,5^\circ$, $30,3^\circ$, $35,5^\circ$, $43,1^\circ$, $53,9^\circ$, $57,1^\circ$ e $62,6^\circ$ que correspondem às reflexões (111), (220), (311), (400), (422), (333) e (440), respetivamente. Verifica-se que com o aumento da concentração de manganês(II) nas ferrites ocorre um desvio dos picos de difração para menores valores de 2θ , especialmente visível para as reflexões (220), (311) e (400), tal com ilustrado na ampliação dos difractogramas apresentada na figura 4.3. Esse desvio é devido à substituição progressiva de catiões Co(II) ($0,78 \text{ \AA}$) por catiões com maiores raios

atômicos como é o caso do Mn(II) (0,83 Å) [95-97]; porém, esta substituição não provoca qualquer alteração na estrutura cúbica típica deste tipo de nanomateriais.

Aplicando a lei de Bragg (equação 2.1) à reflexão (311) dos difractogramas das amostras, foi possível calcular o respetivo parâmetro de rede (a), obtendo-se o valor de $a = 8,37$ Å para a amostra CoFe_2O_4 , $a = 8,38$ Å para a amostra $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $a = 8,40$ Å para a amostra $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $a = 8,43$ Å para a amostra MnFe_2O_4 .

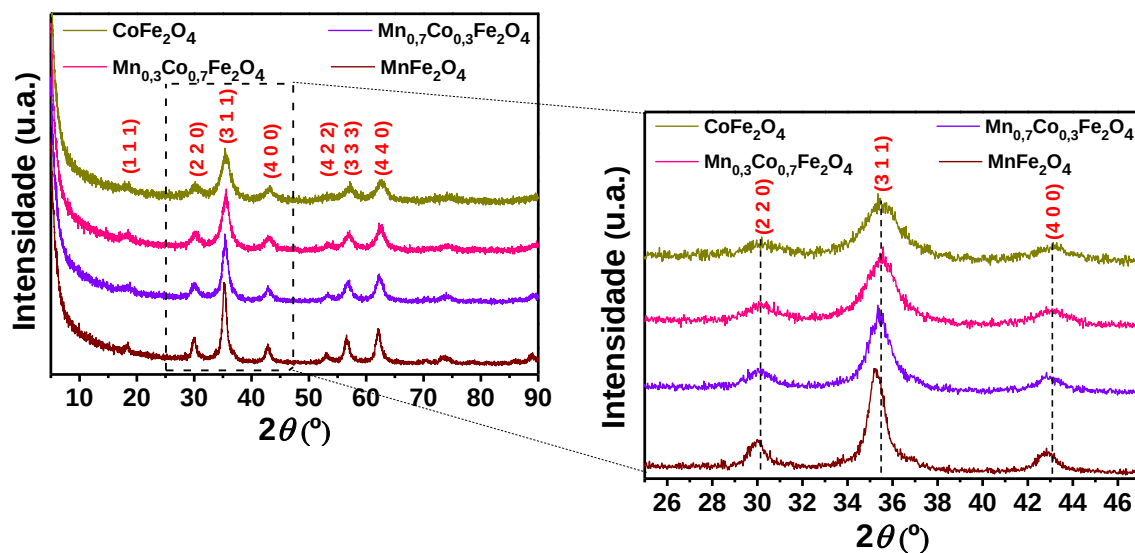


Figura 4.3: Difractogramas das ferrites simples de cobalto(II) e manganês(II) e das ferrites mistas de manganês-cobalto ($\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,3; 0,7$), e respectivas ampliações no intervalo de $2\theta = 25\text{--}47^\circ$ (à direita).

Analisando os valores obtidos verifica-se que o parâmetro de rede aumenta com o incremento do teor de Mn(II) no nanomaterial, estando de acordo com a tendência que estas ferrites apresentam no seu estado micrométrico (8,391 Å para CoFe_2O_4 , JCPDS nº. 22-1086 e 8.499 Å para MnFe_2O_4 , JCPDS nº. 10-0319) [22, 95], estando em concordância com a lei de Vegard [98]. Os valores obtidos para os parâmetros de rede das ferrites mistas comprovam que a substituição do catião metálico cobalto(II) por manganês(II) provoca uma alteração do valor do parâmetro de rede relativamente aos valores das ferrites simples de cobalto(II) e manganês(II).

A análise por XRD, para além de fornecer informação sobre o parâmetro de rede, também permite a determinação dos diâmetros médios das MNPs. Para tal, recorreu-se à equação de Williamson-Hall (equação 2.3) que tem em conta a eventual contribuição de tensões internas da rede cristalográfica (η) [22, 95, 99]. Através da

representação gráfica de $\beta \cos \theta$ em função de $\sin \theta$ para as amostras CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentada na figura 4.4, é possível determinar o diâmetro médio das MNPs, D_{XRD} , e o valor da tensão interna da rede cristalográfica que está diretamente relacionado com o declive da reta de ajuste aos pontos representados para cada amostra. Para tal usaram-se os valores de θ e de largura a meia altura β resultantes do ajuste gaussiano das reflexões (220), (311), (400), (333) e (440).

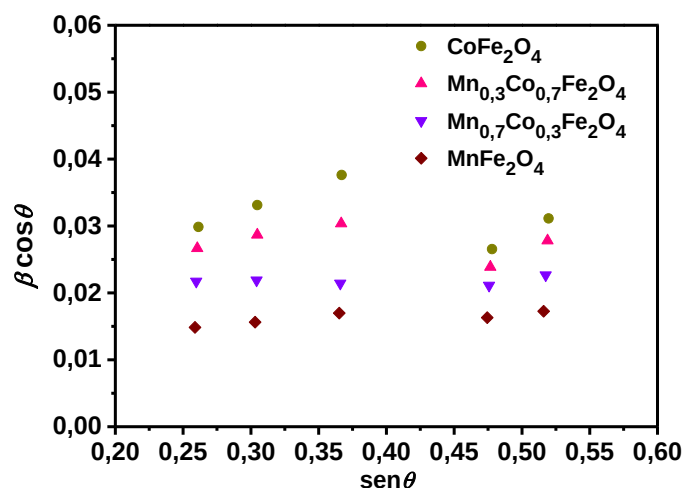


Figura 4.4: Representação gráfica de $\beta \cos \theta$ em função de $\sin \theta$ para as ferrites simples de CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 e ferrites mistas de $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).

Os diâmetros médios das MNPs obtidos do ajuste linear foram de $4,0 \pm 0,9$ nm para a amostra CoFe_2O_4 , $4,8 \pm 0,8$ nm para a amostra $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $6,8 \pm 0,4$ nm para a amostra $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $10,8 \pm 0,9$ nm para a amostra MnFe_2O_4 . Analisando os resultados é possível verificar que o diâmetro médio das MNPs aumenta com o aumento da percentagem de manganês(II) existente na ferrite, em concordância com a tendência referida na literatura [95].

Relativamente à tensão interna da rede cristalográfica das diferentes MNPs, e em concordância com os resultados mencionados na literatura [95], esta é da ordem dos 10^{-2} e 10^{-3} podendo ser considerada desprezável em todos os nanomateriais.

Na figura 4.5 estão representados os difractogramas dos CNT_N iniciais e funcionalizados com as MNPs de ferrites simples de CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 e de ferrites mistas de $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$). No difractograma do CNT_N é possível observar picos de difração a $2\theta = 25,9^\circ$, $43,7^\circ$, $52,5^\circ$ e $79,2^\circ$ atribuídos às reflexões (002), (100), (004) e (110) respetivamente, que são características dos nanotubos de carbono. A

presença destes picos nos difractogramas dos nanomateriais funcionalizados com as ferrites mostra que a estrutura dos CNT_N foi preservada [9, 100-103], em concordância com os resultados obtidos por TEM. Nos difractogramas dos nanomateriais bifuncionais podem-se identificar picos adicionais que correspondem às reflexões características das MNPs, confirmando a sua imobilização nos CNT_N e uma vez que apresentam um padrão típico de ferrite, confirma-se que a estrutura cúbica de espinela das MNPs foi preservada após a imobilização. Verifica-se também que ocorre um desvio dos picos de difração para menores valores de 2θ com o aumento da concentração de manganês(II) nas ferrites incorporadas, seguindo a mesma tendência observada para as MNPs preparadas *ex situ*.

No caso dos CNT_N funcionalizados, a comparação da intensidade relativa das reflexões (311) e (002) associadas às MNPs e CNT_N, respetivamente, sugere que a amostra CNT_N@MnFe₂O₄ apresenta menor quantidade de MNPs incorporadas nos CNT_N e que as restantes amostras apresentam aproximadamente o mesmo teor de MNPs incorporadas.

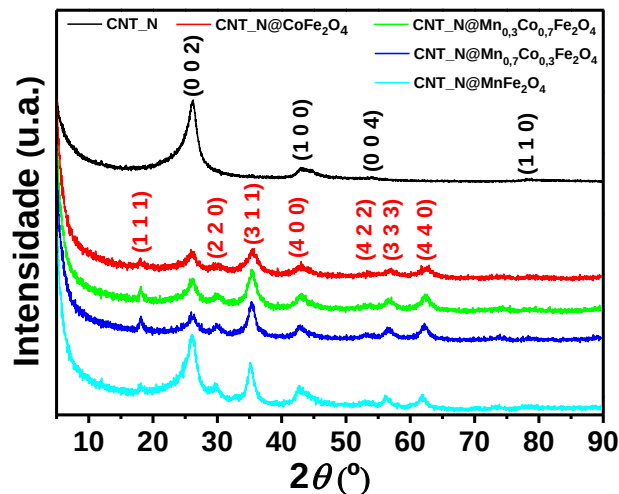


Figura 4.5: Difractogramas dos nanomateriais CNT_N antes e após funcionalização com as ferrites simples de CoFe₂O₄ e MnFe₂O₄ e ferrites mistas de Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0,3; 0,7).

Aplicando a lei de Bragg (equação 2.1) à reflexão (311) dos difractogramas dos nanomateriais híbridos, foi possível calcular o parâmetro de rede associado às MNPs incorporadas, obtendo-se o valor de $a = 8,35 \text{ \AA}$ para a amostra CNT_N@CoFe₂O₄, $a = 8,38 \text{ \AA}$ para a amostra CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, $a = 8,40 \text{ \AA}$ para a amostra

CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e $a = 8,43 \text{ \AA}$ para a amostra CNT_N@MnFe₂O₄. Na tabela 4.1 encontram-se resumidos os valores de parâmetro de rede obtidos quer para as nano-ferrites CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ e Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ ($x = 0,3; 0,7$) preparadas *ex situ* quer para as nano-ferrites incorporadas nos CNT_N, para comparação. Comparando os parâmetros de rede obtidos para ambas as séries conclui-se que quando as MNPs são incorporadas nos CNT_N não sofrem qualquer alteração na sua estrutura cristalina uma vez que o parâmetro de rede praticamente não se altera. Isto é, não se observam diferenças significativas nos parâmetros de rede quando as MNPs são preparadas *ex situ* ou *in situ*. Por outro lado, em ambos os casos verifica-se que o parâmetro de rede aumenta com o incremento do teor de Mn(II) no nanomaterial, ou seja, a substituição do catião metálico Co(II) por Mn(II) provoca uma alteração progressiva do valor do parâmetro de rede.

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros de rede e diâmetros médios (determinados por XRD e TEM) das nano-ferrites CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ e Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ ($x = 0,3; 0,7$) preparadas *ex situ* e incorporadas nos CNT_N

Material	$a \text{ (\AA)}$	$D_{\text{XRD}} \text{ (nm)}$	$D_{\text{TEM}} \text{ (nm)}$
CoFe ₂ O ₄	8,37	4,0	4,3 ^a
Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄	8,38	4,8	4,6 ^a
Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄	8,40	6,8	6,7 ^a
MnFe ₂ O ₄	8,43	10,8	8,9 ^a
CNT_N@CoFe ₂ O ₄	8,35	4,3	6,2
CNT_N@Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄	8,38	5,2	6,0
CNT_N@Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄	8,40	6,3	6,5
CNT_N@MnFe ₂ O ₄	8,43	7,1	6,4

^a Valores da literatura retirados da referência [95].

A fim de determinar os diâmetros médios das MNPs incorporadas nos CNT_N recorreu-se à lei de Debye-Scherrer (equação 2.2) [94, 104, 105]. Devido à menor intensidade das reflexões nos difractogramas dos nanomateriais híbridos quando comparada com a das MNPs livres e à sobreposição de algumas reflexões características do CNT_N com as das MNPs incorporadas não é possível aplicar a lei de Williamson-Hall uma vez que essa sobreposição pode afetar a β e valor de 2θ . Como

tal, aplica-se a lei de Debye-Scherrer que considera o pico mais intenso das MNPs que não apresenta sobreposição com nenhuma reflexão do CNT_N, neste caso, o pico atribuído à reflexão (311). Nesse sentido, e através do ajuste gaussiano da largura a meia altura desse pico, foram calculados os diâmetros médios das MNPs incorporadas nos CNT_N, D_{XRD} , obtendo-se os valores de 4,3 nm para a amostra CNT_N@CoFe₂O₄, 5,2 nm para a amostra CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, 6,3 nm para a amostra CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e 7,1 nm para a amostra CNT_N@MnFe₂O₄. Verifica-se assim que o diâmetro médio das MNPs incorporadas aumenta com o aumento da percentagem de manganês(II) existente na ferrite, seguindo a mesma tendência observada para as MNPs preparadas *ex situ* (tabela 4.1). Por outro lado, as MNPs incorporadas nos CNT_N apresentam diâmetros comparáveis ao das MNPs preparadas *ex situ*.

No caso dos nanomateriais híbridos, ao comparar os diâmetros médios das MNPs incorporadas obtidos por XRD e TEM verifica-se que são da mesma ordem de grandeza. Porém, é necessário ter em conta a baixa resolução das imagens de TEM que dificulta a medição do diâmetro das MNPs, pelo que os diâmetros médios determinados por XRD serão mais precisos.

4.2.2 Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os nanotubos de carbono dopados com azoto iniciais e após funcionalização com as nano-ferrites magnéticas foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de modo a obter informações sobre a estrutura química e sobre a presença de grupos orgânicos na sua superfície.

Na figura 4.6 estão representados os espectros vibracionais das ferrites simples de cobalto e de manganês e das ferrites mistas de manganês-cobalto (Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄, x = 0,3; 0,7).

Comparando os espectros obtidos para as MNPs, nota-se que os espectros são muito semelhantes, apresentando tipicamente as mesmas bandas, o que sugere que possuem estruturas idênticas.

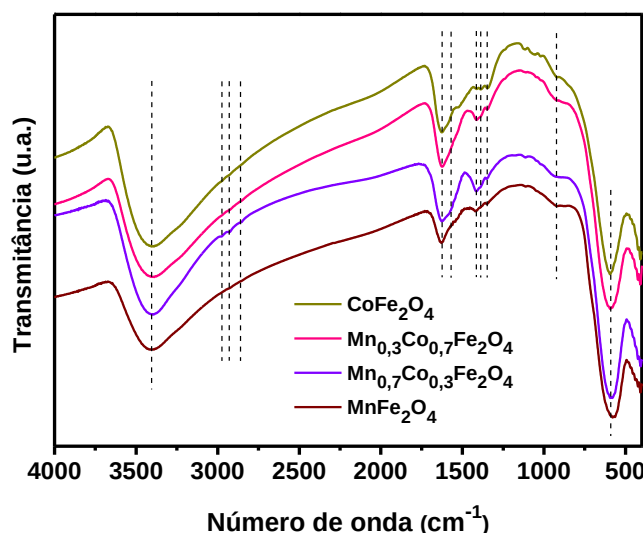


Figura 4.6: Espectros vibracionais das ferrites simples de CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 e ferrites mistas de $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($x = 0,3; 0,7$).

Os espectros vibracionais de todas as ferrites apresentam bandas características das ferrites, entre 594 e 579 cm^{-1} , provenientes das vibrações de estiramento das ligações $\text{M}_{\text{Td}}\text{--O}$ ($\text{M}_{\text{Td}} = \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Fe(III)}$) localizados nas posições tetraédricas [22, 95, 106, 107]; é de notar que esta banda se desvia para menores números de onda com o incremento do teor de Mn(II) no nanomaterial. Todas as amostras apresentam uma inflexão entre 943 e 918 cm^{-1} que corresponde às vibrações de estiramento da ligação C--C , assim como duas bandas nos intervalos $1421\text{--}1414\text{ cm}^{-1}$ e $1350\text{--}1346\text{ cm}^{-1}$ correspondentes às vibrações de deformação da ligação $\text{--CH}_2\text{--}$, uma inflexão a 1390 cm^{-1} correspondente às vibrações de deformação simétrica das ligações --CH_3 , e uma inflexão entre 1577 e 1537 cm^{-1} associada às vibrações de deformação da ligação --NH_2 [108]. A banda a 2860 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento simétrico da ligação C--H enquanto as bandas a $\sim 2935\text{ cm}^{-1}$ e a 2974 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento assimétrico das ligações C--H [106, 108]. Estas bandas e inflexões são devidas à base MIPA, o que comprova a sua adsorção à superfície das MNPs. É ainda possível observar bandas a $\sim 1626\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ correspondentes às vibrações de deformação e de estiramento da ligação O--H , respetivamente, dos grupos hidroxilo existentes à superfície dos nanomateriais, assim como da base e das moléculas de água adsorvidas fisicamente na superfície do nanomaterial [22, 95].

Não foi possível identificar a banda correspondente às vibrações de estiramento das ligações $\text{M}_{\text{Oh}}\text{--O}$ ($\text{M}_{\text{Oh}} = \text{Co(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Fe(III)}$) localizados nas posições octaédricas)

característica das ferrites porque esta encontra-se a números de onda inferiores a 400 cm^{-1} e o equipamento utilizado não abrange esses números de onda.

Na figura 4.7 estão representados os espectros vibracionais dos CNT_N iniciais e funcionalizados com as MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$). Comparando os nanomateriais, nota-se que os espectros de todas as amostras são muito semelhantes, apresentando tipicamente as mesmas bandas.

Para a amostra de CNT_N identificam-se bandas a 1240 cm^{-1} e a 1581 cm^{-1} correspondentes às vibrações de estiramento das ligações C–N e C=C, respetivamente [57]. O aparecimento da banda característica das vibrações de estiramento da ligação C–N a $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ comprova a dopagem dos CNT com azoto.

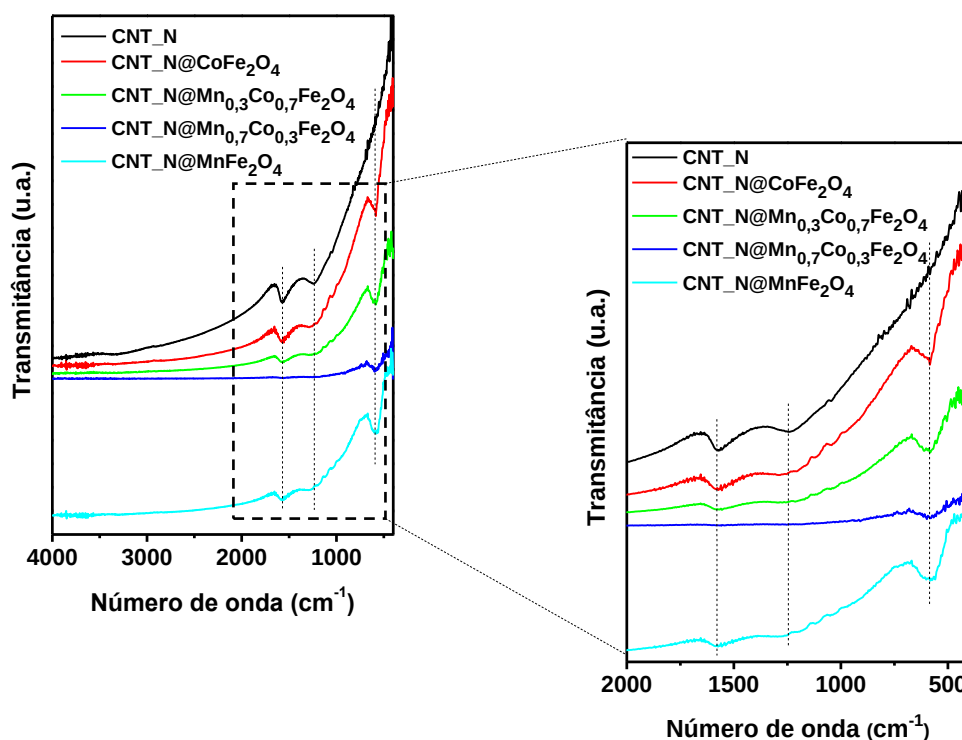


Figura 4.7: Espectros vibracionais CNT_N inicial e CNT_N funcionalizado com as MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$), e respetiva ampliação (à direita).

No caso dos nanomateriais híbridos é possível detetar as bandas características das ferrites, entre 584 e 580 cm^{-1} , provenientes das vibrações de estiramento das ligações $\text{M}_{\text{Td}}\text{--O}$ [106, 107, 109-111] comprovando a sua imobilização nos CNT_N, em concordância com os resultados obtidos por TEM e XRD. Também é possível detetar as bandas características dos CNT_N, sugerindo que os CNT_N funcionam como

suporte das MNPs e observa-se um pequeno alargamento da banda associada às ligações C–N dos CNT_N que sugere a interação das MNPs com os grupos funcionais contendo azoto existentes na superfície dos nanotubos.

4.2.3 Espetroscopia Raman

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman de modo a obter mais informação sobre a estrutura das nanopartículas magnéticas, do CNT_N inicial e da interação entre as MNPs e o CNT_N no caso dos nanomateriais bifuncionais CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ [112].

Nas figuras 4.8; 4.9; 4.10 e 4.11 estão apresentados, respetivamente, os espectros Raman das amostras CoFe₂O₄, Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e MnFe₂O₄ com as respetivas deconvoluções que permitem uma análise mais precisa dos modos de vibração ativos em Raman existentes nas amostras uma vez que, em alguns casos, devido ao reduzido tamanho das nanopartículas, os espectros apresentam bandas largas e com baixa intensidade; também permitem estimar o grau de inversão *i* das ferrites com estrutura de espinela. O grau de inversão pode variar entre *i* = 0 (estrutura de espinela normal) e *i* = 1 (estrutura de espinela invertida); se o grau de inversão for um valor intermédio nesse intervalo então a ferrite tem uma estrutura de espinela parcialmente invertida.

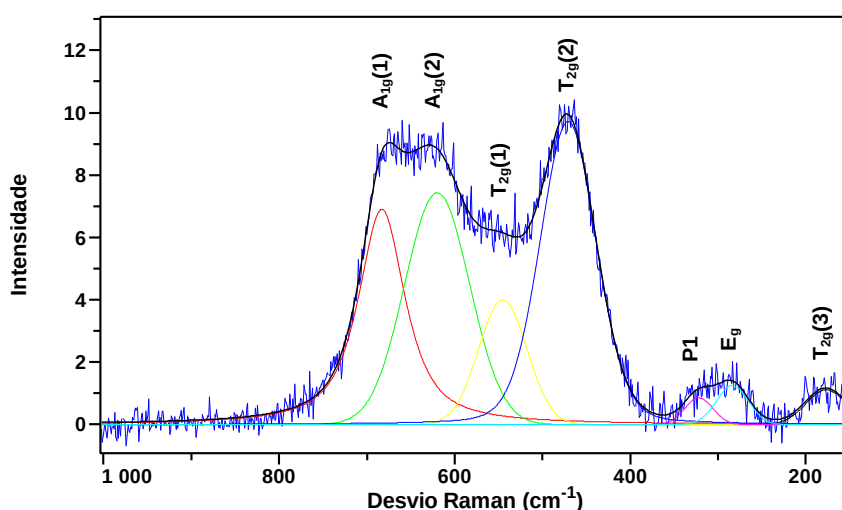


Figura 4.8: Espectro Raman da amostra CoFe₂O₄ e respectiva deconvolução.

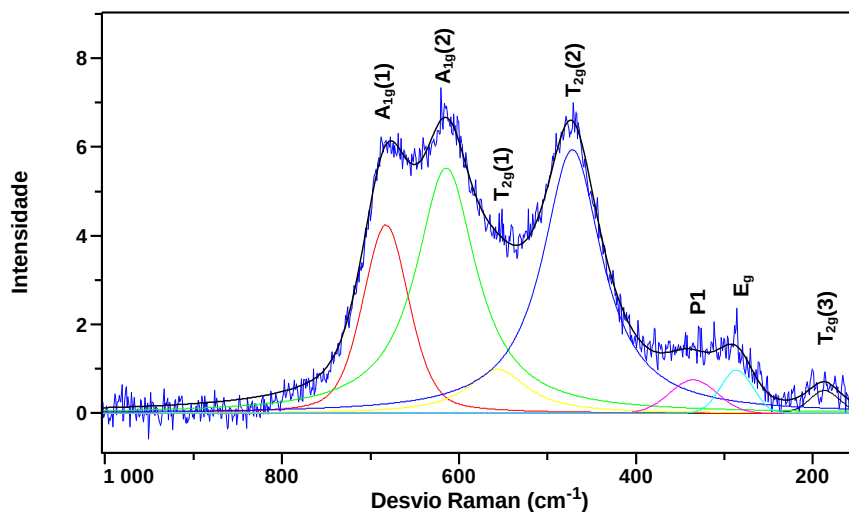


Figura 4.9: Espectro Raman da amostra $\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e respectiva deconvolução.

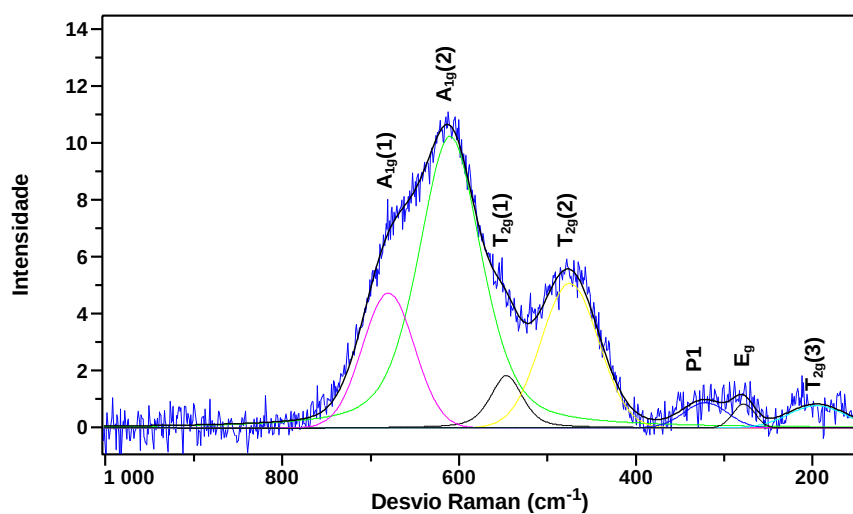


Figura 4.10: Espectro Raman da amostra $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e respectiva deconvolução.

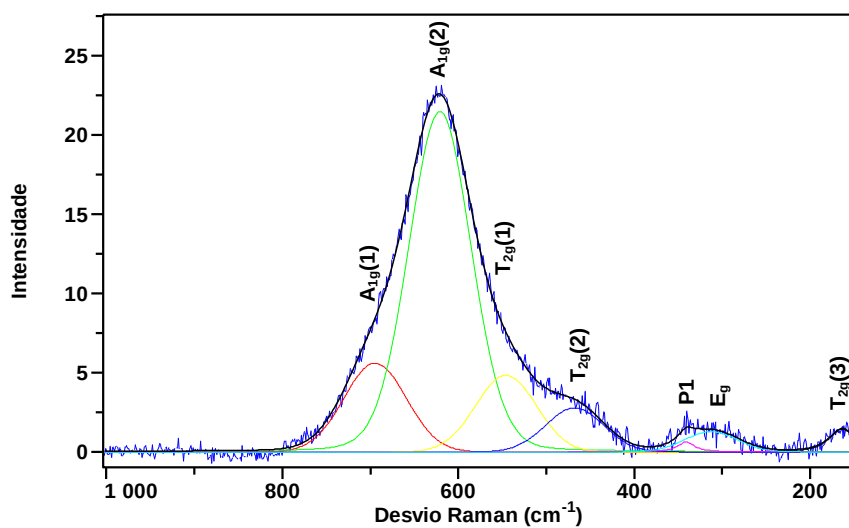


Figura 4.11: Espectro Raman da amostra MnFe_2O_4 e respectiva deconvolução.

Na tabela 4.2 estão resumidos os parâmetros obtidos através da deconvolução dos espectros de Raman das MNPs, nomeadamente o valor do desvio Raman (cm^{-1}) associado a cada banda, a respectiva área e o modo de vibração a ela associado.

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos através da deconvolução dos espectros de Raman e respectiva atribuição dos modos vibracionais

Modo de vibração	Parâmetros	Nanomaterial			
		CoFe ₂ O ₄	Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄	Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄	MnFe ₂ O ₄
A _{1g} (1)	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	684	684	681	696
	Área	622	321	346	495
A _{1g} (2)	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	621	615	611	622
	Área	685	675	1271	1977
T _{2g} (1)	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	546	557	547	547
	Área	274	120	102	415
T _{2g} (2)	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	472	473	476	469
	Área	830	714	436	228
T _{2g} (3)	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	177	188	196	164
	Área	57	23	58	53
E _g	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	284	287	279	313
	Área	57	44	26	95
P1	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	323	336	322	342
	Área	34	50	54	22

Pela análise das figuras 4.8 a 4.11 e da tabela 4.2 verifica-se que todos os espectros de Raman apresentam cinco bandas que correspondem aos modos de vibração típicos das ferrites com estrutura cúbica de espinela com grupo de simetria espacial $Fd3m$: A_{1g} (681–696 cm^{-1}), 3T_{2g} (546–557, 469–476 e 164–196 cm^{-1}) e E_g (279–313 cm^{-1}) [95, 113-115]. Para além disso, observam-se duas bandas adicionais, uma a cerca de 611-622 cm^{-1} associada a um segundo modo de vibração A_{1g}(2) e de 322–342 cm^{-1} (P1). Essas bandas são devidas ao reduzido tamanho das MNPs relativamente ao comprimento de onda da radiação de excitação, que origina efeitos

quânticos à nano-escala [113]. Este efeito provoca um incumprimento da lei de conservação do momento e origina o aparecimento desses modos de fonão ativos em Raman adicionais [22, 95, 113].

Segundo a literatura, o modo $T_{2g}(2)$ (a 469–478 cm^{-1}) é atribuído à vibração dos cátions localizados nas posições octaédricas da rede cristalina e os modos $A_{1g}(1)$ e $A_{1g}(2)$ (desvio Raman acima dos 600 cm^{-1}) são atribuídos às vibrações dos cátions que se situam nas posições tetraédricas [95, 116, 117].

Na figura 4.12 é apresentada a sobreposição dos espectros Raman das amostras CoFe_2O_4 , $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e MnFe_2O_4 , desta vez sem as respetivas deconvoluções, para se compararem mais facilmente as diferenças entre os espectros das diferentes amostras à medida que se aumenta a quantidade de manganês(II) existente na ferrite.

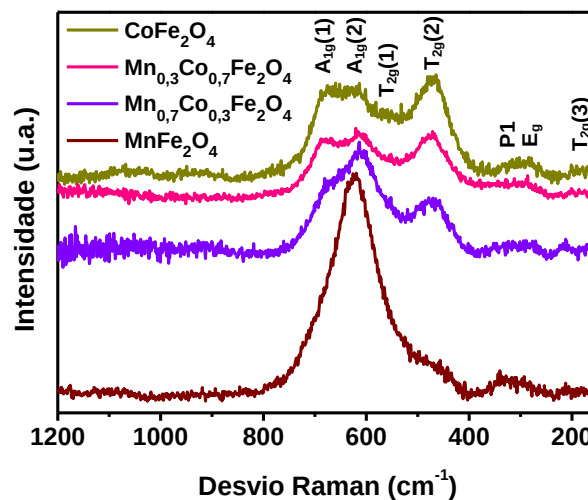


Figura 4.12: Espectros de Raman das ferrites simples de cobalto e manganês e ferrites mistas de manganês-cobalto ($\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0,3; 0,7$).

Através da análise da figura 4.12 verifica-se que à medida que aumenta a percentagem de manganês(II) nas amostras, existe uma diminuição progressiva da intensidade da banda associada ao modo $T_{2g}(2)$ (a 469–476 cm^{-1}) em relação à intensidade das bandas associadas aos modos $A_{1g}(1)$ e $A_{1g}(2)$ (a 681–696 cm^{-1} e 611–622 cm^{-1} , respetivamente). Para além disso, quando comparada a intensidade relativa das duas bandas que se encontram acima dos 600 cm^{-1} , associadas aos modos $A_{1g}(1)$ e $A_{1g}(2)$, verifica-se que a intensidade relativa da banda correspondente ao modo $A_{1g}(1)$ também vai diminuindo.

Como referido no capítulo 1, secção 1.2.3, os catiões metálicos M(II) e Fe(III) podem ocupar as posições octaédricas e/ou tetraédricas da estrutura de espinela da ferrite, descrita por $(M_{(1-i)}Fe_i)^{Td}(M_iFe_{(2-i)})^{Oh}O_4$ sendo *Td* e *Oh* as posições tetraédricas e octaédricas e *i* o parâmetro de inversão [25]. Se os oito catiões divalentes (M^{2+}) ocuparem as posições tetraédricas e os dezasseis catiões trivalentes (Fe^{3+}) ocuparem as posições octaédricas, a espinela é denominada de espinela normal (*i* = 0). Pelo contrário, numa espinela invertida, todos os catiões divalentes (M^{2+}) ocupam as posições octaédricas, enquanto oito catiões trivalentes (Fe^{3+}) ocupam as posições octaédricas e os restantes oito encontram-se nas posições tetraédricas (*i* = 1) [118].

Sabe-se que ambas as amostras $CoFe_2O_4$ e $MnFe_2O_4$, no seu estado microscópico, apresentam uma estrutura de espinela, mas apresentam diferentes distribuições dos catiões pelas posições octaédricas e tetraédricas [25, 95]. No estado microscópico, a ferrite de cobalto(II) apresenta um elevado grau de inversão de cerca de 0,8, em que 80% dos catiões de cobalto(II) ocupam as posições octaédricas e os catiões de Fe(III) estão distribuídos entre as posições octaédricas e tetraédricas [17, 25, 95, 119, 120]. Por sua vez, a ferrite de manganês(II) no seu estado microscópico apresenta uma estrutura de espinela parcialmente invertida com os catiões de Mn(II) a ocuparem maioritariamente as posições tetraédricas, originando um grau de inversão significativamente inferior de aproximadamente 0,2 (20% dos catiões de Mn(II) situam-se nas posições octaédricas). [17, 25, 95].

As variações na área e na intensidade da banda relacionada com a posições octaédricas ($T_{2g}(2)$) relativamente às das bandas associadas aos modos tetraédricos ($A_{1g}(1)$ e $A_{1g}(2)$) desde a amostra $CoFe_2O_4$ até à amostra $MnFe_2O_4$ sugere uma diminuição do grau de inversão da estrutura de espinela com o aumento do teor de manganês(II) na nano-ferrite, isto é, uma distribuição diferente dos catiões divalentes e trivalentes entre as posições octaédricas e tetraédricas.

Na figura 4.13 é representada graficamente a razão entre a área da banda associada às posições octaédricas ($A_{T2g(2)}$) e a soma das áreas das bandas associadas às posições tetraédricas ($A_{A2g(1)} + A_{A2g(2)}$), isto é $A_{T2g(2)}/(A_{A2g(1)} + A_{A2g(2)})$, em função do teor de manganês(II) em cada amostra.

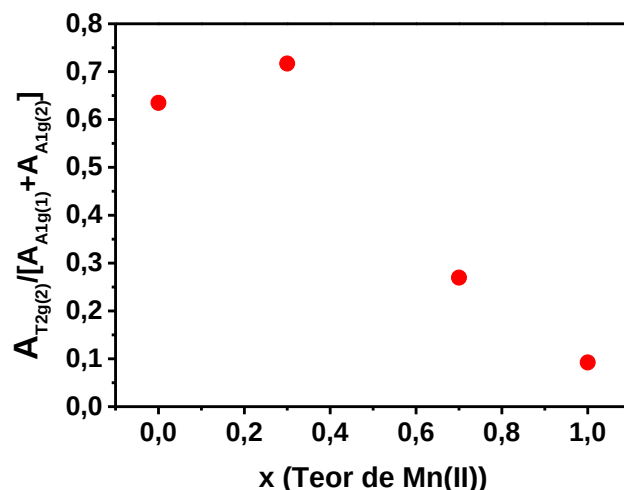


Figura 4.13: Razão das bandas $A_{T2g(2)} / [A_{A1g(1)} + A_{A1g(2)}]$ em função do teor de Mn(II).

Ao analisar a figura 4.13 verifica-se que os valores da razão das áreas para as nano-ferrites simples são próximos dos valores estimados para os graus de inversão desses materiais no estado micrométrico, diferindo em cerca de 10%. Tal facto sugere a existência de uma relação entre estes dois parâmetros (áreas *versus* grau de inversão) [95]. Os nanomateriais com $x = 0$ e $x = 0,3$ são os que apresentam maior grau de inversão enquanto que os nanomateriais com maior teor de manganês(II) apresentam menor grau de inversão. Assim, a ferrite mista de $x = 0,3$ apresenta a estrutura mais invertida e a ferrite de manganês(II) o menor grau de inversão. O desdobramento verificado para as bandas associadas aos modos $A_{1g}(1)$ e $A_{1g}(2)$ também sugere a migração dos catiões entre as posições octaédricas e tetraédricas [95, 115, 121-123]. Estes resultados estão de acordo com estudos prévios da literatura para este tipo de nanomateriais [95].

A técnica de espectroscopia Raman também é muito utilizada na caracterização de nanomateriais de carbono, nomeadamente de nanotubos de carbono, e é considerada uma ferramenta muito poderosa por permitir a determinação de parâmetros estruturais, nomeadamente do grau de ordenamento dos mesmos. Também permite obter informação sobre a natureza eletrónica dos nanotubos de carbono, ou seja, se os nanotubos de carbono são metálicos ou semicondutores, através da análise das bandas chamadas de banda D e banda G [74, 75]. A presença da banda D nos espectros Raman de nanotubos de carbono está associada a possíveis defeitos na sua estrutura cristalina ou à presença de carbono amorfo, sendo a intensidade dessa banda proporcional à quantidade de defeitos existentes. A banda G está associada às vibrações de

estiramento das ligações C–C à superfície dos nanotubos de carbono e permite obter informação sobre a integridade estrutural das ligações sp^2 dos átomos de carbono do nanotubo [75, 76, 124].

Na figura 4.14 é apresentada a sobreposição dos espectros Raman das amostras CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, normalizadas à banda mais intensa (banda D, que corresponde à banda de desordem da estrutura dos CNT_N) e respectivas razões I_D/I_G .

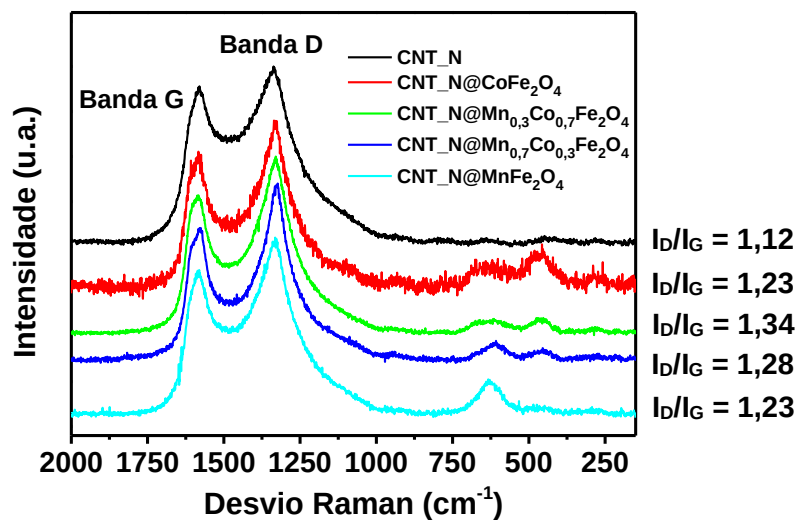


Figura 4.14: Espectros Raman dos CNT_N iniciais e funcionalizados com as ferrites simples de cobalto(II) e manganês(II) e ferrites mistas de manganês-cobalto ($Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, $x = 0,3; 0,7$) normalizados à banda mais intensa, com as respectivas razões I_D/I_G

Nos espectros Raman de todos os nanomateriais é possível identificar as bandas D e G a $1324\text{--}1334\text{ cm}^{-1}$ e $1579\text{--}1583\text{ cm}^{-1}$, respetivamente, que estão associadas ao nanomaterial de suporte CNT_N. Em todas as amostras verifica-se que a intensidade da banda D é superior à intensidade da banda G, indicando que existe desordem estrutural associada aos anéis de carbono com hibridização sp^2 [125].

No caso dos nanomateriais bifuncionais para além das bandas características do nanomaterial de suporte CNT_N ($1000\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$), é ainda possível identificar bandas características das MNPs no intervalo de $150\text{--}750\text{ cm}^{-1}$, comprovando a imobilização das MNPs na superfície do CNT_N.

Para uma análise comparativa entre as diferentes amostras, determinou-se a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) em que maiores razões indicam nanotubos de carbono com maior número de defeitos [124, 126, 127]. Desta forma, é

possível comparar as diferenças que ocorrem nas intensidades relativas das bandas características do grau de ordem (banda G) e de desordem (banda D) após imobilização das MNPs no CNT_N e com a variação do teor de cobalto(II) e manganês(II) das MNPs incorporadas.

Comparando o espectro da amostra CNT_N inicial com os das amostras funcionalizadas verifica-se que a funcionalização dos CNT_N origina um aumento da razão I_D/I_G (valores apresentados na figura 4.14), indicando um ligeiro aumento no grau de desordem da estrutura cristalina dos CNT_N [128, 129]. Estes resultados sugerem que a incorporação de MNPs induz um maior número de defeitos na superfície dos CNT_N. Porém, como confirmado pelas técnicas de TEM e XRD, a sua estrutura é preservada. A funcionalização dos CNT_N com as ferrites mistas induz um grau de desordem ligeiramente maior do que a funcionalização com as ferrites simples. Contudo, o diferente teor e/ou tipo de interação entre os cátions metálicos da ferrite e os CNT_N também poderão induzir alguma diferença.

De modo a obter maior informação sobre a estrutura das MNPs incorporadas, realizou-se a deconvolução das bandas correspondentes às MNPs nos espectros Raman das amostras CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ representados nas figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18, respetivamente.

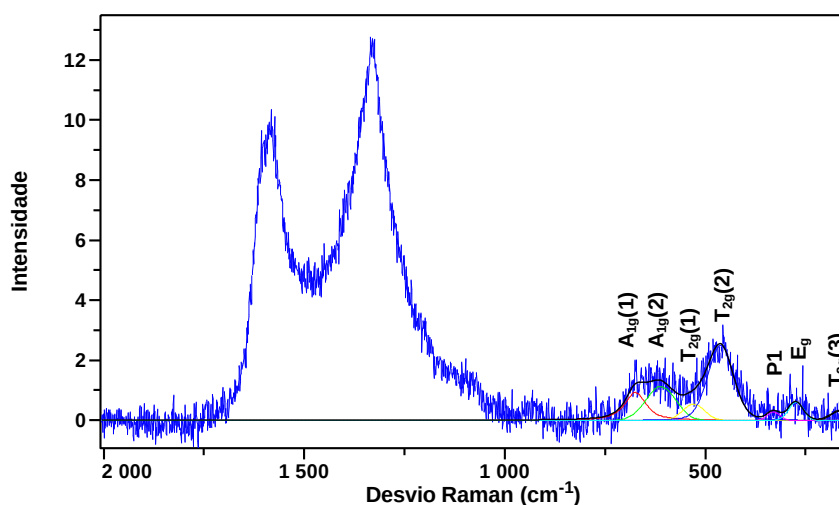


Figura 4.15: Espectro Raman da amostra CNT_N@CoFe₂O₄ e respetiva deconvolução.

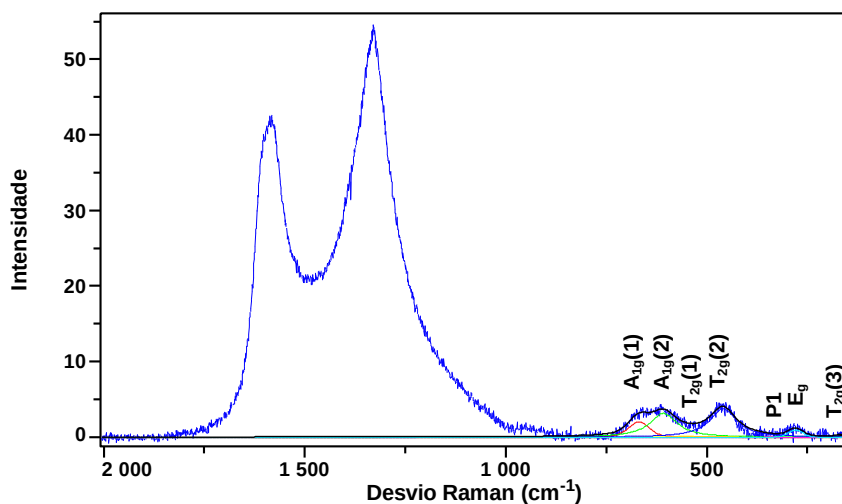


Figura 4.16: Espectro Raman da amostra CNT_N@Mn_{0.3}Co_{0.7}Fe₂O₄ e respetiva deconvolução.

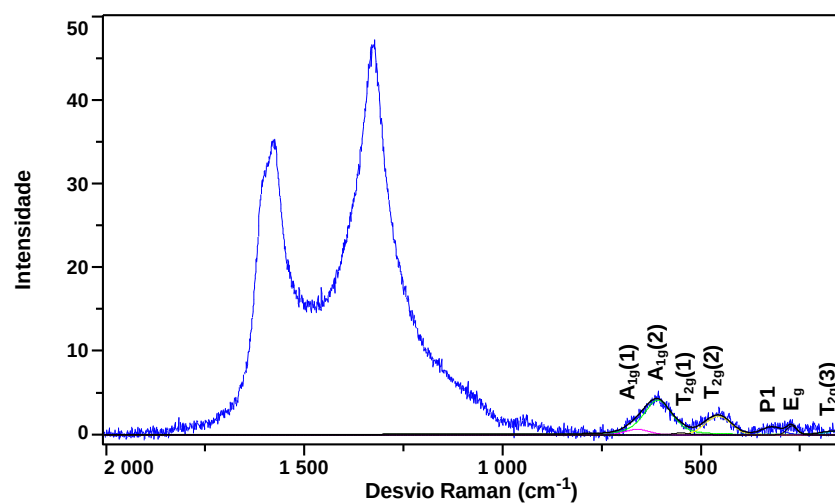


Figura 4.17: Espectro Raman da amostra CNT_N@Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe₂O₄ e respetiva deconvolução.

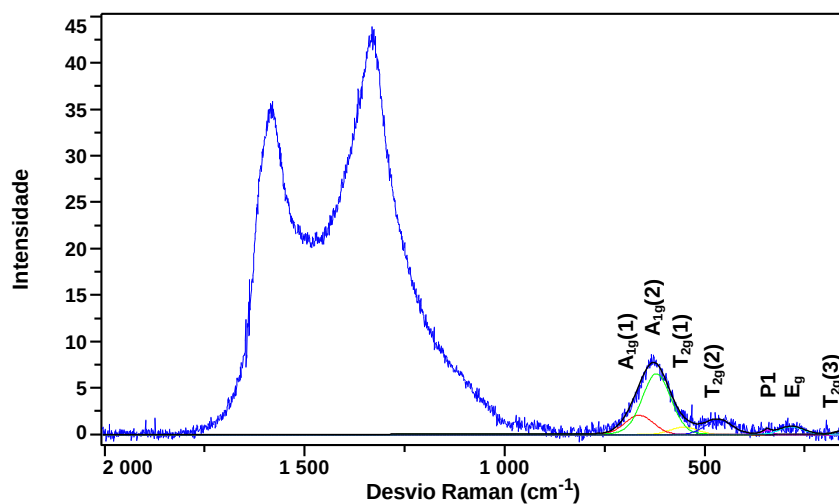


Figura 4.18: Espectro Raman da amostra CNT_N@MnFe₂O₄ e respetiva deconvolução.

Na tabela 4.3 estão resumidos os parâmetros obtidos através da deconvolução dos espectros de Raman obtidos para os nanomateriais bifuncionais, nomeadamente o valor do desvio Raman (cm^{-1}) associado a cada banda, a respectiva área e o modo de vibração a ela associado.

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos através da deconvolução dos espectros de Raman dos nanomateriais bifuncionais e respectiva atribuição dos modos vibracionais

Modo de vibração	Parâmetros	Nanomaterial			
		CNT_N@ CoFe ₂ O ₄	CNT_N@ Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄	CNT_N@ Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄	CNT_N@ MnFe ₂ O ₄
A _{1g} (1)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	676	670	662	665
	Área	106	192	58	227
A _{1g} (2)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	613	609	610	622
	Área	129	489	545	750
T _{2g} (1)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	531	554	551	553
	Área	46	19	15	85
T _{2g} (2)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	464	461	458	467
	Área	266	570	220	159
T _{2g} (3)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	164	159	157	161
	Área	17	12	26	16
E _g	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	276	280	272	283
	Área	34	53	40	77
P1	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	331	346	322	345
	Área	14	1	54	21

As bandas relativas às MNPs incorporadas nos CNT_N apresentam o mesmo perfil e intensidades relativas quando comparadas com as bandas dos espectros Raman das MNPs preparadas *ex situ*. Tal facto indica que há preservação da estrutura das MNPs, em concordância com o XRD. Ao comparar os valores apresentados nas tabelas 4.2 e 4.3 relativos aos parâmetros obtidos da deconvolução dos espectros Raman das MNPs e dos nanomateriais bifuncionais, respetivamente, observa-se que as áreas das bandas características das MNPs nos nanomateriais bifuncionais são inferiores e sofrem um pequeno desvio em relação às bandas observadas para as MNPs preparadas *ex situ*.

Na figura 4.19 é representada graficamente a razão entre a área da banda associada às posições octaédricas ($A_{T2g(2)}$) e a soma das áreas das bandas associadas às posições tetraédricas ($A_{A2g(1)} + A_{A2g(2)}$), isto é $A_{T2g(2)}/(A_{A2g(1)} + A_{A2g(2)})$, em função do teor de manganês(II) em cada amostra de nanomaterial bifuncional.

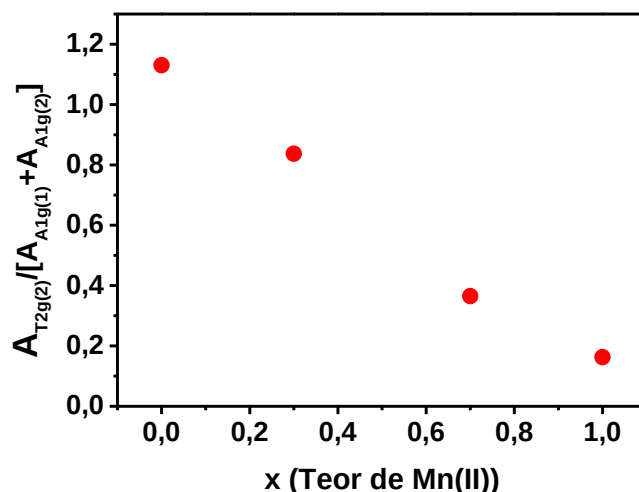


Figura 4.19: Razão das bandas $A_{T2g(2)}/[A_{A1g(1)} + A_{A1g(2)}]$ em função do teor de Mn(II), nos nanomateriais bifuncionais.

Ao analisar a figura 4.19 verifica-se que a razão entre as áreas, e consequentemente, o grau de inversão diminui com o aumento do teor de manganês(II) presente na amostra. Ao comparar a figura 4.13 com a figura 4.19 verifica-se que os valores da razão das áreas seguem a mesma tendência, com a exceção do nanomaterial com $x = 0,3$ e obtiveram-se maiores razões das áreas no caso dos nanomateriais bifuncionais. Assim, os nanomateriais bifuncionais com $x = 0$ e $x = 0,3$ são os que apresentam maior grau de inversão enquanto que os nanomateriais enriquecidos em manganês(II) apresentam menor grau de inversão, estando de acordo com a tendência geral observada para as nano-ferrites preparadas *ex situ*. O desdobramento verificado para as bandas $A_{1g}(1)$ e $A_{1g}(2)$ também sugere a migração dos cátions entre as posições octaédricas e tetraédricas [95, 115, 121-123].

4.2.4. Espectroscopia fotoeletrónica de Raios-X

As amostras foram caracterizadas por XPS de modo a analisar a sua composição atómica superficial, qualitativa e quantitativamente. Deste modo foram

determinadas as percentagens atômicas dos vários elementos existentes à superfície das MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$), dos nanomateriais de carbono CNT_N inicial e funcionalizados com as MNPs de modo a confirmar a presença dos componentes que os constituem.

Na tabela 4.4 são apresentados os valores das percentagens atômicas superficiais obtidas pela análise de XPS das MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).

Tabela 4.4: Valores das percentagens atômicas superficiais obtidas para as MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$)

Material	Percentagem atômica superficial (%)						
	C 1s	N 1s	O 1s	Cl 1s	Fe 2p	Co 2p	Mn 2p
CoFe_2O_4	19,3	0,9	43,2	0,4	22,8	13,4	—
$\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	17,4	0,5	44,3	0,3	23,4	10,6	3,5
$\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	18,7	0,5	45,4	0,1	22,4	5,8	6,9
MnFe_2O_4	15,4	0,9	47,6	0,4	24,8	—	10,9

Nas amostras magnéticas de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$) é detetada a presença de oxigénio, ferro, cobalto e/ou manganês que comprova a composição química esperada para as nano-ferrites; as proporções entre Fe:Co, Fe:Mn, Mn:Co, Co:O, Mn:O e Fe:O apresentam uma proporção próxima dos valores teóricos esperados tendo em conta as respetivas fórmulas de estrutura MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co(II)}$, Mn(II)) e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$). Tal como esperado, é possível observar um aumento da percentagem atômica superficial de manganês e diminuição da percentagem atômica de cobalto, com o aumento do valor de x na nano-ferrite $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,3; 0,7; 1$). Em todas as amostras também são detetados cloro, carbono e azoto que provêm, respetivamente, dos sais e da base MIPA utilizados na síntese destes nanomateriais, o que sugere que estes não terão sido completamente removidos nas lavagens após a síntese das MNPs, tendo ficado adsorvidos à superfície dos nanomateriais.

Na figura 4.20 são apresentadas as deconvoluções dos espectros de alta resolução dos elementos Fe 2p, Co 2p e Mn 2p para as MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).

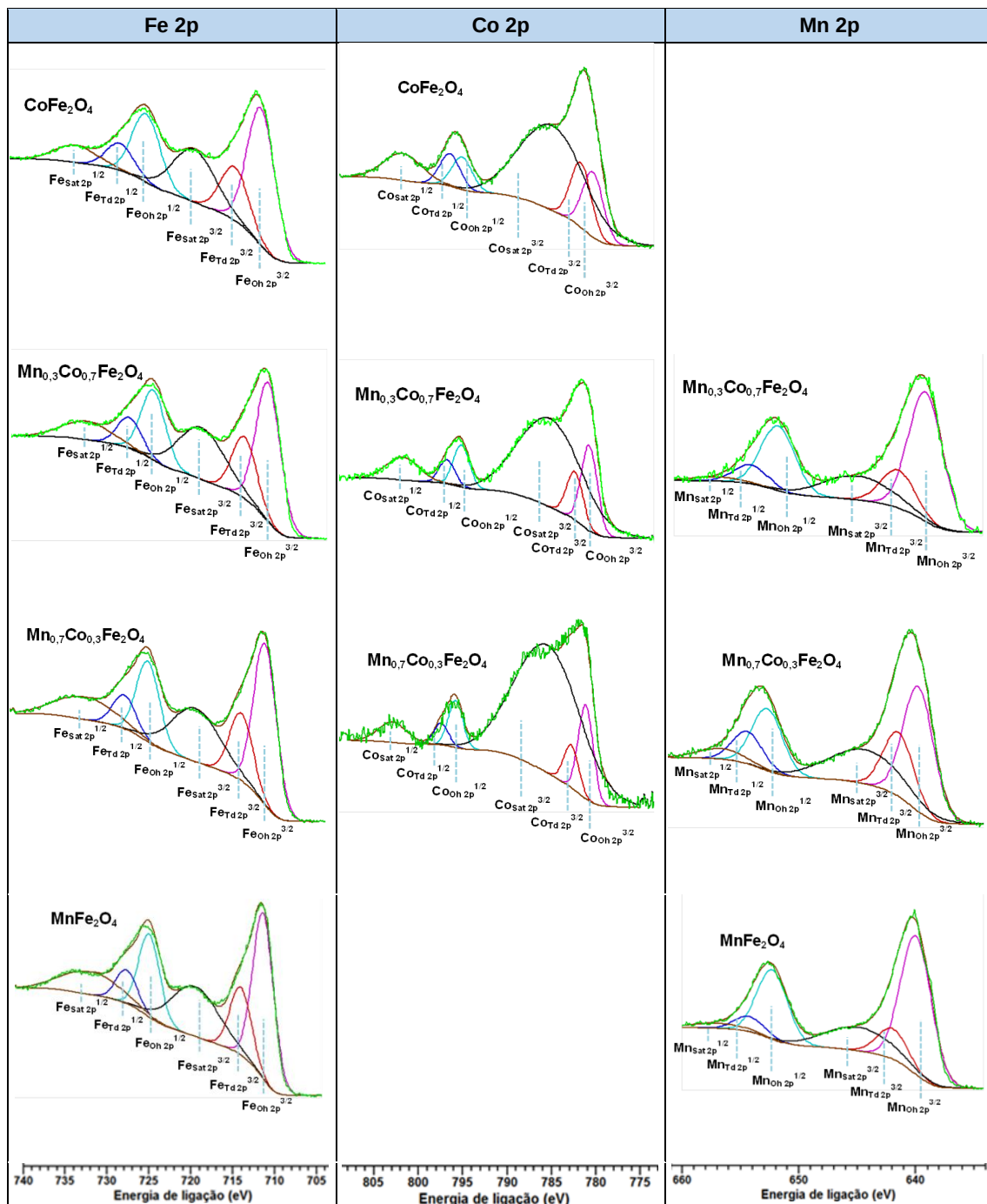


Figura 4.20: Espectros de XPS de alta resolução dos elementos Fe 2p, Co 2p e Mn 2p para as amostras CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$ e respectivas deconvoluções).

Na deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução Fe 2p das MNPs observam-se bandas a 710,5–711,3 eV e 723,9–724,7 eV nas regiões Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, respetivamente, que estão associadas aos catiões Fe(III) existentes nas posições octaédricas; as bandas centradas a 713,2–714,4 eV e 726,6–727,8 eV devem-se à contribuição dos catiões Fe(III) nas posições tetraédricas [8, 130-138]. Também é possível observar bandas a 718,4–719,1 eV e 730,9–732,9 eV nas regiões Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, respetivamente, cujos valores de energia de ligação são característicos das bandas satélites associados a catiões Fe(III) comprovando assim o estado de oxidação do ferro esperado para todas as amostras. Na deconvolução dos espectros de Co 2p [130-132, 135, 139-141] e Mn 2p [133, 134, 136-139, 142] também se conseguem identificar as bandas características das posições Oh e Td e o estado de oxidação esperado para os catiões cobalto e manganês (+2) através das energias de ligação dos picos satélite.

Através da deconvolução dos espectros de alta resolução de Fe 2p, Co 2p e Mn 2p foi possível estimar as percentagens atômicas superficiais de catiões divalentes (M²⁺) e trivalentes (Fe³⁺) localizados nas posições tetraédricas e octaédricas da estrutura de espinela das ferrites preparadas, que se encontram apresentadas na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores das percentagens atômicas superficiais de ferro, cobalto e manganês obtidas através da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução das MNPs de CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ e Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0,3; 0,7)

Material	Percentagem atômica superficial (%)								
	Fe 2p			Co 2p			Mn 2p		
	Oh	Td	Sat	Oh	Td	Sat	Oh	Td	Sat
CoFe ₂ O ₄	11,9	4,7	6,2	2,6	2,5	8,3	—	—	—
	22,8			13,4			—		
Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄	11,2	5,0	7,3	2,3	1,3	7,0	2,2	0,7	0,6
	23,4			10,6			3,5		
Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄	10,5	4,4	7,5	1,0	0,5	4,4	3,4	1,7	1,8
	22,4			5,8			6,9		
MnFe ₂ O ₄	11,7	4,8	8,3	—	—	—	7,1	1,6	2,1
	24,8			—			10,9		

Na figura 4.21 são apresentados os espectros de XPS de alta resolução dos elementos C 1s, N 1s e O 1s para as MNPs de CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ e Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0,3; 0,7), e respetivas deconvoluções.

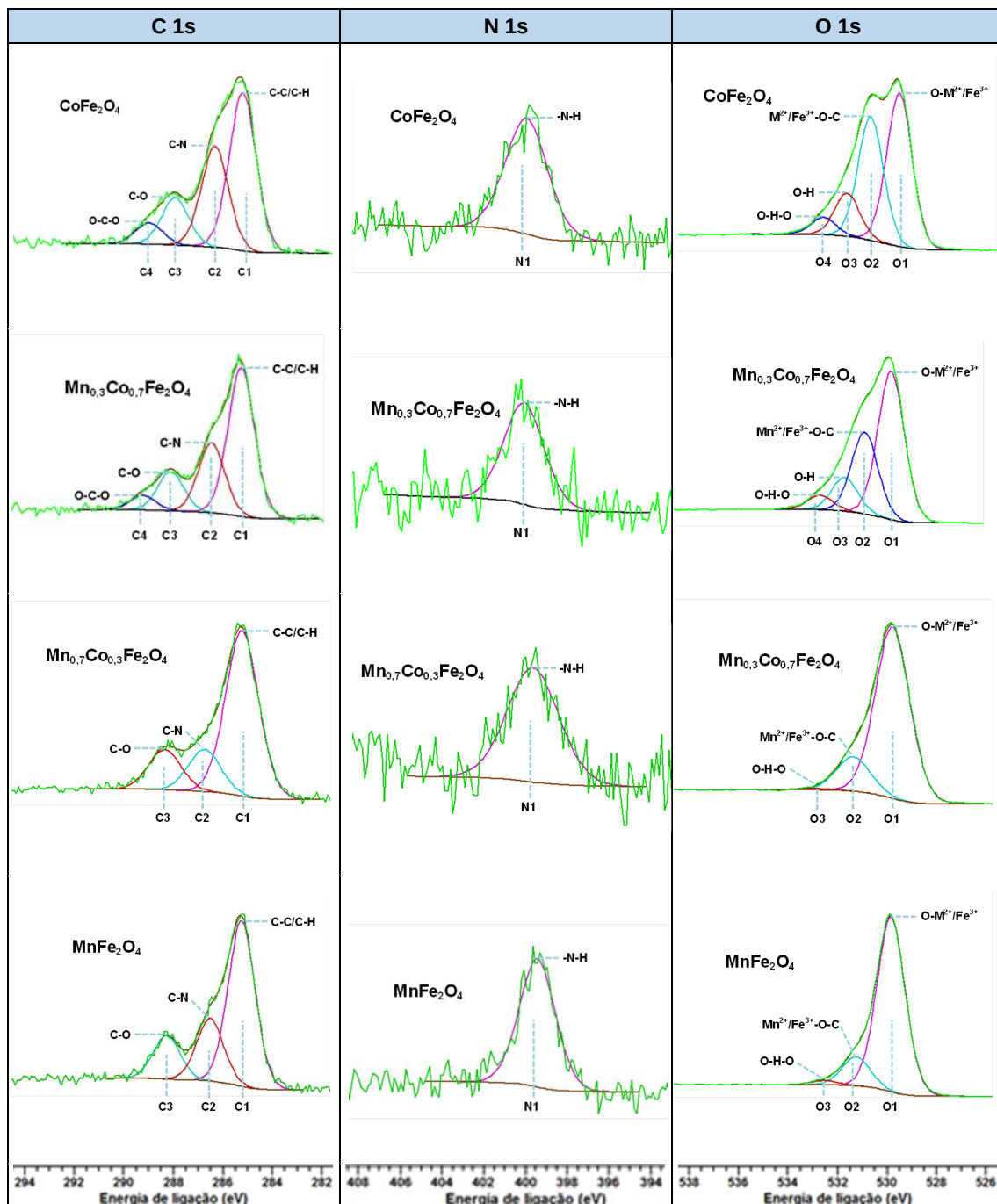


Figura 4.21: Espectros de XPS de alta resolução dos elementos C 1s, N 1s e O 1s para as amostras CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$) e respetivas deconvoluções.

Como referido no capítulo 1, secção 1.2.3, e como já comprovado nos resultados obtidos por Raman, a amostra CoFe_2O_4 apresenta uma estrutura de espinela parcialmente invertida uma vez que apresenta uma percentagem de Co(II) nas posições Oh (2,6 %) um pouco maior do que a percentagem existente nas posições Td (2,5 %); em relação aos catiões Fe(III), 11,9 % situam-se nas posições Oh e 4,7 % nas posições

Td. Contrariamente ao esperado e observado nos resultados obtidos por Raman, a amostra MnFe_2O_4 apresenta maior percentagem de Mn^{2+} nas posições Oh (7,1 %) do que nas posições Td (1,6 %); em relação aos catiões Fe(III), 11,7 % situam-se nas posições Oh e 4,8 % nas posições Td.

No espectro de alta resolução do C 1s das amostras de MNPs são detetadas três bandas atribuídas às ligações C–C/C–H (284,6 eV), C–N (286,0–286,4 eV) e C–O (287,9–288,4 eV) [143] que estão associadas à base MIPA adsorvida na superfície das amostras. No caso das amostras de CoFe_2O_4 e $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ é detetada uma banda de menor intensidade a 289,2–289,4 eV que poderá estar associada à existência de espécies carbonatadas residuais adsorvidas na superfície dos nanomateriais. Na região N 1s, é detetada uma banda com energia de ligação de 399,5–399,8 eV associada aos grupos amina da base adsorvida, estando em concordância com os resultados obtidos por FTIR [144]. Na região O 1s são detetadas bandas com energias de ligação entre 529,9 e 533,2 eV que são atribuídas às ligações O– $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (529,5–529,9 eV) [130, 131, 145], $\text{Fe}^{3+}/\text{M}^{2+}$ –O–C (531,0–531,5 eV) [130-132, 145], O–H (532,0–532,1 eV) [143] e H–O–H (532,9–533,1 eV) [143].

Na tabela 4.6 estão reunidos os valores das energias de ligação e das áreas relativas associadas a cada banda obtidos através da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução de cada região para todas as amostras de MNPs.

Novos nanocatalisadores magnéticos recicláveis para a degradação de poluentes da indústria têxtil

Tabela 4.6: Energias de ligação e áreas associadas a cada banda resultante da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução de cada região para as amostras de MNPs

Material	C 1s		N 1s		O 1s		Cl 2p		Fe 2p		Co 2p		Mn 2p	
	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)
CoFe ₂ O ₄	284,6 (1,6)	9,3	399,5 (1,6)	0,6	529,6 (1,4)	19,6	197,6 (2,1)	0,3	711,3 (3,8)	8,0	780,3 (2,9)	1,7	—	—
	286,0 (1,6)	5,9			531,0 (1,4)	15,8	199,2 (2,1)	0,1	714,4 (3,8)	3,1	781,7 (2,9)	1,7	—	—
	287,9 (1,6)	2,8			532,1 (1,4)	5,5			719,1 (5,8)	4,7	785,2 (9,2)	7,0	—	—
	289,2 (1,6)	1,3			533,2 (1,4)	2,3			724,7 (3,8)	4,0	796,0 (2,9)	0,9	—	—
									727,8 (3,8)	1,6	797,4 (2,9)	0,8	—	—
									732,9 (5,8)	1,5	803,2 (5,4)	1,3	—	—
Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄	284,6 (1,5)	9,5	399,6 (1,9)	0,5	529,9 (1,4)	23,8	198,1 (1,6)	0,2	711,1 (3,3)	7,5	780,3 (2,3)	1,5	641,4 (3,2)	1,5
	286,1 (1,5)	4,5			531,1 (1,4)	13,2	199,7 (1,6)	0,1	713,8 (3,3)	3,3	782,1 (2,3)	0,9	643,5 (3,2)	0,4
	288,1 (1,5)	2,5			532,0 (1,4)	5,5			718,9 (6,4)	5,3	785,2 (9,2)	6,2	646,7 (6,5)	0,6
	289,4 (1,5)	1,0			533,1 (1,4)	1,9			724,5 (3,3)	3,7	796,0 (2,3)	0,8	653,0 (3,2)	0,7
									727,2 (3,3)	1,7	797,8 (2,3)	0,4	655,1 (3,2)	0,2
									732,2 (6,6)	2,0	803,2 (4,7)	0,8	657,8 (4,6)	0,1

^a Os valores entre parênteses correspondem aos valores de FWHM das bandas. ^b Área relativa de cada componente nas diferentes regiões.

Novos nanocatalisadores magnéticos recicláveis para a degradação de poluentes da indústria têxtil

Tabela 4.6 (cont.): Energias de ligação e áreas associadas a cada banda resultante da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução de cada região para as amostras de MNPs

Material	C 1s		N 1s		O 1s		Cl 2p		Fe 2p		Co 2p		Mn 2p	
	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)
Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄	284,6 (1,9)	12,5	399,3 (2,4)	0,5	529,5 (1,9)	37,5	197,8 (1,5)	0,1	710,5 (3,1)	7,0	779,9 (2,1)	0,7	640,5 (2,7)	2,2
	286,4 (1,9)	3,2			531,3 (1,9)	7,6	199,4 (1,5)	0,05	713,2 (3,1)	3,0	781,6 (2,1)	0,3	642,0 (2,7)	1,1
	288,4 (1,9)	3,1			533,1 (1,9)	0,4			718,4 (6,6)	4,9	784,5 (9,3)	4,1	644,6 (6,8)	1,5
									723,9 (3,1)	3,5	795,6 (2,1)	0,3	652,1 (2,7)	1,1
									726,6 (3,1)	1,5	797,3 (2,1)	0,2	653,6 (2,7)	0,6
									731,2 (7,9)	2,6	803,2 (4,1)	0,3	655,6 (4,3)	0,3
MnFe ₂ O ₄	284,6 (1,5)	9,4	399,8 (1,7)	0,9	529,9 (1,5)	39,9	198,0 (1,7)	0,2	710,5 (2,9)	7,8	—	—	640,9 (2,9)	4,8
	286,1 (1,5)	3,6			531,5 (1,5)	6,7	199,6 (1,7)	0,1	713,2 (2,9)	3,2	—	—	642,8 (2,9)	1,0
	288,3 (1,5)	2,5			532,9 (1,5)	0,9			718,5 (6,5)	5,3	—	—	645,6 (6,5)	1,8
									723,9 (2,9)	3,9	—	—	652,5 (2,9)	2,4
									726,6 (2,9)	1,6	—	—	654,4 (2,9)	0,5
									730,9 (8,0)	3,0	—	—	657,0 (5,3)	0,3

^a Os valores entre parênteses correspondem aos valores de FWHM das bandas. ^b Área relativa de cada componente nas diferentes regiões.

As amostras de CNT_N inicial e funcionalizadas com as MNPs também foram caracterizadas por XPS. Os valores das percentagens atômicas superficiais obtidas pela análise de XPS para esses nanomateriais são apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores das percentagens atômicas superficiais obtidas para os nanomateriais de carbono inicial e funcionalizados com as MNPs

Material	Percentagem atômica superficial (%)							
	C 1s	N 1s	O 1s	Cl 1s	Si 2p	Fe 2p	Co 2p	Mn 2p
CNT_N	76,8	11,8	11,1	—	0,3	—	—	—
CNT_N@ CoFe ₂ O ₄	79,7	2,9	11,3	0,3	0,1	3,4	2,4	—
CNT_N@ Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄	79,6	3,1	10,9	0,2	0,2	3,5	1,7	0,8
CNT_N@ Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄	80,1	3,2	10,8	0,2	0,2	3,1	1,1	1,4
CNT_N@ MnFe ₂ O ₄	74,8	4,0	14,2	0,1	0,1	4,1	—	2,8

No material inicial CNT_N é detetada a presença dos elementos carbono, azoto e oxigénio na superfície, tal como era esperado. A presença de azoto comprova a dopagem dos nanotubos de carbono com esse elemento. Também é detetada uma quantidade residual de silício que se deve ao catalisador utilizado na preparação desse material.

Após a incorporação das MNPs nos CNT_N é detetada a presença de ferro, cobalto e manganês na superfície dos nanomateriais híbridos comprovando a funcionalização do CNT_N com as MNPs, em concordância com os resultados obtidos pelas técnicas anteriores (TEM, XRD, FTIR e espectroscopia Raman). Porém e tal como esperado, estão em menor percentagem do que nas MNPs *ex situ*. Nas amostras bifuncionais, as proporções entre Co, Fe e Mn associadas às MNPs incorporadas nos CNT_N, nomeadamente as proporções Fe:M e Mn:(Mn+Co), mantêm-se idênticas às observadas para as MNPs preparadas *ex situ*. Ao comparar os teores de MNPs incorporadas nos CNT_N para as diferentes amostras verifica-se que são praticamente iguais, com a exceção da amostra CNT_N@MnFe₂O₄ que apresenta percentagens atômicas superficiais de Fe e Mn um pouco superiores.

Nas amostras bifuncionais é também possível observar uma diminuição da percentagem atômica superficial de azoto comparativamente à detetada no CNT_N inicial que também comprova a incorporação das MNPs nos CNT_N. A presença de cloro e o pequeno aumento da quantidade superficial de carbono sugerem a existência de MIPA adsorvida e alguns resíduos dos sais usados na funcionalização dos CNT_N.

Na figura 4.22 são apresentados os espectros de XPS de alta resolução dos elementos C 1s, N 1s e O 1s dos nanomateriais de carbono inicial e funcionalizados com MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).

No espectro de XPS de alta resolução C 1s do CNT_N são detetadas sete bandas com energias de ligação entre 283,6 e 289,4 eV atribuídas às ligações C–Si (283,6 eV) [143], C=C (284,6 eV) [7, 146-151], C–C (285,3 eV) [146-148], C–N/C–O (286,0 eV) [7, 147-151], C=N (286,7 eV) [146-148], C–O (287,6 eV) [7, 147, 149-151] e às interações π – π^* (289,4 eV) [7, 149-151]. Na região N 1s são detetadas quatro bandas com energias de ligação entre 398,6 e 404,3 eV atribuídas a N piridínico (398,6 eV) [147, 148, 152], N pirrólico (400,1 eV) [147, 148, 152], N quaternário (401,5 eV) [147, 148, 152] e N-óxido (404,3 eV) [147, 148, 152, 153], comprovando que este nanomaterial apresenta quatro tipos de grupos funcionais contendo azoto e que o tipo de grupos que existe em maior quantidade na superfície dos CNT_N são grupos de azoto quaternários. Na região O 1s, são detetadas três bandas com energias de ligação entre 531,2 e 533,4 eV atribuídas às ligações O=C (531,2 eV) [154], O–C (532,2 eV), [143, 154] e H–O–H (533,4 eV) [143, 154] que se devem à água adsorvida na superfície do nanomaterial de carbono.

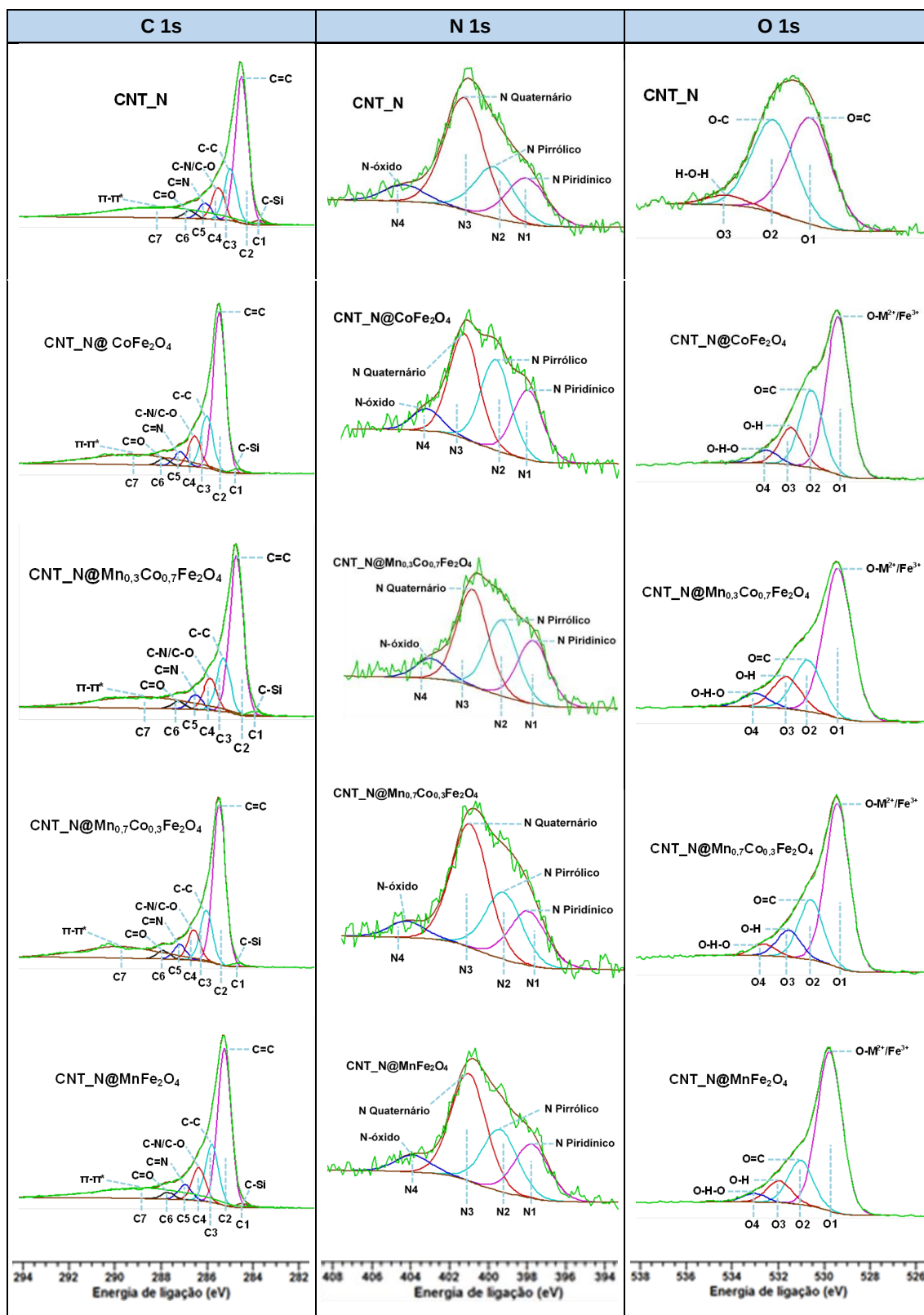


Figura 4.22: Deconvoluções dos picos obtidos nos espectros de XPS de alta resolução dos elementos C 1s, N 1s e O 1s para as amostras dos nanomateriais de carbono funcionalizados com MNPs de CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ e Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0,3; 0,7).

No caso dos nanomateriais bifuncionais, na região do C 1s são detetadas sete bandas em comum em todas as amostras híbridas com energias de ligação entre 283,4 e 288,3 eV atribuídas às ligações C–Si (~283,6 eV) [143], C=C (~284,6 eV) [7, 146-151], C–C (~285,3 eV) [146-148], C–N/C–O (~286,0 eV) [7, 147-151], C=N (~286,7 eV) [146-148], às ligações C=O (~287,6 eV) [7, 147, 149-151] e às interações π – π^* (~291,1 eV), que demonstram que a estrutura do CNT_N é preservada após a incorporação das MNPs [7, 149-151]. Na região N 1s são detetadas quatro bandas com energias de ligação entre 398,3 e 404,3 eV atribuídos a N piridínico (398,6 eV) [147, 148, 152], N pirrólico (400,1 eV) [147, 148, 152], N quaternário (401,5 eV) [147, 148, 152] e N-óxido (404,3 eV) [147, 148, 152, 153], comprovando que se mantém o mesmo tipo de grupos funcionais na superfície dos CNT_N mesmo após a funcionalização com as MNPs. É de realçar uma diminuição da banda associada aos grupos N quaternários após a incorporação das MNPs, indicando que as MNPs encontram-se maioritariamente ligadas aos grupos N quaternários existentes na superfície do CNT_N. Na região O 1s, são detetadas quatro bandas com energias de ligação entre 529,9 e 533,4 eV atribuídos às ligações O–M²⁺/Fe³⁺ (529,9 eV) [130, 131, 145], O=C (531,2 eV) [130-132, 145], O–H (532,2 eV) [143] e H–O–H (533,4 eV) que estão associadas aos componentes que constituem os nanomateriais bifuncionais e à presença de água adsorvida na sua superfície [143].

Na figura 4.23 são apresentados os espectros de XPS de alta resolução dos elementos Fe 2p, Co 2p e Mn 2p dos nanomateriais de carbono funcionalizados com MNPs de CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ e Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0,3; 0,7).

Na deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução de Fe 2p, Co 2p e Mn 2p das MNPs incorporadas no nanomaterial de carbono CNT_N, observam-se bandas com as mesmas energias de ligação das observadas nos espectros das MNPs preparadas *ex situ* (figura 4.20). Tal facto permite comprovar que os catiões metálicos das MNPs incorporadas preservam o seu número de oxidação e a sua estrutura. Contudo, as bandas apresentam menor intensidade uma vez que estas amostras são maioritariamente constituídas pelo nanomaterial de suporte, os CNT_N.

Novos nanocatalisadores magnéticos recicláveis para a degradação de poluentes da indústria têxtil

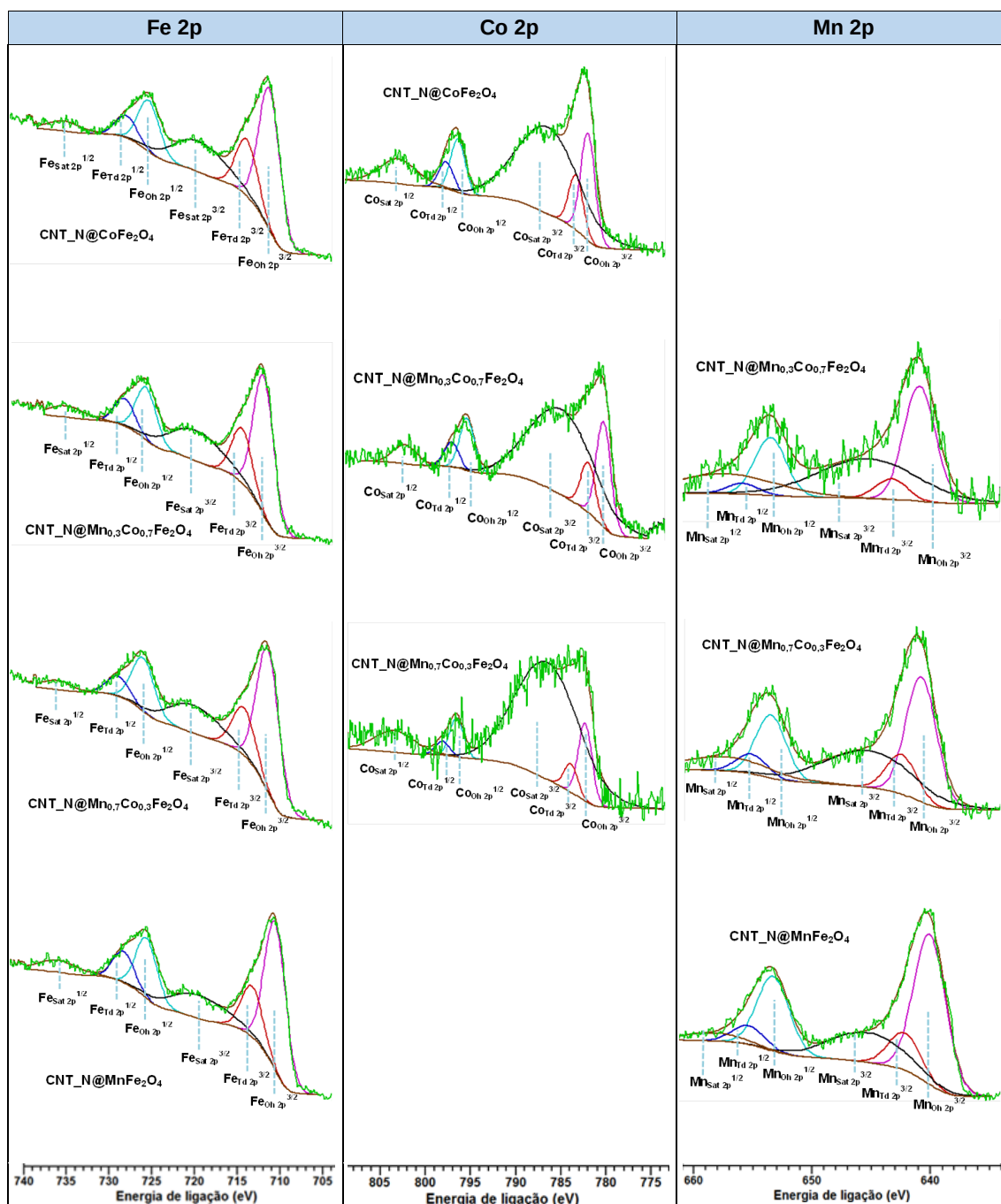


Figura 4.23: Espectros de XPS de alta resolução dos elementos Fe 2p, Co 2p e Mn 2p para os nanomateriais de carbono funcionalizados com MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).

Na tabela 4.8 são apresentados os valores das percentagens atômicas superficiais de ferro, cobalto e manganês obtidas através da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução dos nanomateriais de carbono funcionalizados com as MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).

Tabela 4.8: Valores das percentagens atômicas superficiais de ferro, cobalto e manganês obtidas através da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução dos nanomateriais de carbono funcionalizados com as MNPs de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$)

Material	Percentagem atômica superficial (%)								
	Fe 2p			Co 2p			Mn 2p		
	Oh	Td	Sat	Oh	Td	Sat	Oh	Td	Sat
CNT_N@ CoFe_2O_4	1,8	0,7	0,9	0,6	0,3	1,5	—	—	—
	3,4			2,4			—		
CNT_N@ $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,8	0,8	0,9	0,4	0,2	1,1	0,4	0,1	0,4
	3,5			1,7			0,8		
CNT_N@ $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,8	0,6	0,7	0,2	0,1	0,9	0,7	0,2	0,5
	3,1			1,1			1,4		
CNT_N@ MnFe_2O_4	2,3	0,9	0,9	—	—	—	1,7	0,4	0,6
	4,1			—			2,8		

Através da análise da tabela 4.8 é possível observar que a amostra de CNT_N funcionalizada com MNPs de CoFe_2O_4 apresenta uma estrutura de espinela parcialmente invertida uma vez que apresenta uma percentagem de catiões Co(II) nas posições Oh (0,6%) um pouco maior do que a percentagem existente nas posições Td (0,3%); em relação ao Fe(III) , 1,8% situam-se nas posições Oh e 0,7% nas posições Td. Pelo contrário, a amostra CNT_N@ MnFe_2O_4 apresenta maior percentagem de catiões Mn(II) nas posições Oh (1,7%) do que nas posições Td (0,4%), o que sugere que apresenta uma estrutura de espinela com maior grau de inversão do que a amostra CoFe_2O_4 ; em relação ao Fe^{3+} , 2,3% situam-se nas posições Oh e 0,9% nas posições Td. Estes resultados estão em concordância com os obtidos para as amostras de MNPs preparadas *ex situ* apresentados na tabela 4.5.

Na tabela 4.9 estão resumidos os valores das energias de ligação e das áreas relativas associadas a cada banda obtidas através da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução de cada região para as amostras CNT_N inicial e bifuncionais.

Novos nanocatalisadores magnéticos recicláveis para a degradação de poluentes da indústria têxtil

Tabela 4.9 : Energias de ligação e áreas associadas a cada banda resultante da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução de cada região para as amostras de CNT_N inicial e bifuncionais

Material	C 1s		N 1s		O 1s		Cl 2p		Si 2p		Fe 2p		Co 2p		Mn 2p	
	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)
CNT_N	283,6 (0,9)	1,0	398,6 (2,2)	2,3	531,2 (2,4)	5,7	—	—	103,1 (3,4)	0,2	—	—	—	—	—	—
	284,6 (0,9)	33,2	400,1 (2,2)	2,7	533,0 (2,4)	4,9	—	—	103,7 (3,4)	0,1	—	—	—	—	—	—
	285,3 (0,9)	11,9	401,5 (2,2)	5,8	535,3 (2,4)	0,5	—	—			—	—	—	—	—	—
	286,0 (0,9)	7,3	404,3 (2,2)	0,9			—	—			—	—	—	—	—	—
	286,7 (0,9)	3,6					—	—			—	—	—	—	—	—
	287,6 (0,9)	1,7					—	—			—	—	—	—	—	—
	289,4 (6,7)	18,1					—	—			—	—	—	—	—	—
CNT_N@CoFe ₂ O ₄	283,5 (0,9)	0,3	398,3 (1,6)	0,7	529,9 (1,3)	6,2	198,5 (2,3)	0,1	101,7 (2,8)	0,2	710,6 (2,8)	1,3	780,0 (2,0)	0,4	—	—
	284,6 (0,9)	37,3	399,8 (1,6)	0,9	531,2 (1,3)	3,1	200,1 (2,3)	0,04	102,3 (2,8)	0,1	713,1 (2,8)	0,5	781,4 (2,0)	0,2	—	—
	285,4 (0,9)	12,3	401,2 (1,6)	1,1	532,2 (1,3)	1,5					718,4 (6,8)	0,7	784,9 (8,8)	1,3	—	—
	286,2 (0,9)	7,3	402,9 (1,6)	0,2	533,4 (1,3)	0,5					724,0 (2,8)	0,5	795,7 (2,0)	0,2	—	—
	287,2 (0,9)	3,4									726,5 (2,8)	0,2	797,1 (2,0)	0,1	—	—
	288,2 (0,9)	1,6									733,4 (4,3)	0,1	802,8 (5,3)	0,2	—	—
	290,3 (6,5)	17,6													—	—

^a Os valores entre parênteses correspondem aos valores de FWHM das bandas. ^b Área relativa de cada componente nas diferentes regiões.

Novos nanocatalisadores magnéticos recicláveis para a degradação de poluentes da indústria têxtil

Tabela 4.9 (cont.): Energias de ligação e áreas associadas a cada banda resultante da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução de cada região para as amostras de CNT_N inicial e bifuncionais

Material	C 1s		N 1s		O 1s		Cl 2p		Si 2p		Fe 2p		Co 2p		Mn 2p	
	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)
CNT_N@ Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄	283,6 (0,9)	0,4	398,3 (1,7)	0,8	529,9 (1,3)	6,6	198,9 (3,7)	0,1	101,4 (2,6)	0,2	710,6 (2,7)	1,3	780,0 (2,0)	0,3	641,5 (2,9)	0,2
	284,6 (0,9)	36,3	399,8 (1,7)	0,9	531,1 (1,3)	2,3	200,5 (3,7)	0,1	102,0 (2,6)	0,1	713,1 (2,7)	0,5	781,8 (2,0)	0,1	643,7 (2,9)	0,0
	285,3 (0,9)	12,3	401,2 (1,7)	1,2	531,9 (1,3)	1,4					718,4 (7,1)	0,7	784,8 (8,7)	1,0	645,5 (9,4)	0,3
	286,1 (0,9)	7,3	403,2 (1,7)	0,2	533,2 (1,3)	0,6					724,0 (2,7)	0,5	795,7 (2,0)	0,1	653,1 (2,9)	0,1
	286,9 (0,9)	3,4									726,5 (2,7)	0,3	797,5 (2,0)	0,1	655,3 (2,9)	0,0
	287,9 (0,9)	1,8									733,0 (4,7)	0,2	802,8 (3,2)	0,1	656,6 (9,4)	0,1
	289,9 (6,5)	18,2														
CNT_N@ Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄	283,4 (1,0)	0,2	398,4 (2,1)	0,7	529,9 (1,4)	6,7	198,3 (4,4)	0,1	101,4 (2,7)	0,1	710,6 (2,8)	1,3	780,2 (2,0)	0,1	641,2 (2,8)	0,4
	284,6 (1,0)	37,7	399,6 (2,1)	0,8	531,2 (1,4)	2,5	199,9 (4,4)	0,1	102,0 (2,7)	0,1	713,2 (2,8)	0,4	782,0 (2,0)	0,0	642,7 (2,8)	0,1
	285,4 (1,0)	12,1	401,3 (2,1)	1,5	532,3 (1,4)	0,5					718,5 (6,5)	0,6	784,8 (9,2)	0,8	645,2 (8,3)	0,4
	286,3 (1,0)	7,2	404,3 (2,1)	0,2	533,5 (1,4)	1,1					724,0 (2,8)	0,5	795,9 (2,0)	0,1	652,8 (2,8)	0,2
	287,2 (1,0)	3,6									726,7 (2,8)	0,2	797,7 (2,0)	0,0	654,3 (2,8)	0,1
	288,3 (1,0)	2,1									733,3 (3,6)	0,1	803,5 (5,9)	0,1	656,3 (8,3)	0,2
	291,1 (5,9)	17,1														

^a Os valores entre parênteses correspondem aos valores de FWHM das bandas. ^b Área relativa de cada componente nas diferentes regiões.

Novos nanocatalisadores magnéticos recicláveis para a degradação de
poluentes da indústria têxtil

Tabela 4.9 (cont.): Energias de ligação e áreas associadas a cada banda resultante da deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução de cada região para as amostras de CNT_N inicial e bifuncionais

Material	C 1s		N 1s		O 1s		Cl 2p		Si 2p		Fe 2p		Co 2p		Mn 2p	
	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)	BE ^a (eV)	Área ^b (%)
CNT_N@MnFe ₂ O ₄	283,6 (6,5)	0,3	398,3 (1,9)	0,9	530,0 (1,3)	9,7	198,2 (1,3)	0,1	101,7 (1,6)	0,1	710,6 (2,6)	1,6	—	—	641,1 (2,8)	1,1
	284,6 (0,9)	39,9	399,7 (1,9)	1,0	531,3 (1,3)	2,7	199,8 (1,3)	0,04	102,3 (1,6)	0,04	713,0 (2,6)	0,6	—	—	643,0 (2,8)	0,3
	285,3 (0,9)	14,9	401,2 (1,9)	1,8	532,3 (1,3)	1,3					718,6 (6,9)	0,7	—	—	645,8 (6,7)	0,5
	286,1 (0,9)	8,5	403,8 (1,9)	0,3	533,4 (1,3)	0,5					724,0 (2,6)	0,7	—	—	652,7 (2,8)	0,6
	286,9 (0,9)	3,9									726,4 (2,6)	0,3	—	—	654,6 (2,8)	0,1
	287,9 (0,9)	1,8									733,1 (4,9)	0,2	—	—	657,2 (5,1)	0,1
	289,4 (6,5)	5,5											—	—		

^a Os valores entre parêntesis correspondem aos valores de FWHM das bandas. ^b Área relativa de cada componente nas diferentes regiões.

4.2.5 Ponto de carga zero

A caracterização da carga superficial de um material é fundamental para se compreender a sua atividade e seletividade, uma vez que fornece informação relativamente aos grupos funcionais presentes na superfície do nanomaterial [155].

A medição do valor de pH no ponto de carga zero, pH_{pzc} , é uma das ferramentas mais usadas para a caracterização química da superfície dos nanomateriais, e é um fator importante para a aplicação em adsorção, uma vez que representa o valor de pH no qual a carga elétrica na superfície do nanomaterial é nula.

No caso das nano-ferrites, o valor de pH_{pzc} para a amostra MnFe_2O_4 foi de 5,84 enquanto para as amostras CoFe_2O_4 , $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi de 6,27, 6,25 e 6,39, respetivamente. O facto de a amostra MnFe_2O_4 apresentar um valor de pH_{pzc} mais baixo do que as restantes amostras pode estar relacionado com o seu diâmetro mais elevado, estrutura, tipo de catiões metálicos divalentes e/ou diferente grau de adsorção de base na sua superfície.

No caso dos nanomateriais CNT_N inicial e funcionalizado com as MNPs verifica-se que a amostra CNT_N inicial apresenta menor valor de pH_{pzc} do que após a funcionalização com as ferrites simples de CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 e com as ferrites mistas de $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3, 0,7$). Os valores de pH_{pzc} obtidos para as diferentes amostras foram de ~5,00 para a amostra CNT_N, 5,61 para a amostra CNT_N@ CoFe_2O_4 , 5,71 para a amostra CNT_N@ $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 5,60 para a amostra CNT_N@ $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e 5,73 para a amostra CNT_N@ MnFe_2O_4 . Os nanomateriais bifuncionais apresentam assim valores de pH_{pzc} intermédios entre o valor do CNT_N inicial e os das MNPs preparadas *ex situ*, embora estando mais próximos do valor do nanomaterial de suporte, tal como esperado. As diferenças nos valores de pH_{pzc} poderão estar relacionados com diferenças nas respetivas áreas superficiais e distribuição de MNPs na superfície dos CNT_N, e poderão influenciar a afinidade entre as moléculas de corante e a superfície do nanomaterial.

4.3 Propriedades magnéticas

Para a quantificação das propriedades magnéticas dos nanomateriais recorreu-se à técnica de magnetometria SQUID. Foi realizado um estudo da magnetização (M) das amostras em função do campo magnético aplicado (H) a 300 K e a 5 K e em função da temperatura (estudos de *Zero-Field-Cooled/Field-Cooled* (ZFC/FC)), de modo a caracterizar as propriedades magnéticas das ferrites simples e mistas preparadas

individualmente e dos CNT_N iniciais e bifuncionais e estudar a influência da funcionalização dos CNT_N com as diferentes ferrites contendo diferentes tipos/proporções de cátions metálicos divalentes (Co(II), Mn(II)). Esta técnica permitiu também estimar o teor de MNPs incorporadas na superfície dos CNT_N.

Na figura 4.24 apresentam-se as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura de 300 K para as ferrites simples de CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 e ferrites mistas de $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$).

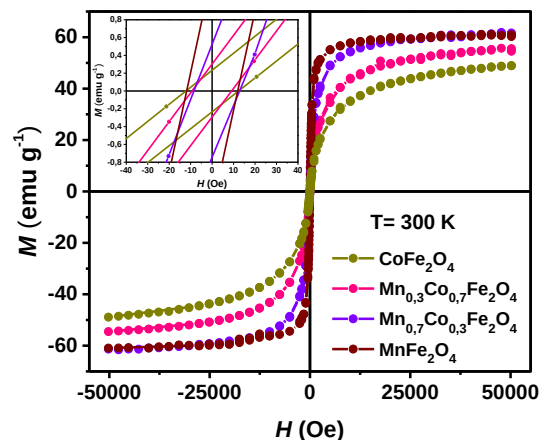


Figura 4.24: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 300 K das ferrites simples de CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 e ferrites mistas de $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$); canto superior esquerdo: ampliação do gráfico $M(H)$ na zona de interseção com o eixo das abcissas.

Na tabela 4.10 estão reunidos os valores da magnetização de saturação a 300 K ($M_S^{300\text{ K}}$) e do campo coercivo (H_C) para as amostras de MNPs, extraídos das curvas de $M(H)$ correspondentes.

Tabela 4.10: Valores da magnetização de saturação a 300 K e do campo coercivo das ferrites de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$)

Nanomaterial	$M_S^{300\text{ K}}$ (emu g ⁻¹)	$H_C^{300\text{ K}}$ (Oe)
CoFe_2O_4	48,9	12,3
$\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	54,5	9,2
$\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	61,5	10,6
MnFe_2O_4	60,9	11,9

Os valores de H_C permitem obter informação sobre o estado magnético do nanomaterial (ferromagnético ou superparamagnético) a uma dada temperatura. Através da análise da figura 4.24 e da tabela 4.10 é possível inferir que todas as amostras apresentam um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente, uma vez que os valores de H_C são inferiores a 20 Oe a essa temperatura. Os valores de M_S a 300 K aumentam na ordem $\text{CoFe}_2\text{O}_4 < \text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4 < \text{MnFe}_2\text{O}_4 \leq \text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Nesse sentido, a amostra CoFe_2O_4 é a que apresenta menor valor de M_S a 300 K enquanto as nano-ferrites $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e MnFe_2O_4 que contêm maior teor de Mn(II) apresentam os maiores valores. Pode-se assim concluir que os catiões de manganês(II) existentes na nano-ferrite têm uma maior contribuição para o momento magnético da célula unitária, levando a um aumento do valor de M_S das amostras com maior percentagem de manganês incorporada. Comparando os resultados obtidos com os apresentados na literatura conclui-se que os valores de M_S seguem a mesma tendência [95].

Na figura 4.25 apresentam-se as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado às temperaturas de 300 K e a 5 K para as amostras de CNT_N inicial e após funcionalização com as MNPs.

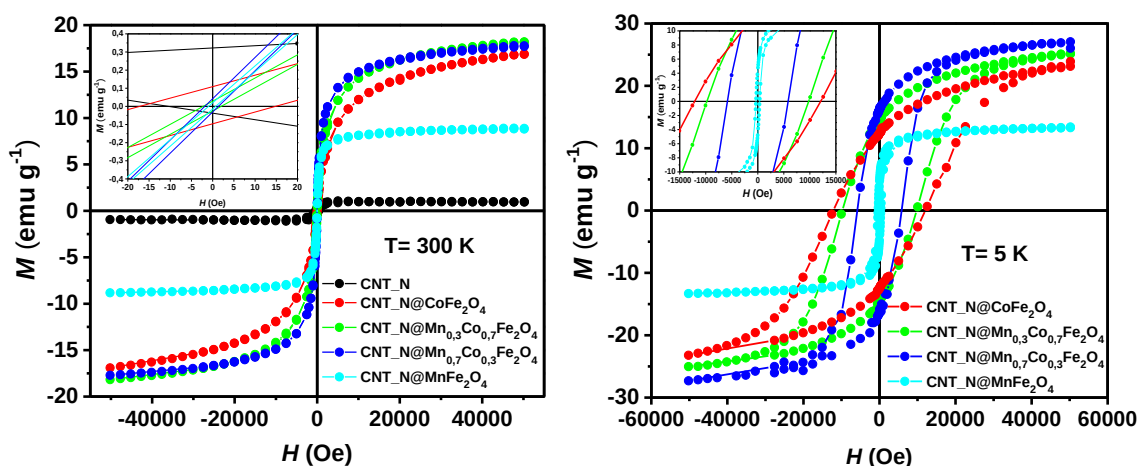


Figura 4.25: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 300 K (à esquerda) e a 5 K (à direita) dos CNT_N iniciais e funcionalizados com as nano-ferrites; canto superior esquerdo: ampliação do gráfico $M(H)$ na zona de interseção com o eixo das abcissas.

Na tabela 4.11 estão sumarizados os valores de M_S e H_C a 300 K e a 5 K obtidos para essa série de amostras, extraídos das curvas de $M(H)$ correspondentes.

Tabela 4.11: Valores da magnetização de saturação e do campo coercivo a 300 K e 5 K dos CNT_N iniciais funcionalizados com as ferrites de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$)

Nanomaterial	$M_S^{300\text{ K}}$ (emu g ⁻¹)	$H_C^{300\text{ K}}$ (Oe)	$M_S^{5\text{ K}}$ (emu g ⁻¹)	$H_C^{5\text{ K}}$ (Oe)
CNT_N	1,0	289,6	1,7	2903,0
CNT_N@CoFe ₂ O ₄	16,9	16,0	23,2	12102,1
CNT_N@Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄	18,2	2,1	25,1	9776,4
CNT_N@Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄	17,7	1,6	27,2	5832,5
CNT_N@MnFe ₂ O ₄	8,9	0,8	13,4	352,5

Pela análise da figura 4.25 e da tabela 4.11 é possível concluir que, à temperatura ambiente e a 5 K, todas as amostras apresentam uma curva $M(H)$ com a forma sigmóidal. A amostra de CNT_N inicial, a 300 K e a 5 K apresenta uma pequena componente magnética de 1,0 emu g⁻¹ e 1,7 emu g⁻¹, respetivamente, devido ao catalisador utilizado na sua síntese (catalisador de ferro e sílica). Tal como esperado, todos os nanomateriais bifuncionais apresentam valores de M_S superiores aos da amostra inicial quer a 300 K quer a 5 K. Os CNT_N funcionalizados com as ferrites mistas $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e com a ferrite simples CoFe_2O_4 apresentam os maiores valores de M_S , o que permitirá uma resposta magnética mais rápida no que diz respeito à sua aplicação em catálise. A amostra de CNT_N funcionalizada com a ferrite simples de manganês(II), CNT_N@MnFe₂O₄, apresenta os menores valores de M_S o que pode dever-se ao menor teor de MNPs incorporadas sugerido pela técnica de XRD. Também se pode observar que a ambas as temperaturas os valores de M_S das amostras CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ ($x = 0,3; 0,7$) são próximos uns dos outros.

Ao comparar os valores de M_S a 5 K com os valores obtidos a 300 K, verifica-se que são superiores a 5 K devido à inexistência de uma contribuição térmica que perturbe o alinhamento dos momentos magnéticos segundo a direção do vetor do campo magnético aplicado.

Relativamente aos valores de H_C , no caso da amostra CNT_N esta apresenta um valor de H_C bastante elevado e superior a 20 Oe à temperatura ambiente e, por essa razão, apresenta propriedades ferromagnéticas, devido ao catalisador utilizado na sua

preparação. À temperatura de 300 K todas as amostras de CNT_N funcionalizadas com MNPs apresentam propriedades superparamagnéticas, uma vez que o valor de H_C é inferior a 20 Oe. Esta propriedade constitui uma vantagem para aplicação dos nanomateriais bifuncionais em catálise uma vez que estes nanomateriais não apresentam “memória” magnética, ou seja, todas as amostras funcionalizadas podem ser facilmente removidas do meio reacional e também facilmente re-dispersas no meio para um novo ciclo catalítico. Por outro lado, à temperatura de 5 K todas as amostras apresentam um campo coercivo elevado, o que indica que todos os nanomateriais apresentam propriedades ferromagnéticas a essa temperatura. Ao comparar os valores de H_C a 5 K e a 300 K, observa-se que o aumento tão acentuado dos valores de H_C a 5 K se deve ao facto de não existir contribuição térmica suficiente para desbloquear os momentos magnéticos.

Após a caracterização magnética das amostras de CNT_N funcionalizadas com MNPs a 300 K e a 5 K, apresentando respetivamente um comportamento superparamagnético e ferromagnético, conclui-se então que, entre 5 e 300 K, existe uma temperatura à qual a energia térmica se sobrepõe à barreira energética que separa os vários momentos magnéticos entre as MNPs, desbloqueando-as, denominada de temperatura de bloqueio (T_B) [37]. A temperatura que determina a transição de um estado ferromagnético para um estado superparamagnético pode ser determinada através do estudo da magnetização em função da temperatura (estudo de ZFC/FC). Na figura 4.26 são apresentadas as curvas de ZFC/FC das amostras CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄. Para a determinação dos valores de T_B das diferentes amostras, representou-se a derivada da curva resultante da diferença entre as curvas de ZFC e FC em função da temperatura (figura 4.26, canto superior direito). Os valores de T_B correspondem aos máximos dessa representação gráfica.

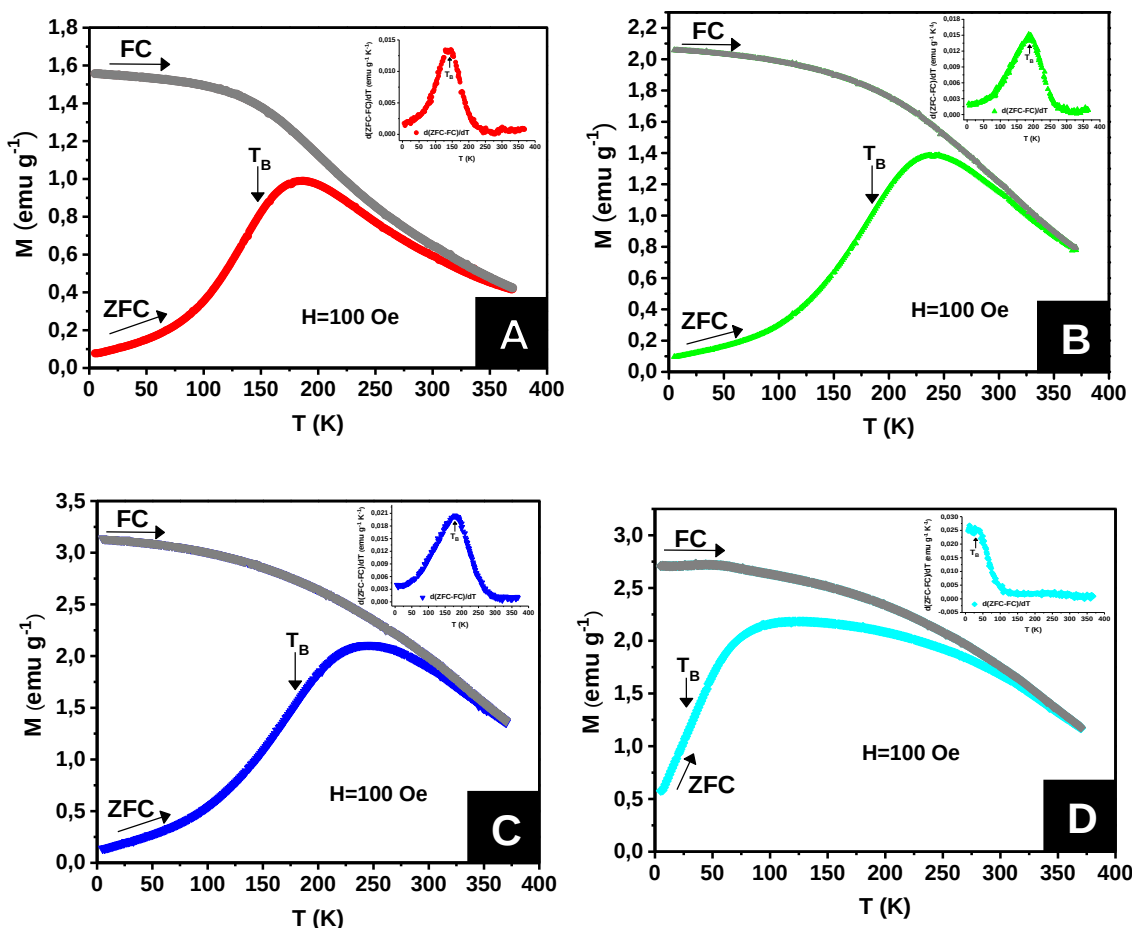


Figura 4.26: Curvas de FC e ZFC em função da temperatura e curvas da derivada de FC-ZFC em função da temperatura (canto superior direito) para as amostras de A) CNT_N@CoFe₂O₄, B) CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, C) CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e D) CNT_N@MnFe₂O₄.

Analisando os valores de T_B obtidos, que se encontram apresentados na tabela 4.12, observa-se que a amostra CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄ apresenta maior temperatura de bloqueio ($T_B = 185,5$ K), seguida da amostra CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ ($T_B = 179,5$ K) e posteriormente da amostra CNT_N@CoFe₂O₄ ($T_B = 145,9$ K). No caso da amostra CNT_N@MnFe₂O₄ o valor de T_B é bastante inferior ao dos restantes nanomateriais bifuncionais; no entanto, a sua determinação é restringida pelo baixo teor de MNPs incorporadas no CNT_N e/ou existência de interações dipolares.

Relativamente aos nanomateriais bifuncionais contendo cobalto(II), estes apresentam valores de T_B comparáveis, embora ligeiramente menor para a amostra CNT_N@CoFe₂O₄, pelo que nesta amostra as interações dipolares entre as MNPs imobilizadas nos CNT_N deixam de prevalecer a temperaturas mais baixas. As

diferenças encontradas poderão estar relacionadas com diferenças no tamanho e/ou no teor de MNPs incorporadas.

Tabela 4.12: Valores das temperaturas de bloqueio, teores de MNPs e CNT_N nas amostras CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ e diâmetros médios obtidos por TEM e XRD

Nanomaterial	T_B (K)	% MNP	% CNT_N	D_{TEM} (nm)	D_{XRD} (nm)
CNT_N@CoFe ₂ O ₄	145,9	44,7	55,3	6,2	4,3
CNT_N@Mn _{0,3} Co _{0,7} Fe ₂ O ₄	185,5	49,1	50,9	6,0	5,3
CNT_N@Mn _{0,7} Co _{0,3} Fe ₂ O ₄	179,5	43,3	56,7	6,5	6,3
CNT_N@MnFe ₂ O ₄	27,0	21,2	78,8	6,4	7,1

Por último, determinou-se o teor de MNPs acopladas aos CNT_N (x) através da seguinte expressão matemática:

$$M_{S(Hibrido)}^{5K} = (1 - x) M_{S(CNT_N)}^{5K} + x M_{S(MNP)}^{5K} \quad (4.1)$$

usando os valores de $M_{S(MNP)}^{5K}$ das MNPs não imobilizadas da referência [95], e os valores de $M_{S(Hibrido)}^{5K}$ e de $M_{S(CNT_N)}^{5K}$ dos nanomateriais estudados, apresentados na tabela 4.12.

O teor de MNPs incorporadas nos CNT_N aumenta na seguinte ordem: CNT_N@MnFe₂O₄ (21,2 %) < CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ (43,3 %) < CNT_N@CoFe₂O₄ (44,7 %) < CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄ (49,1 %). Assim, a amostra de CNT_N funcionalizada com MNPs de MnFe₂O₄ é a que contém menor teor de MNPs incorporadas, em concordância com os resultados de XRD, o que justifica os menores valores de M_S obtidos a 300 K e a 5 K. As amostras CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄ e CNT_N@Mn_{0,7}Co_{0,3}Fe₂O₄ apresentam teores comparáveis embora a percentagem de MNPs incorporadas seja ligeiramente maior para a amostra CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄.

Capítulo 5

Aplicação dos nanocatalisadores na adsorção e degradação de um corante têxtil

5. Aplicação dos nanocatalisadores na adsorção e degradação de um corante têxtil

Os nanomateriais de carbono funcionalizados com nanopartículas magnéticas – nanocatalisadores bifuncionais – são promissores para aplicação na remoção de poluentes orgânicos presentes em águas residuais, tais como corantes presentes em efluentes da indústria têxtil, pois possuem a dupla função de adsorverem os compostos orgânicos e de os degradarem através da reação de Fenton. Adicionalmente, estes nanomateriais também possuem a vantagem de poderem ser facilmente removidos do meio reacional por separação magnética através da aplicação de um campo magnético externo. Neste capítulo apresentam-se os resultados referentes à aplicação dos nanomateriais bifuncionais CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@MnFe₂O₄ e do CNT_N inicial e sua discussão: como adsorventes de um corante proveniente da indústria têxtil, e como nanocatalisadores na sua degradação. Estes nanomateriais híbridos foram selecionados para estes estudos porque contém nano-ferrites incorporadas com um único tipo de catião divalente (Co(II) ou Mn(II)) e são dois nanomateriais representativos do maior e menor teor de MNPs incorporadas nos CNT_N, respetivamente; também se selecionou o nanomaterial de carbono inicial CNT_N de modo a estudar a influência do suporte e as alterações que a funcionalização dos CNT_N provocam quando os aplicamos em reações de adsorção e degradação de corantes têxteis.

O corante têxtil utilizado para realizar os estudos de adsorção e de degradação é o alaranjado de metilo (AM), cuja fórmula de estrutura está representada na figura 5.1.

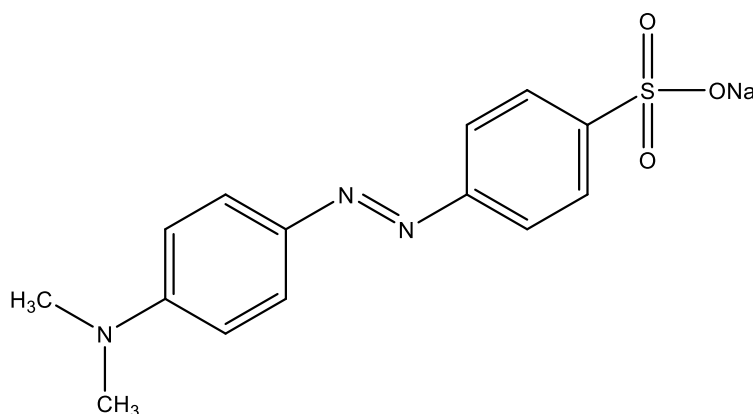


Figura 5.1: Fórmula de estrutura do corante têxtil alaranjado de metilo.

Os estudos de adsorção e degradação do corante AM foram monitorizados por espectroscopia de UV-Vis. Na figura 5.2 está representado o espectro eletrónico de uma solução aquosa do corante AM com uma concentração 10 mg dm⁻³.

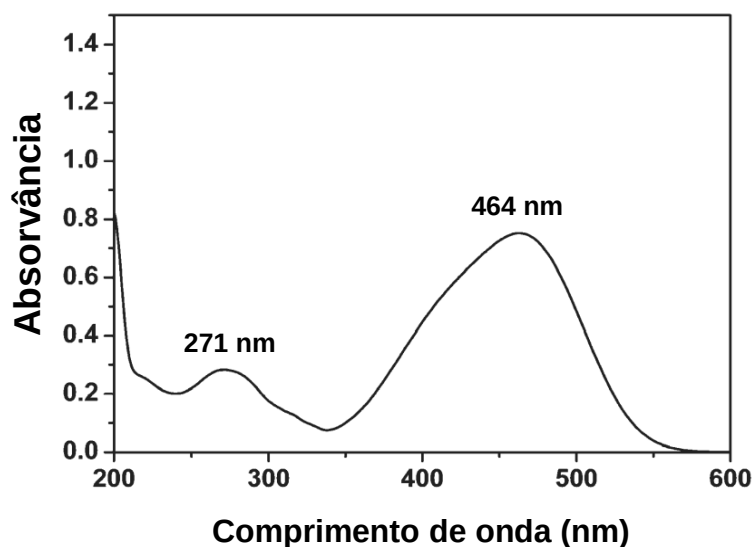


Figura 5.2: Espectro eletrônico de uma solução de AM com uma concentração de 10 mg dm⁻³.

No espectro eletrônico do AM identificam-se duas bandas a $\lambda = 271$ e $\lambda = 464$ nm. A banda a $\lambda = 464$ nm está associada às transições eletrônicas do grupo azo ($-N=N-$) e foi a banda selecionada para monitorizar os estudos de adsorção e degradação do AM pelos nanomateriais CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ [156].

5.1 Estudos de adsorção do alaranjado de metilo

A adsorção é um dos métodos mais comuns e eficazes para a recuperação de poluentes em águas residuais e consiste na interação química ou física, de espécies químicas numa superfície sólida. Realizaram-se estudos de adsorção de modo a comparar a eficiência dos nanomateriais de carbono inicial e funcionalizados com as ferrites de cobalto(II) e de manganês(II) como adsorventes do AM (capacidade de adsorção) e obter informações sobre o mecanismo da reação de adsorção [157-159].

5.1.1 Estudo da cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é realizado com a finalidade de determinar a velocidade de adsorção do adsorvato nos adsorventes, ou seja, descreve a velocidade a que o AM é removido de uma solução aquosa pelos nanomateriais preparados.

Na figura 5.3 são apresentados os resultados obtidos nos estudos cinéticos da adsorção do AM pelo nanomaterial de carbono inicial e pelos CNT_N funcionalizados

com CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 , em 9,0 e 30,0 cm^3 de uma solução aquosa do corante de concentração igual a 180 mg dm^{-3} , a $\text{pH} = 5,2$ e à temperatura de 25°C .

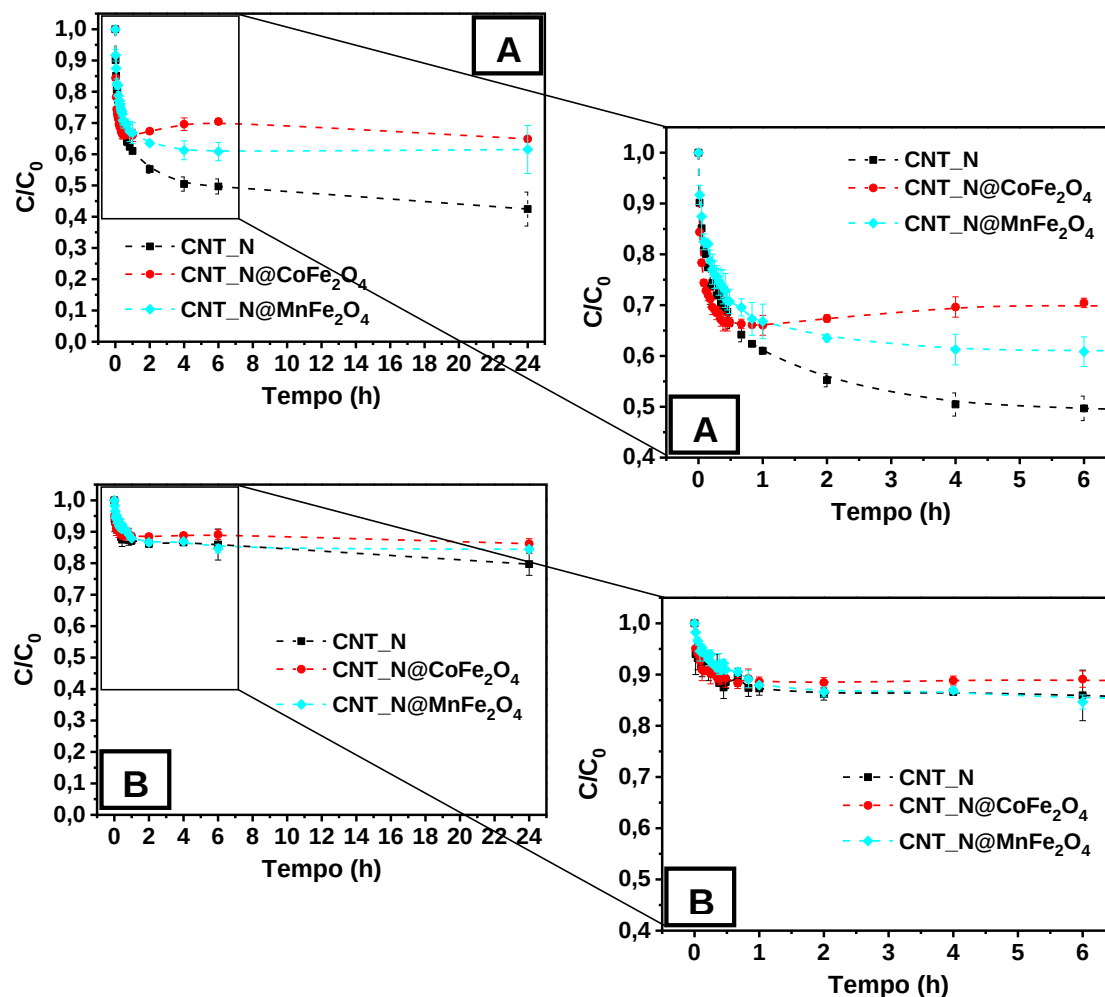


Figura 5.3: Estudos cinéticos da adsorção do AM pelos diferentes nanomateriais (6,0 mg), em (A) 9,0 cm^3 e (B) 30,0 cm^3 de uma solução aquosa de 180 mg dm^{-3} , a $\text{pH} = 5,2$ e à temperatura de 25°C , e respetiva ampliação para as primeiras horas de adsorção (à direita). As barras de erro são apresentadas para cada valor

Ao analisar a figura 5.3 conclui-se que, para ambas as condições estudadas, a adsorção de AM por todos os nanomateriais é mais rápida na primeira hora de adsorção e posteriormente torna-se mais lenta. Todas as amostras em ambas as condições experimentais atingem praticamente o equilíbrio às seis horas de reação. Em geral, todos os nanomateriais apresentam perfis cinéticos comparáveis. Contudo, os dois nanomateriais bifuncionais $\text{CNT_N@CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CNT_N@MnFe}_2\text{O}_4$ apresentam valores de C/C_0 muito próximos até ao final da primeira hora de adsorção e, posteriormente após 24 horas de adsorção; estes valores são superiores aos valores obtidos para a

amostra de CNT_N inicial, uma vez que o CNT_N inicial tem maior área superficial livre para adsorver o AM e, por isso demora mais tempo a atingir a capacidade máxima de adsorção. Assim sendo, a amostra de CNT_N foi a que adsorveu maior quantidade de corante mas apresenta uma velocidade de adsorção mais lenta, seguido da amostra CNT_N@MnFe₂O₄ e, por fim, da amostra CNT_N@CoFe₂O₄, muito provavelmente porque a amostra CNT_N@CoFe₂O₄ é a que contém maior quantidade de MNPs incorporadas na superfície dos CNT_N e, por isso, a superfície do nanomaterial de carbono não estará tão disponível para adsorver o corante AM.

Estes resultados foram ajustados segundo os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem [36, 160-163] usando a equação:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (5.1)$$

e de pseudo-segunda ordem [36, 161, 162, 164] usando a equação (5.2):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (5.2)$$

para obter informação sobre o mecanismo da reação de adsorção e avaliar a eficiência do processo. Efetuaram-se ajustes lineares aos resultados experimentais para todos os estudos segundo os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Para todas as amostras, os melhores resultados foram obtidos para o ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, obtendo-se coeficientes de correlação linear $R^2 \approx 0,982-1,000$. Pelo contrário, o melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem conseguiu apresentar um coeficiente de correlação linear de apenas 0,901. Na figura 5.4 são apresentadas as representações gráficas dos resultados experimentais para os estudos de adsorção realizados a 9,0 cm³ (figuras 5.4 A1 e A2) e a 30,0 cm³ (figuras 5.4 B1, B2) segundo os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

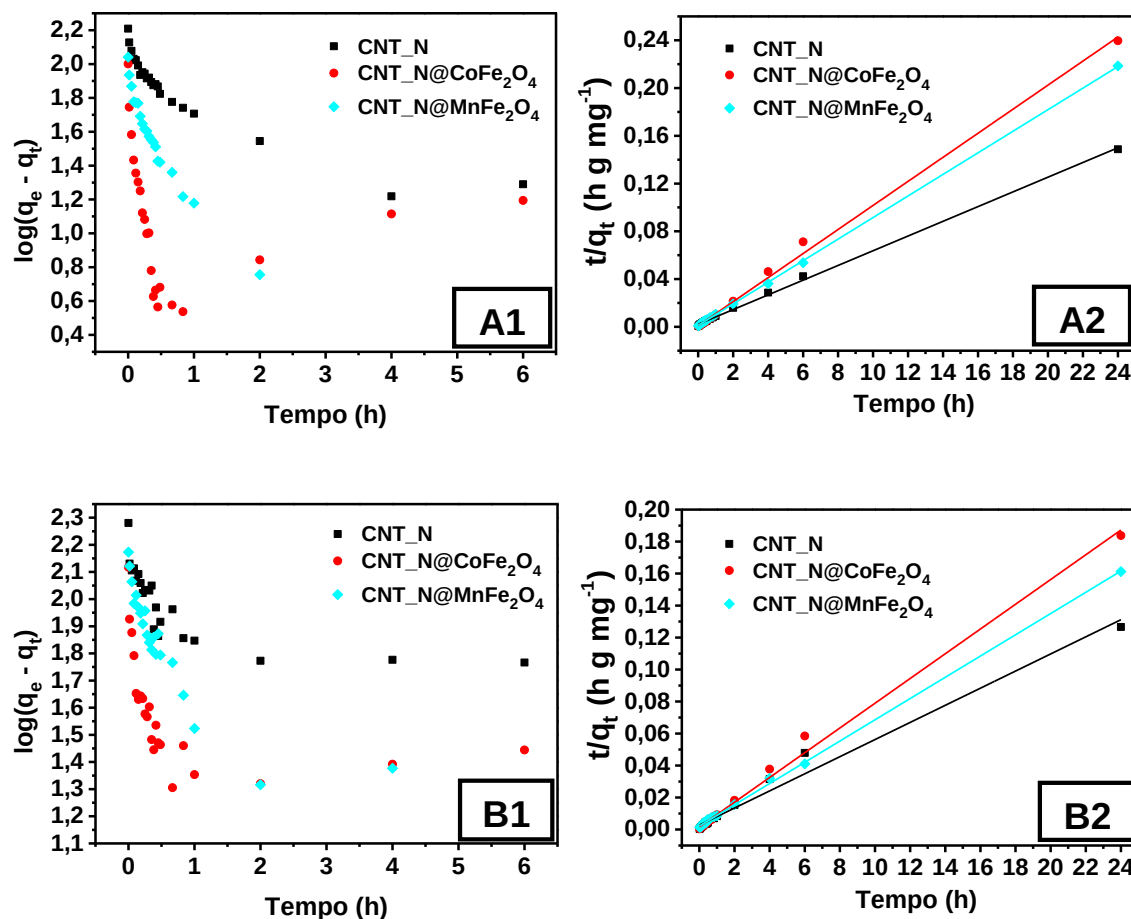


Figura 5.4: Representação gráfica dos resultados experimentais para os estudos de adsorção a (A1, A2) 9,0 cm³ e a (B1, B2) 30,0 cm³ segundo os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem e ajuste linear ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Na tabela 5.1 são apresentados os parâmetros cinéticos obtidos através do ajuste linear do modelo de pseudo-segunda ordem aos resultados representados na figura 5.4. Pela análise simultânea da figura 5.4 e da tabela 5.1 pode assim concluir-se que os resultados experimentais seguem uma cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem pois o modelo de pseudo-segunda ordem é o que apresenta melhor ajuste ao processo de adsorção do AM aos nanomateriais de carbono inicial CNT_N e funcionalizados com CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄.

Tabela 5.1: Parâmetros das cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem do AM para os nanomateriais CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄^a

		Pseudo-segunda ordem				
Nanomaterial		$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2	E_{rel} (%)
CNT_N	9,0 cm ³	162,35	162,34	0,018	0,999	0,01
	30,0 cm ³	192,12	186,92	0,011	0,982	2,78
CNT_N@ CoFe ₂ O ₄	9,0 cm ³	100,18	99,30	0,108	0,997	0,88
	30,0 cm ³	131,51	129,37	0,037	0,995	1,66
CNT_N@ MnFe ₂ O ₄	9,0 cm ³	109,82	110,74	0,066	1,000	0,84
	30,0 cm ³	149,04	150,60	0,020	0,999	1,04

^a $q_{e,calc}$ e $q_{e,exp}$ são respetivamente, a quantidade de AM adsorvido por unidade de massa de adsorvente obtida pelo ajuste linear e experimentalmente, k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, R^2 é o coeficiente de correlação linear e E_{rel} é o erro relativo entre $q_{e,exp}$ e $q_{e,calc}$.

Pela análise da tabela 5.1 observa-se que os valores de $q_{e,exp}$ e $q_{e,calc}$ são concordantes entre cada nanomaterial. Os valores de q_e mais elevados foram obtidos para os estudos de adsorção realizados quer a 9,0 cm³ quer a 30,0 cm³ com o nanomaterial inicial CNT_N, comprovando que este foi o nanomaterial que apresentou maior capacidade de adsorção (a 9,0 cm³: $q_{e,exp} = 162,35$ mg g⁻¹, $q_{e,calc} = 162,34$ mg g⁻¹; maior erro relativo: 0,01%; a 30,0 cm³: $q_{e,exp} = 192,12$ mg g⁻¹, $q_{e,calc} = 186,92$ mg g⁻¹; maior erro relativo: 2,78%). Estes resultados podem dever-se ao facto de o nanomaterial inicial CNT_N apresentar uma maior área superficial disponível para adsorver o AM, uma vez que não contém MNPs na sua superfície. Quando se compara os resultados de q_e obtidos nos estudos realizados com 9,0 e 30,0 cm³ de solução, para todos os nanomateriais observa-se que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento do volume da reação; já os valores de k_2 diminuem com o aumento do volume da reação. Resumidamente, a capacidade de adsorção dos nanomateriais estudados em 9,0 cm³ e em 30,0 cm³ de solução aumenta na seguinte ordem: CNT_N@CoFe₂O₄ < CNT_N@MnFe₂O₄ < CNT_N. Em relação aos valores de k_2 dos nanomateriais estudados em 9,0 cm³ e em 30,0 cm³ de solução, estes aumentam na seguinte ordem: CNT_N < CNT_N@MnFe₂O₄ < CNT_N@CoFe₂O₄.

5.1.2 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção representam as relações de equilíbrio entre a concentração do corante em fase aquosa e a concentração de corante adsorvida pelo nanomaterial preparado; ou seja, expressam a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e) em função da concentração de corante em equilíbrio (C_e), quando realizado a temperatura constante. Estes estudos de adsorção no equilíbrio fornecem informações fundamentais e necessárias para a avaliação da capacidade de um adsorvente.

Na figura 5.5 estão reunidos os resultados dos estudos de adsorção do AM nos nanomateriais de carbono CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, em 9,0 e 30,0 cm³ de soluções aquosas de AM com concentrações iguais a 5, 10, 15, 25, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 300 mg dm⁻³, a pH = 5,2 e à temperatura de 25 °C. As isotérmicas de adsorção são assim apresentadas através da representação gráfica de q_e em função de C_e , para cada solução de AM preparada.

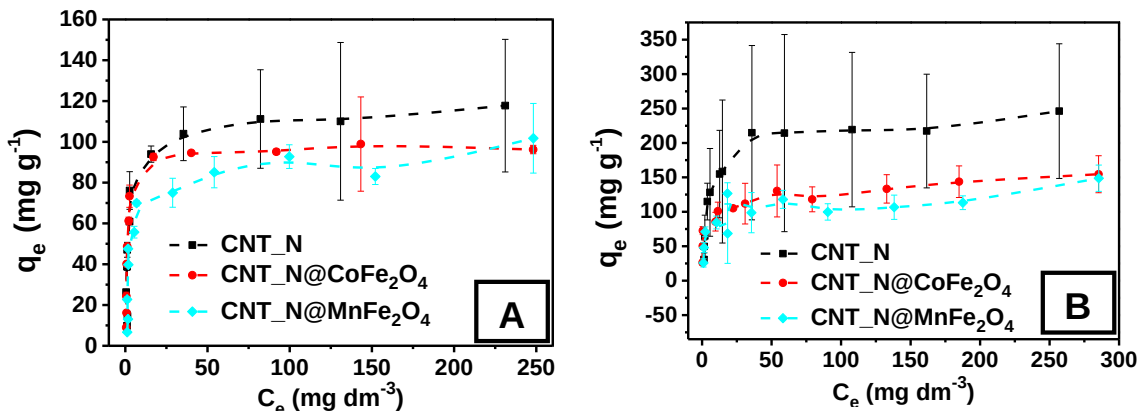


Figura 5.5: Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do AM nos diferentes nanomateriais (6,0 mg), a pH = 5,2 e à temperatura de 25 °C em (A) 9,0 cm³ e (B) 30,0 cm³ de soluções aquosas de AM com concentrações entre os 5-300 mg dm⁻³. As barras de erro são apresentadas para cada valor experimental.

Ao analisar a figura 5.5 conclui-se que, para o estudo realizado a 9,0 cm³, no intervalo de concentrações de corante no equilíbrio entre 0 e 15 mg dm⁻³, todos os nanomateriais apresentam capacidades de adsorção semelhantes; posteriormente, para valores de C_e mais elevados, a amostra CNT_N apresenta maior capacidade de adsorção e a cerca de 75 mg dm⁻³ atinge o máximo de capacidade de adsorção, seguida das amostras CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ que apresentam valores de q_e

comparáveis e atingem o máximo de capacidade de adsorção a concentrações de equilíbrio a cerca de 40 mg dm^{-3} e de 100 mg dm^{-3} , respetivamente. Esta tendência está de acordo com as capacidades de adsorção do AM dos diferentes nanomateriais obtidas nos estudos de cinética. Em relação ao estudo realizado a $30,0 \text{ cm}^3$, no intervalo de concentrações de corante no equilíbrio entre 0 e 5 mg dm^{-3} , todos os nanomateriais apresentam capacidades de adsorção semelhantes; posteriormente, a amostra CNT_N apresenta maior capacidade de adsorção e a cerca de 30 mg dm^{-3} atinge o máximo de capacidade de adsorção, seguida das amostras CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ que apresentam valores de q_e comparáveis e atingem os valores máximos a concentrações de equilíbrio de cerca de 50 mg dm^{-3} . Comparando os três nanomateriais, observa-se que a amostra CNT_N apresenta o dobro da capacidade de adsorção das amostras CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ no intervalo de concentrações de equilíbrio de 30 a 260 mg dm^{-3} . Ao analisar os resultados apresentados nas figuras 5.5A e 5.5B, conclui-se que os nanomateriais nos estudos realizados a $9,0 \text{ cm}^3$ apresentam diferentes capacidades de adsorção do que a $30,0 \text{ cm}^3$, provavelmente devido à heterogeneidade do material.

Estes resultados foram ajustados linearmente segundo as equações de Langmuir [36, 157, 158, 161, 162, 165, 166] usando a equação (5.3):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (5.3)$$

e de Freundlich [158, 159, 161, 162, 165, 166] usando a equação (5.4):

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e) \quad (5.4)$$

de modo a obter informação sobre o tipo de isotérmica de equilíbrio de adsorção seguido.

Para todos os estudos, foram efetuados ajustes lineares dos resultados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich. Obtiveram-se melhores ajustes para o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,958\text{--}0,999$), enquanto que o melhor ajuste ao modelo de Freundlich conseguiu apresentar um coeficiente de correlação linear de apenas 0,812. Na figura 5.6 são apresentadas as representações gráficas das isotérmicas de equilíbrio de adsorção realizados a $9,0 \text{ cm}^3$ (figuras 5.6A1 e A2) e a $30,0 \text{ cm}^3$ (figuras 5.6B1 e B2) segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich.

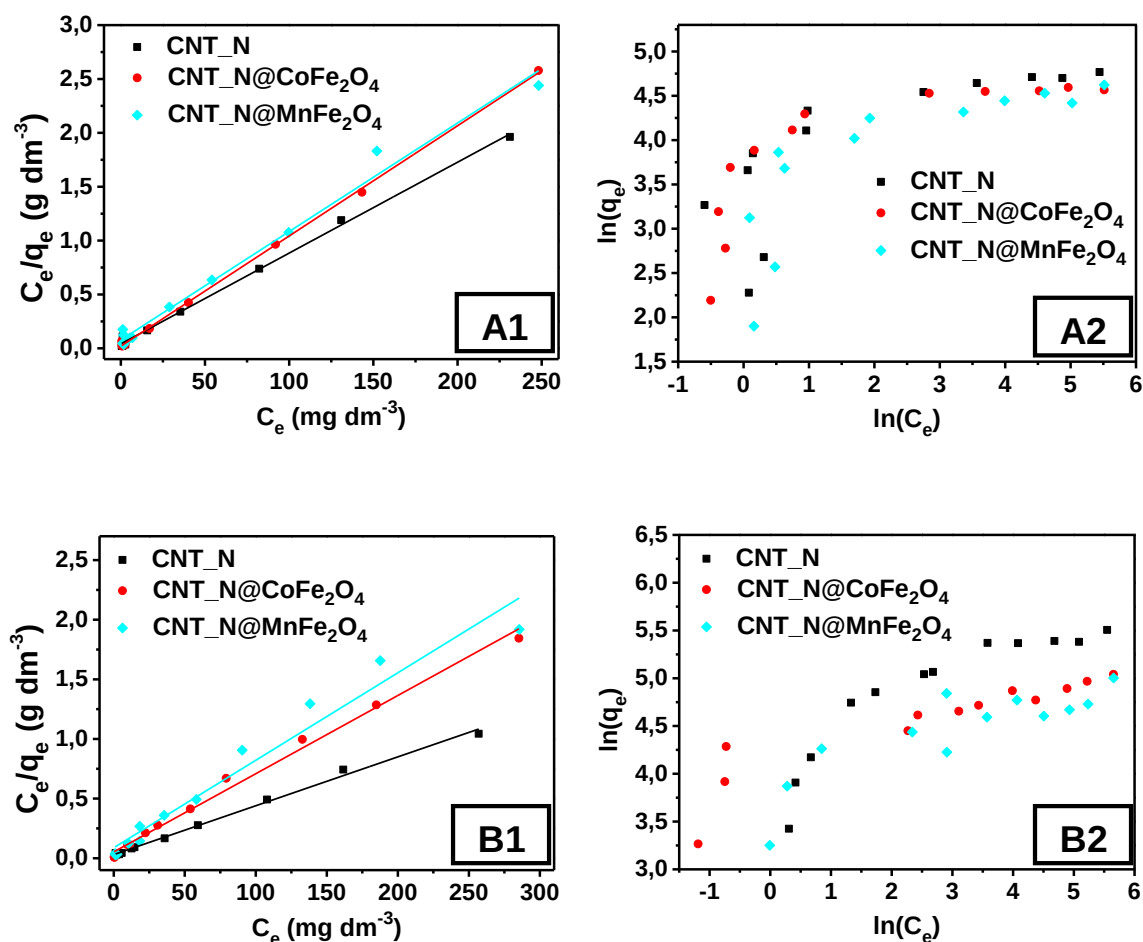


Figura 5.6: Representação gráfica das isotérmicas de adsorção de AM no equilíbrio para os estudos realizados a (A) 9,0 cm³ e a (B) 30,0 cm³, segundo o modelo de (A1, B1) Langmuir e de (A2, B2) Freundlich.

Na tabela 5.2 estão apresentados os parâmetros resultantes do ajuste do modelo de Langmuir aos resultados representados na figura 5.6.

Tabela 5.2: Parâmetros do ajuste do modelo de Langmuir às isotérmicas de equilíbrio de adsorção do AM para os nanomateriais CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄^a

		Modelo de Langmuir		
Nanomaterial		q _m (mg g ⁻¹)	K _L (dm ³ mg ⁻¹)	R ²
CNT_N	9,0 cm ³	118,58	0,207	0,997
	30,0 cm ³	243,90	0,137	0,995
CNT_N@CoFe ₂ O ₄	9,0 cm ³	97,76	0,509	0,999
	30,0 cm ³	152,44	0,125	0,992
CNT_N@MnFe ₂ O ₄	9,0 cm ³	99,29	0,131	0,986
	30,0 cm ³	136,24	0,084	0,958

^a q_m é a capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente, K_L é a constante de Langmuir, e R² é o coeficiente de correlação linear.

Pela análise da tabela 5.2 observa-se que os maiores valor de q_m foram sempre obtidos para os estudos realizados, quer a 9,0 cm³ quer a 30,0 cm³, com o nanomaterial inicial CNT_N, indicando que este apresentou maior capacidade de adsorção em monocamada por massa de adsorvente. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos anteriormente nos estudos cinéticos de adsorção. Uma vez que este nanomaterial não contém MNPs na sua superfície, dispõe de maior área superficial livre disponível para que ocorra adsorção do AM. Por outro lado os nanomateriais CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ apresentam valores bastante próximos.

Os valores da constante de Langmuir K_L, que estão relacionados com a energia livre do processo de adsorção ($K_L \propto e^{-\Delta H/RT}$) do AM, indicam a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Os estudos realizados seguem um pressuposto de que a adsorção do AM ocorre em locais específicos do nanomaterial e, uma vez que a molécula de corante ocupa esse local, mais nenhuma adsorção ocorrerá naquele local. Os maiores valores de K_L e de constante de correlação foram obtidos para o estudo realizado com o nanomaterial CNT_N@CoFe₂O₄, indicando que existe uma grande afinidade entre o AM e a superfície desse nanomaterial, que poderá eventualmente estar relacionado com a existência de MNPs incorporadas na superfície dos nanotubos de carbono uma vez que esta amostra é a que apresenta maior teor de MNPs incorporadas. Também sugere que a presença das MNPs na superfície dos CNT_N aumenta a afinidade entre o nanomaterial híbrido e o AM. Nos estudos realizados a 9,0 cm³ o valor de K_L dos

nanomateriais diminui na ordem $\text{CNT_N@CoFe}_2\text{O}_4 > \text{CNT_N} > \text{CNT_N@MnFe}_2\text{O}_4$ e nos estudos realizados a $30,0 \text{ cm}^3$ diminui na ordem $\text{CNT_N} \geq \text{CNT_N@CoFe}_2\text{O}_4 > \text{CNT_N@MnFe}_2\text{O}_4$. Embora o aumento de afinidade adsorvato-adsorvente dos três nanomateriais varie ligeiramente para os dois estudos, verifica-se que existem dois efeitos que influenciam a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente: por um lado a área superficial do nanomaterial que será superior no caso do CNT_N e, por outro a interação preferencial do corante com as nanopartículas de ferrite de cobalto(II) incorporadas no CNT_N@CoFe₂O₄.

Após os estudos das isotérmicas de equilíbrio de adsorção, os nanomateriais foram caracterizados por FTIR. Na figura 5.7 encontra-se o espectro de FTIR do corante AM.

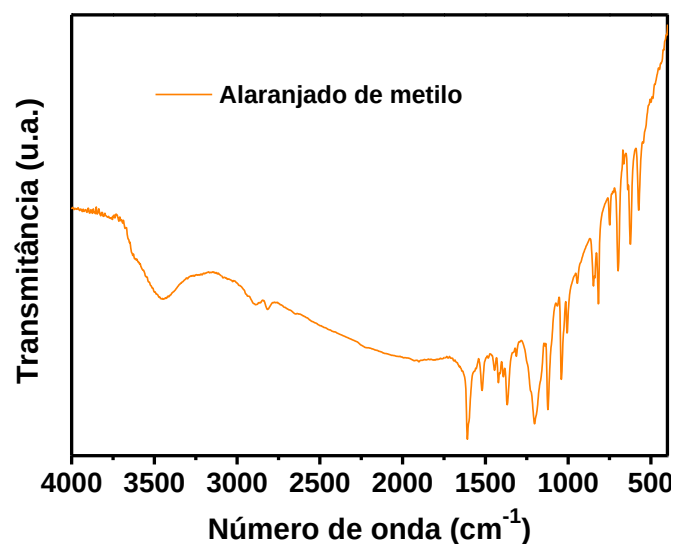


Figura 5.7: Espectro de FTIR do corante AM.

No espectro de FTIR correspondente ao AM podem identificar-se as bandas correspondentes aos modos de vibração do corante: a 571, 629, 694 e 841 cm^{-1} devidas às vibrações de deformação angular fora do plano das ligações C–H dos anéis benzénicos, a 1009 cm^{-1} associada às vibrações de deformação angular dentro do plano das ligações C–H dos anéis benzénicos [167], a 1120 cm^{-1} devida às vibrações de estiramento da ligação –S=O [38, 162], a 1160 cm^{-1} (inflexão) devida às vibrações de estiramento da ligação –CH₃ [162], a 1200 cm^{-1} associada às vibrações de estiramento da ligação –SO₃ [167], a 1314 e 1366 cm^{-1} devidas às vibrações de estiramento da ligação C–N [38, 162, 168], a 1423 e 1590 cm^{-1} associadas às vibrações de estiramento

da ligação N=N [162, 168], entre 1520–1608 cm^{-1} correspondentes às vibrações de estiramento do anel aromático que confirmam a natureza aromática do corante [38, 168], entre 2700–3000 cm^{-1} devidas às vibrações de estiramento da ligação C-H e a 3216 cm^{-1} devida à vibração de estiramento da ligação N–H das amins primárias [38].

Nas figura 5.8 e 5.9 apresentam-se os espectros de FTIR das amostras CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, antes e após os estudos de equilíbrio de adsorção dos ensaios usando 9,0 e 30 cm^3 de AM, respetivamente, com concentrações de 15, 75 e 300 mg dm^{-3} .

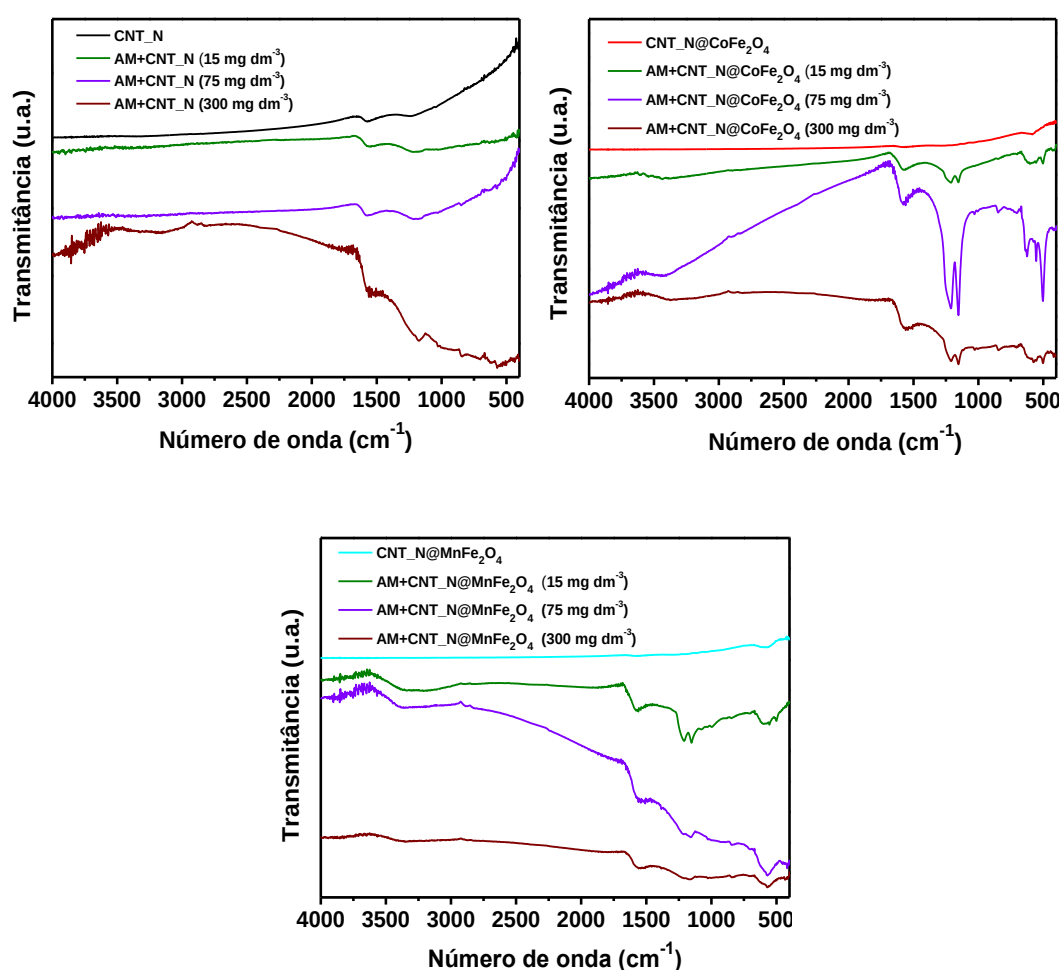


Figura 5.8: Espectros de FTIR dos nanomateriais CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, antes e após os estudos de equilíbrio de adsorção dos ensaios usando 9,0 cm^3 de AM com diferentes concentrações, a pH = 5,2 e à temperatura de 25 °C.

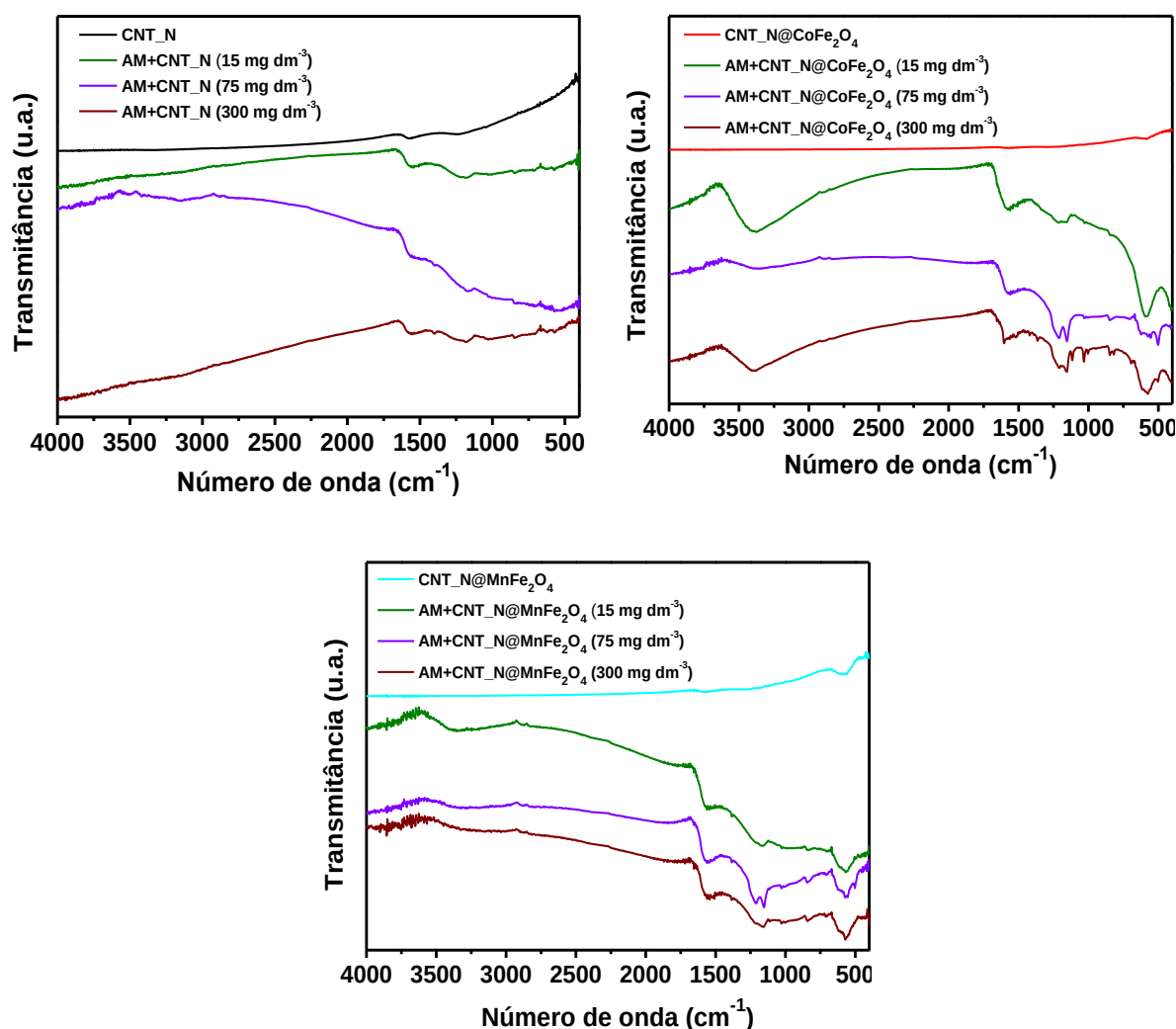


Figura 5.9: Espectros de FTIR dos nanomateriais CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, antes e após os estudos de equilíbrio de adsorção dos ensaios usando 30,0 cm³ de AM com diferentes concentrações, a pH = 5,2 e à temperatura de 25 °C.

Nos espectros de FTIR dos nanomateriais após os testes de equilíbrio apresentados nas figuras 5.8 e 5.9 é possível detetar a presença das bandas características do corante a números de onda inferiores a 1600 cm⁻¹ e no intervalo de números de onda de aproximadamente 2800 a 3600 cm⁻¹ que não são detetadas nos espectros de FTIR dos nanomateriais antes dos testes de equilíbrio. Assim, verifica-se que o corante ficou adsorvido à superfície dos nanomateriais. Em particular, em todos os espectros conseguem-se identificar as bandas correspondentes às vibrações de estiramento das ligações N–H das aminas primárias do AM a ~3200 cm⁻¹, às vibrações de estiramento da ligação C–H a 2700-3000 cm⁻¹ [38] e às vibrações de estiramento das

ligações S=O dos grupos sulfónicos do AM a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$. Desta forma, pode-se concluir que os nanomateriais são eficazes como adsorventes do AM. Os espectros de FTIR dos nanomateriais após os estudos efetuados usando concentrações de AM de 75 e 300 mg dm^{-3} para ambos os volumes estudados apresentam bandas com intensidades muito próximas. Em geral, os espectros de FTIR correspondentes à concentração de AM de 75 mg dm^{-3} são os que apresentam bandas com maior intensidade, estando de acordo com o facto de na figura 5.5 a partir de $C_e = 75\text{ mg dm}^{-3}$ já ser atingido o equilíbrio de adsorção do corante.

Resumidamente, dos diferentes estudos de adsorção realizados, pode-se concluir que os nanomateriais apresentam maior capacidade de adsorção do corante AM nos estudos realizados num meio reacional com volume superior ($30,0\text{ cm}^3$) do que a $9,0\text{ cm}^3$, que aumenta pela seguinte ordem: $\text{CNT_N@CoFe}_2\text{O}_4 < \text{CNT_N@MnFe}_2\text{O}_4 < \text{CNT_N}$. Os nanocatalisadores bifuncionais $\text{CNT_N@CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CNT_N@MnFe}_2\text{O}_4$ apresentam a vantagem de poderem ser removidos do meio reacional por aplicação de um campo magnético.

5.2 Estudos de remoção do alaranjado de metilo

Após os estudos da cinética e das isotérmicas de equilíbrio de adsorção, foram realizados testes catalíticos de degradação do AM, em meio aquoso, à temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, a $\text{pH} = 5,2$ e na presença de peróxido de hidrogénio, usando como nanocatalisadores os nanomateriais CNT_N , $\text{CNT_N@CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CNT_N@MnFe}_2\text{O}_4$. O peróxido de hidrogénio tem um papel importante no processo de Fenton pois este na presença de iões M^{2+} e/ou Fe^{3+} forma radicais hidroxilo, os quais têm o poder de mineralizar compostos orgânicos [54].

Para a realização dos estudos de remoção à temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ utilizaram-se 15 cm^3 de uma solução aquosa de AM com concentração inicial igual a 150 mg dm^{-3} . Estas condições foram definidas por serem valores intermédios das condições adotadas para os estudos de adsorção do AM. Utilizaram-se $10,0\text{ cm}^3$ de uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio com concentração de $2,0\text{ mol dm}^{-3}$ definidos após a realização de estudos de degradação preliminares e de modo a que não existisse excesso de H_2O_2 na reação.

Inicialmente realizou-se um teste nas condições referidas anteriormente mas sem a presença de nanocatalisador como teste de referência (corante na presença de H_2O_2). Verificou-se que o corante AM não é degradado pelo H_2O_2 nas condições usadas

e após 24 horas, o meio reacional apresentou praticamente a mesma quantidade de corante existente no início da reação (redução < 5%).

Posteriormente foram realizados os estudos com os nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄. Na figura 5.10 estão representados os espectros de UV-Vis em função do tempo de alíquotas retiradas do meio reacional no início da reação, de dois em dois minutos até aos 29 minutos, após 40 minutos, 50 minutos e às 1, 2, 4, 6 e 24 horas de reação que mostram a evolução do perfil de degradação do AM usado como nanocatalisadores as amostras CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄.

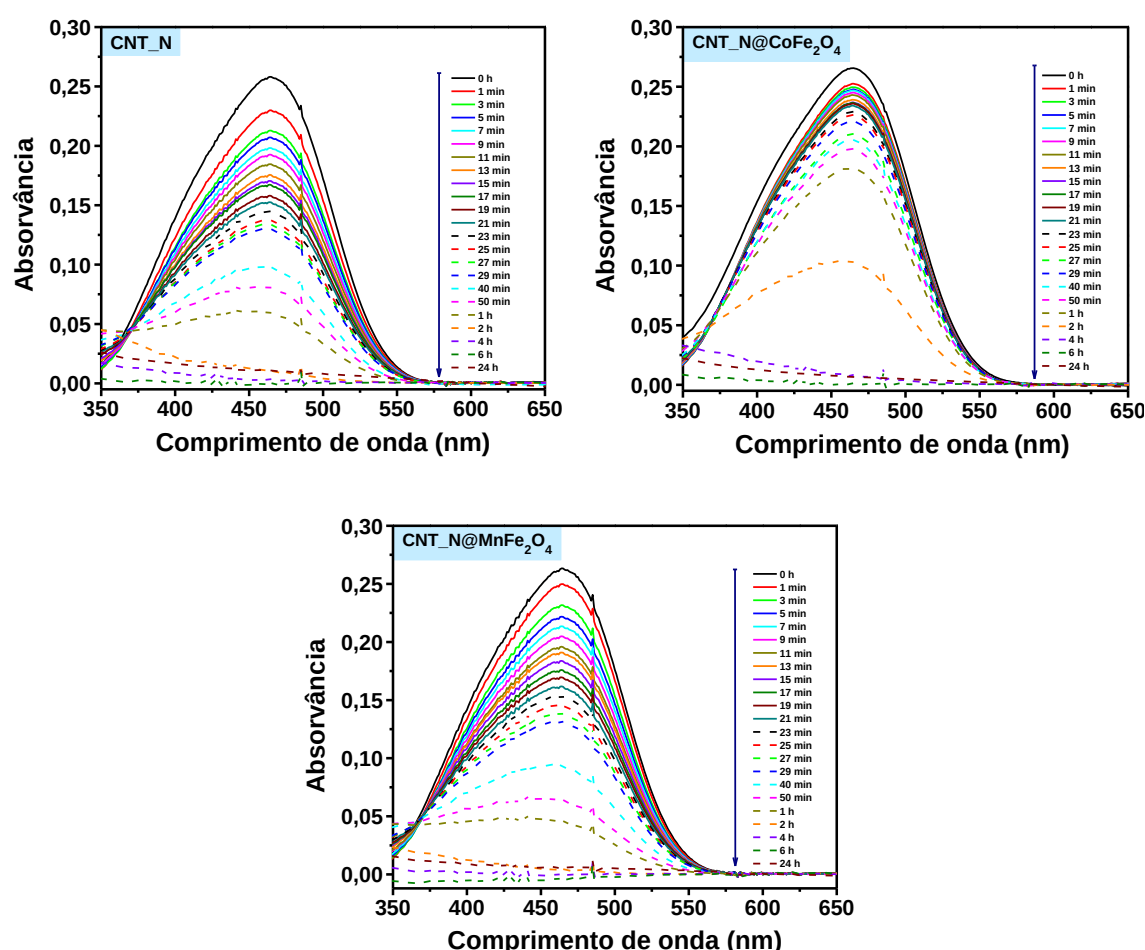


Figura 5.10: Espectros de UV-Vis em função do tempo de alíquotas retiradas periodicamente do meio reacional com os nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄.

Pela análise da figura 5.10 verifica-se que a banda a $\lambda = 464$ nm, característica do corante AM, vai diminuindo de intensidade ao longo do tempo de reação até que ao

fim de 4 horas já não é possível detetar a sua presença. Esse facto também foi verificado pela mudança de cor do meio reacional de laranja para incolor.

Na figura 5.11 estão reunidos os perfis da cinética da reação de degradação do AM pelo nanomaterial de carbono inicial e pelos funcionalizados com CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 . Também se testaram os nanomateriais nas mesmas condições experimentais, mas sem adição de peróxido de hidrogénio ao meio reacional, de modo a avaliar a importância da adição de peróxido de hidrogénio na reação de Fenton.

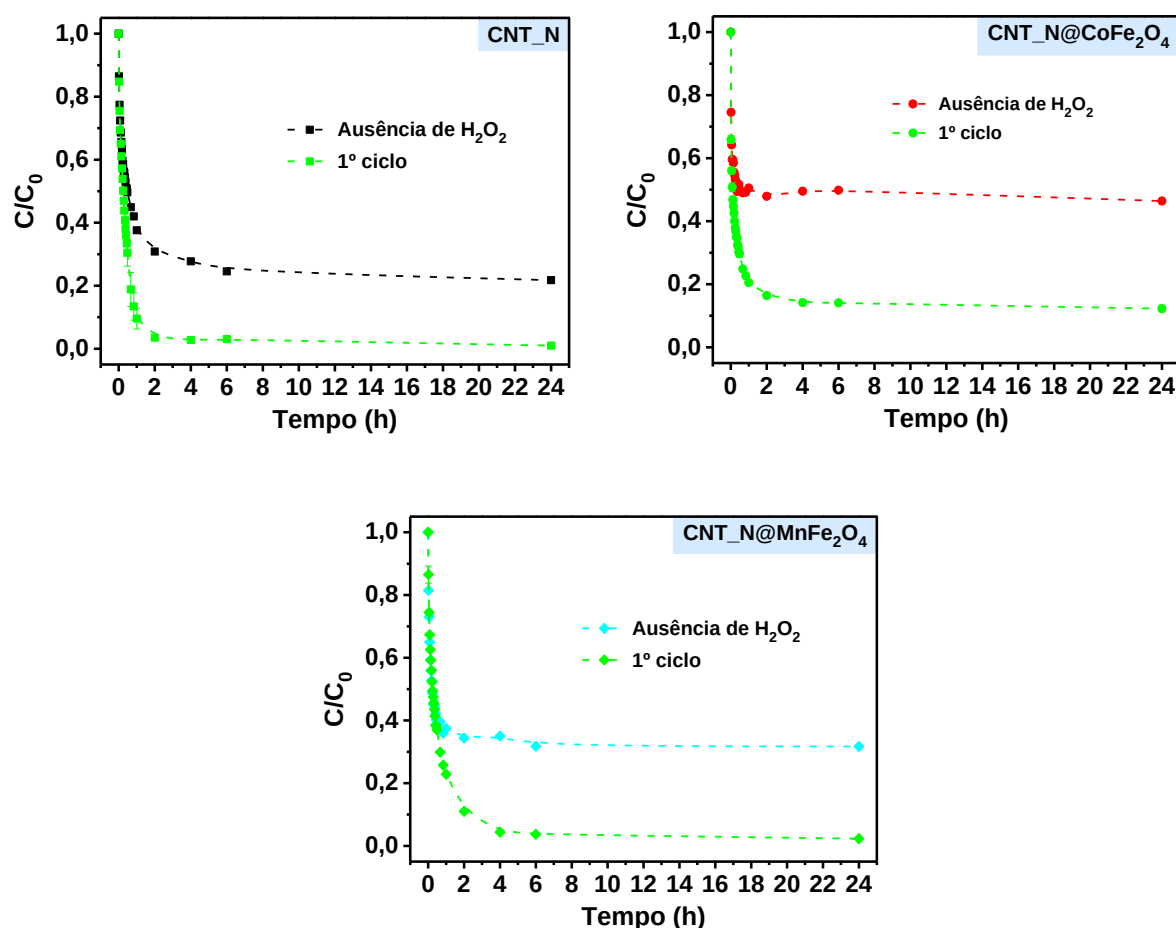


Figura 5.11: Estudos cinéticos da reação de remoção do AM pelos diferentes nanocatalisadores (15,0 mg) realizados a pH = 5,2 e à temperatura de 25 °C. As barras de erro são apresentadas para cada valor

Na tabela 5.3 encontram-se resumidos os valores da percentagem de remoção do corante AM pelos nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, obtidos após 1, 4 e 24 horas da reação na ausência e presença de peróxido de hidrogénio e nos estudos de reciclagem (cinco ciclos).

Tabela 5.3: Percentagens de remoção e de degradação (às 4 horas) do AM pelos nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, obtidas após 1, 4 e 24 horas na ausência e presença de H₂O₂ e nos estudos de reciclagem

% remoção Nanocatalisadores		1 hora	4 horas	24 horas	% degradação ^b (4 horas)
CNT_N	Ausência de H ₂ O ₂	62,4	72,3	78,3	—
	1º ciclo	95,1	97,4	99,5	25,1
	2º ciclo	97,7	98,0	99,1	25,7
	3º ciclo	96,1	98,2	98,1	25,9
	4º ciclo	92,4	97,6	99,3	25,3
	5º ciclo	76,8	98,5	95,8	26,2
CNT_N@CoFe ₂ O ₄	Ausência de H ₂ O ₂	49,5	50,5	53,6	—
	1º ciclo	79,8	86,4	89,2	35,9
	2º ciclo	56,2	97,7	98,1	47,2
	3º ciclo	97,0	97,9	96,2	47,4
	4º ciclo	95,8	98,0	97,4	47,5
	5º ciclo	31,4	96,7	97,5	46,2
CNT_N@MnFe ₂ O ₄	Ausência de H ₂ O ₂	62,5	65,0	68,3	—
	1º ciclo	78,2	95,6	97,8	30,6
	2º ciclo	38,4	93,7	98,9	28,7
	3º ciclo	96,5	97,4	93,7	32,4
	4º ciclo	95,1	95,4	91,9	28,5
	5º ciclo	82,4	99,7	97,5	34,7

^b Percentagem de degradação após 4 horas de reação estimada através da diferença entre a percentagem de remoção após 4 horas de cada ciclo catalítico (na presença de H₂O₂) e a percentagem de remoção após 4 horas na ausência de H₂O₂.

Ao analisar simultaneamente a figura 5.11 e a tabela 5.3 verifica-se que no primeiro ciclo todos os nanocatalisadores praticamente atingem o máximo de remoção de corante após quatro horas de reação. Todos os nanocatalisadores testados nas reações realizadas na ausência de H₂O₂ apresentam menores percentagens de remoção do AM do que na presença do oxidante, uma vez que nesses ensaios só

ocorrerá adsorção do AM à superfície do nanomaterial. Por outro lado, nesses ensaios a concentração de AM em solução após 24 horas é superior à existente nas reações que contêm oxidante; este facto confirma a importância do peróxido de hidrogénio nas reações de catálise do tipo Fenton. Assim sendo, pode-se estimar a percentagem de degradação associada à remoção do AM através da diferença entre as percentagens de remoção obtidas em cada ciclo (na presença de H_2O_2) e na reação sem H_2O_2 . Esses valores encontram-se apresentados na tabela 5.3. Verifica-se que no primeiro ciclo, o nanomaterial CNT_N foi o que apresentou maior percentagem de adsorção do AM e, consequentemente menor percentagem de degradação (25,1%). Os nanomateriais CNT_N@MnFe₂O₄ e CNT_N@CoFe₂O₄ apresentaram percentagens de degradação de 30,6 e 35,9%, respetivamente, confirmando a importância das MNPs nas reações de degradação, uma vez que o nanomaterial CNT_N@CoFe₂O₄ apresenta maior teor de MNPs incorporadas no CNT_N e foi o que apresentou maior percentagem de degradação. Esta tendência é observada em todos os ciclos de reciclagem; o quinto e último ciclo do CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ apresentaram percentagens de degradação de 26,2, 46,2 e 34,7%, respetivamente.

Todos os nanomateriais foram testados em cinco ciclos reacionais consecutivos. Relativamente ao nanomaterial CNT_N observa-se que a percentagem máxima de remoção do AM no primeiro, segundo e terceiro ciclos é atingido na segunda hora de reação e nos ciclos seguintes ocorre após 4 horas de reação. A cada ciclo a percentagem de remoção do corante AM torna-se ligeiramente inferior; porém, não se pode afirmar que o corante foi exclusivamente degradado pois também foi adsorvido, e daí a razão do aumento da quantidade de corante existente em solução após cada ciclo de reciclagem do nanocatalisador.

Nos estudos com o nanocatalisador CNT_N@CoFe₂O₄ observa-se que o máximo de remoção do AM no primeiro, segundo e quarto ciclos é atingido após 2 horas de reação e nos segundo e quinto ciclos é atingido após 4 horas de reação. Ao contrário do nanomaterial CNT_N, nos estudos de reciclagem com o nanocatalisador CNT_N@CoFe₂O₄ observa-se um aumento da percentagem de remoção do AM do primeiro para o segundo ciclo, mantendo-se aproximadamente constante nos restantes ciclos.

Nos estudos efetuados com o nanocatalisador CNT_N@MnFe₂O₄ verifica-se que o máximo de remoção do AM no primeiro, segundo e quinto ciclos é atingido após 4 horas de reação enquanto no terceiro ciclo é atingido após 2 horas de reação.

Para uma melhor interpretação dos resultados obtidos, os valores da percentagem de remoção do corante AM pelos nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, após 4 horas de reação quer na ausência de peróxido de hidrogénio quer para os cinco ciclos efetuados (estudos de reciclagem), foram representados num gráfico de barras apresentado na figura 5.12.

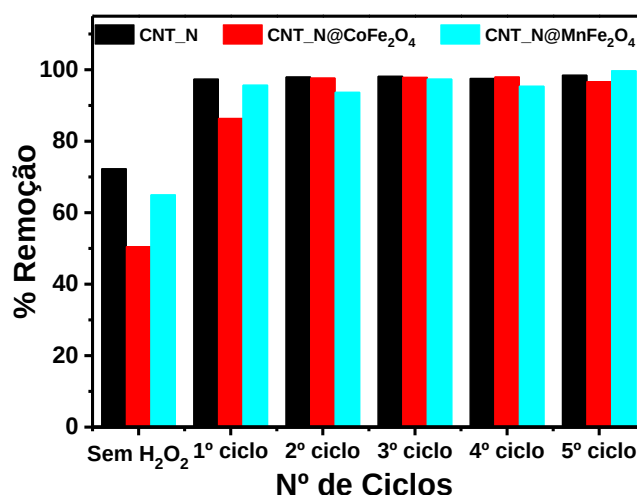


Figura 5.12: Percentagens de remoção do corante AM pelos nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄, após 4 horas da reação na ausência de peróxido de hidrogénio e nos cinco ciclos de reação efetuados.

Pelo gráfico de barras representado na figura 5.12 observa-se que, para todos os nanomateriais testados, não existem diferenças significativas entre as percentagens de remoção do AM sendo que, a partir do segundo ciclo de remoção, se observa maior concordância entre os resultados obtidos para cada nanocatalisador. No primeiro ciclo observa-se que o CNT_N inicial apresenta maior percentagem de remoção mas mais de 70% advém da sua capacidade de adsorção que se observa no estudo realizado sem H₂O₂, ou seja, o AM é maioritariamente adsorvido do que degradado (25.1% de degradação). Pelo contrário, nos nanocatalisadores híbridos a percentagem associada à adsorção é menor, principalmente para o CNT_N@CoFe₂O₄, pelo que a sua atividade catalítica advém em maior percentagem da sua capacidade de degradação. O facto de o nanocatalisador CNT_N@CoFe₂O₄ apresentar menor capacidade de adsorção está relacionado com o maior teor de MNPs imobilizadas na superfície dos CNT_N e, portanto com o facto de apresentar menor área superficial disponível para adsorver o corante. Por outro lado, a sua maior capacidade de degradação estará associada ao

maior teor de MNPs incorporadas indicando que as nanopartículas de ferrite de cobalto(II) imobilizadas à superfície dos CNT_N são os centros ativos cataliticamente responsáveis pela degradação do corante. No caso do CNT_N@CoFe₂O₄ do primeiro para o segundo ciclo observa-se um aumento da percentagem de remoção que poderá ser devido à existência de alguma base orgânica na superfície do nanomaterial que entretanto é degradada no primeiro ciclo. O nanocatalisador CNT_N@MnFe₂O₄ pelo contrário, já no primeiro ciclo apresenta praticamente a percentagem de remoção máxima. Porém, tal como acontece com o CNT_N, grande parte dessa percentagem de remoção advém da adsorção, uma vez que o nanocatalisador CNT_N@MnFe₂O₄ contém menor teor de MNPs incorporadas na superfície dos CNT_N possibilitando a adsorção do AM na superfície no nanomaterial de carbono.

Assim, pode-se concluir que o nanocatalisador CNT_N@CoFe₂O₄ é o mais eficiente na remoção do corante AM. Embora no primeiro ciclo ainda não apresente a atividade catalítica máxima, foi o que demonstrou maior estabilidade ao longo dos vários ciclos, ao contrário do nanocatalisador CNT_N@MnFe₂O₄ que foi demonstrando ligeiras variações da percentagem de remoção ao longo dos diferentes ciclos; o nanomaterial CNT_N foi o que obteve os resultados mais constantes mas atuando maioritariamente como adsorvente.

Na figura 5.13 apresentam-se os espetros de FTIR dos três nanocatalisadores, após os ensaios realizados na ausência de peróxido de hidrogénio e após os cinco ciclos catalíticos, de modo a verificar o sucesso na degradação do AM.

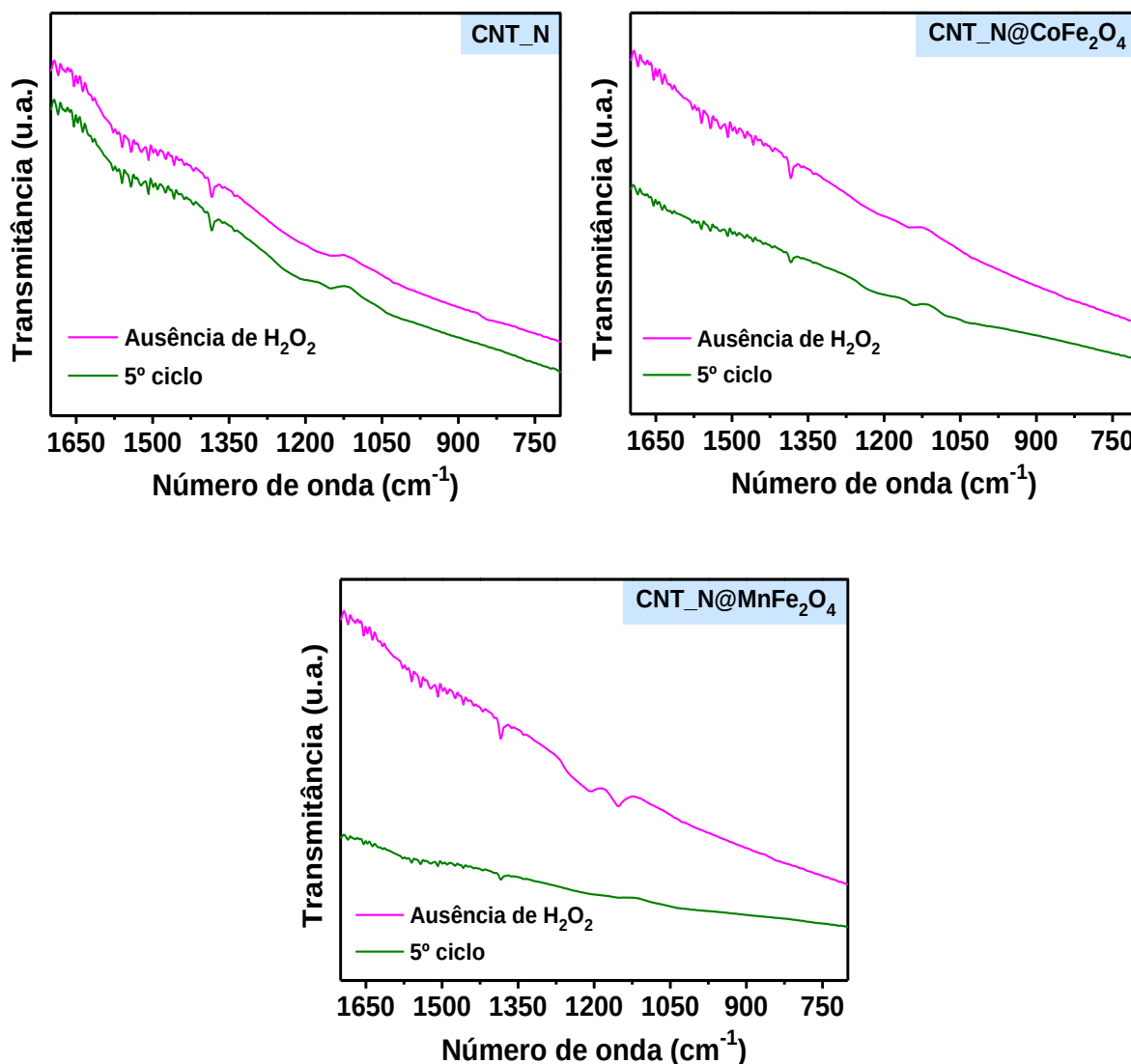


Figura 5.13: Espectros de FTIR do CNT_N inicial e funcionalizado com CoFe₂O₄ e MnFe₂O₄ antes e após o estudo na ausência de H₂O₂ e após os cinco ciclos catalíticos.

Nos espectros de FTIR dos nanocatalisadores testados, após o estudo catalítico na ausência de peróxido de hidrogénio e após os cinco ciclos deteta-se uma banda pouco intensa a 1385 cm⁻¹ que corresponde às vibrações de estiramento da ligação C-N [38, 162, 168] característica do corante AM, sugerindo a existência de uma ligeira adsorção a par da degradação. No entanto, a intensidade dessas bandas é muito inferior à das bandas detetadas nos espectros dos nanomateriais após os estudos de adsorção (Figuras 5.8 e 5.9). O nanocatalisador CNT_N inicial apresenta bandas mais intensas após o 5º ciclo de reação do que os nanocatalisadores híbridos, o que é devido ao facto de neste nanomaterial o processo dominante ser o de adsorção.

Para averiguar sobre a eficiência da remoção do AM recorreu-se à técnica de RMN. Na figura 5.14 apresentam-se os espectros de ^1H RMN do corante alaranjado de metilo e do meio reacional dos estudos catalíticos efetuados com os nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ após o quarto ciclo de reciclagem e a estrutura química do corante com a identificação dos prótons.

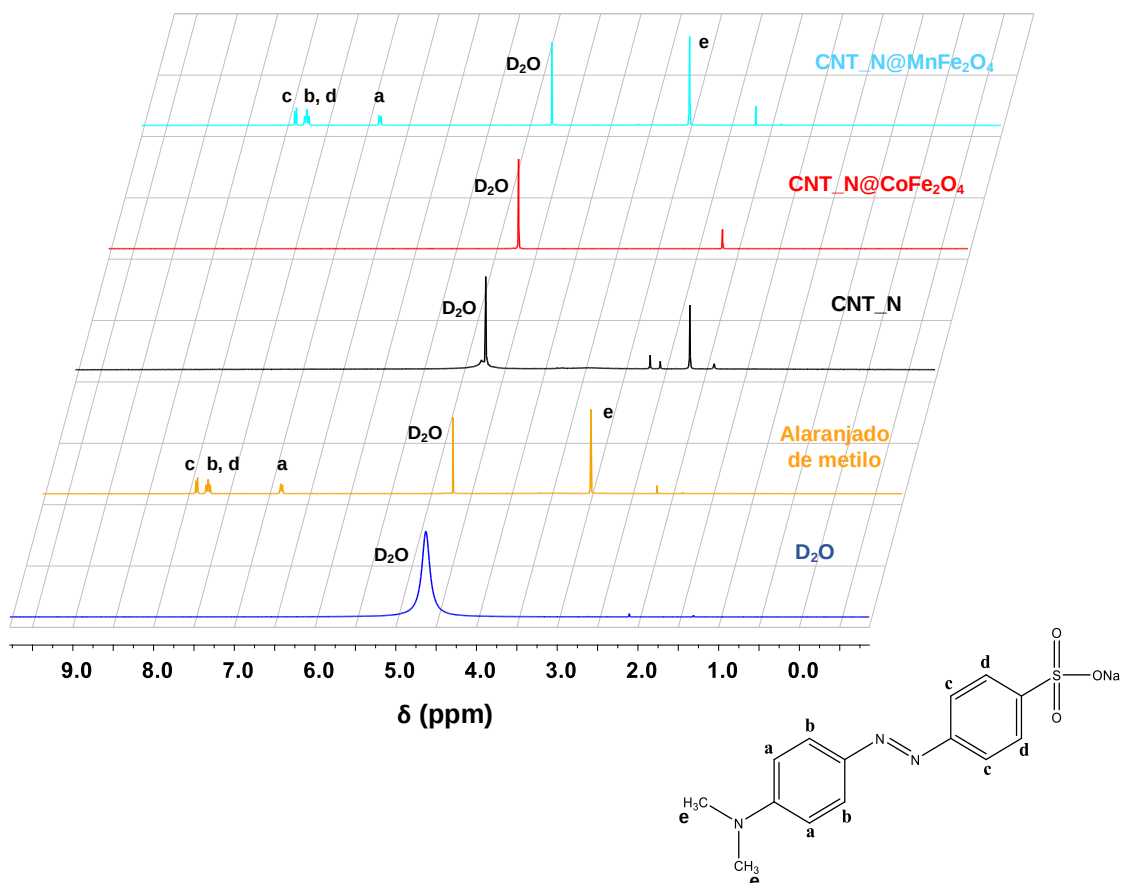


Figura 5.14: Espectros de ^1H RMN do AM e do meio reacional dos estudos catalíticos após o quarto ciclo de reciclagem dos nanocatalisadores CNT_N, CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ e fórmula de estrutura do corante com a identificação dos prótons.

Pela análise do espectro de ^1H RMN (400 MHz, CDCl₃) do corante AM podem-se identificar os seguintes picos: $\delta = 7,88\text{--}7,86$ (d, 2H, c-H_{ar}), $7,76\text{--}7,71$ (m, 4H, b,d-H_{ar}), $6,83\text{--}6,81$ (d, 2H, a-H_{ar}), e $2,99$ (s, 6H, e-NCH₃). Pela análise dos espectros de ^1H RMN do meio reacional resultante dos estudos catalíticos após o quarto ciclo de reciclagem verifica-se que apenas no meio reacional do estudo catalítico com CNT_N@MnFe₂O₄ se podem detetar picos característicos do corante; pelo contrário, nos estudos catalíticos com os restantes nanocatalisadores apenas se identificam os picos característicos do

solvente utilizado para a análise, verificando-se que não existe qualquer vestígio de AM ou de um produto intermédio em solução. Ao comparar estes resultados com os apresentados na tabela 5.3 (referentes ao quarto ciclo) verifica-se que, de facto, o nanocatalisador CNT_N@MnFe₂O₄ é o que apresenta menor capacidade de remoção do corante e, consequentemente apresenta uma pequena quantidade de AM no meio reacional após 24 horas que ainda é detetável por RMN.

Resumidamente, todos os nanomateriais apresentam propriedades promissoras como adsorventes e/ou nanocatalisadores na remoção do corante AM. Os nanocatalisadores bifuncionais CNT_N@CoFe₂O₄ e CNT_N@MnFe₂O₄ apresentam a vantagem adicional de poderem ser removidos do meio reacional por aplicação de um campo magnético. Contudo, em termos de propriedades de remoção do corante existem diferenças entre os três nanomateriais. O nanomaterial CNT_N embora apresente bons resultados de remoção do AM, grande parte deve-se à adsorção do AM. Assim sendo, o nanocatalisador que apresenta maior atividade catalítica na remoção do corante AM é o CNT_N@CoFe₂O₄ que se deve ao maior teor de MNPs incorporadas nos CNT_N, comprovando que as MNPs incorporadas são os centros ativos cataliticamente. O nanocatalisador CNT_N@MnFe₂O₄ apresenta capacidade de remoção do AM inferior porque contém menor quantidade de MNPs incorporadas à superfície dos CNT_N e/ou o tipo de catiões metálicos divalentes existentes na sua estrutura (Mn(II)) apresentam menor atividade catalítica na remoção deste tipo de corante.

Relativamente a outros sistemas catalíticos apresentados na literatura para remoção deste corante, em 2011, Nguyen *et al.* realizaram estudos de oxidação Fenton do AM por carvões ativados funcionalizados com MNPs de MFe₂O₄ (M = Fe e Mn) [38]. Nesse estudo obtiveram um máximo de remoção do AM (100%) após 90 minutos usando uma concentração inicial de AM. Em 2014, Hassan *et al.* realizaram estudos de remoção fotocatalítica do AM usando um nanocompósito de CNT-TiO₂ modificado com criptomelano molecular octaédrico (OMS-2) [169]. Os resultados revelaram que a remoção do AM atingiu um máximo de 37,8% após cinco horas de irradiação. Já em relação à capacidade de adsorção, Ma e co-autores realizaram estudos de adsorção do AM por MWCNT com grupos alquila e os resultados revelaram que nas condições reacionais de 30 mg de CNTs, 40 cm³ de soluções de AM com concentrações de 80—150 mg dm⁻³ e a pH~7,0, a capacidade de adsorção do AM era de 149 mg g⁻¹ [162]. Em 2013, Arshadi *et al.* realizaram estudos de remoção do AM de soluções aquosas usando como catalisadores complexos organometálicos suportados em óxidos mistos

de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [169] e obtiveram uma percentagem máxima de adsorção de 94,1% após quatro horas [170].

Neste trabalho obtiveram-se melhores percentagens de adsorção e de degradação, em menor tempo de reação, do que os resultados obtidos usando como nanocatalisador um nanocompósito de CNT- TiO_2 modificado com OMS-2 e/ou complexos organometálicos suportados em óxidos mistos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [170].

Em comparação com os resultados referidos por Nguyen *et al.*, obtiveram-se melhores resultados neste trabalho uma vez que se obteve quase 100% de remoção do AM em apenas uma hora de reação numa solução aquosa contendo mais do dobro da concentração inicial de AM. Já em Ma *et al.*, o sistema de MWCNT com grupos alquila apresentou maior capacidade de adsorção do AM (149 mg g^{-1}) do que o nanomaterial CNT_N usado neste trabalho que apresentou um valor máximo de $0,12 \text{ mg g}^{-1}$ para o estudo realizado em $9,0 \text{ cm}^3$ de solução de AM com concentração $300,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Desta forma, podemos concluir que os nanomateriais preparados e testados neste trabalho são promissores para a remoção do corante AM. Os nanomateriais bifuncionais possuem a vantagem adicional de apresentarem propriedades magnéticas, podendo ser recuperados do meio reacional através da aplicação de um campo magnético externo.

Capítulo 6

Considerações Finais

6. Considerações finais

Neste trabalho foram preparados nanomateriais bifuncionais de carbono com propriedades magnéticas por incorporação de nano-ferrites simples e mistas de CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3; 0,7$) na superfície do nanomaterial de carbono CNT_N, pelo método de co-precipitação *in situ*. De modo a obter informação complementar sobre as propriedades físico-químicas das MNPs incorporadas, foram também preparadas MNPs *ex situ*.

Os resultados obtidos por TEM e XRD revelaram que as MNPs foram incorporadas com sucesso, apresentando uma forma esférica, um estrutura cúbica de espinela com grupo de simetria espacial $Fd3m$ e diâmetros médios de 4,3 nm, 5,2 nm, 6,3 nm e 7,1 nm no caso dos CNT_N funcionalizados com as MNPs de CoFe_2O_4 , $\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e MnFe_2O_4 , respetivamente. O tamanho médio das MNPs incorporadas aumentou assim com o incremento do teor de Mn(II) na ferrite, seguindo a mesma tendência observada para as MNPs correspondentes preparadas *ex situ*. Por outro lado, a morfologia do nanomaterial de suporte CNT_N manteve-se inalterada após a funcionalização da sua superfície com as MNPs.

As técnicas de espectroscopia FTIR e Raman também permitiram comprovar que houve preservação da estrutura dos CNT_N após a funcionalização com as MNPs. Os nanomateriais bifuncionais funcionalizados com as ferrites contendo maiores teores de Co(II) apresentaram maior grau de inversão do que as contendo maiores teores de Mn(II), estando de acordo com a tendência geral observada para as nano-ferrites preparadas *ex situ*. Por XPS verificou-se que as MNPs ligaram-se ao CNT_N preferencialmente pelos grupos de azoto quaternário.

A técnica de magnetometria revelou que todos os nanomateriais bifuncionais apresentaram propriedades SPM à temperatura ambiente, o que permite a sua fácil recuperação do meio reacional por aplicação de um campo magnético externo. Os nanomateriais de CNT_N funcionalizados com a ferrite simples CoFe_2O_4 e com as ferrites mistas apresentaram maiores valores de M_s a 300 K do que o nanomaterial bifuncional contendo MnFe_2O_4 .

A quantidade de MNPs incorporadas nos CNT_N dependeu do tipo de nano-ferrite, aumentando na seguinte ordem: CNT_N@ MnFe_2O_4 (21,2%) < CNT_N@ $\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (43,3%) < CNT_N@ CoFe_2O_4 (44,7%) <

CNT_N@Mn_{0,3}Co_{0,7}Fe₂O₄ (49,1%). Os CNT_N funcionalizados com a ferrite simples CoFe₂O₄ e com as ferrites mistas apresentaram valores comparáveis e superiores ao obtido para o CNT_N funcionalizado com MnFe₂O₄. Os nanomateriais bifuncionais apresentaram valores de pH_{pzc} intermédios entre o valor do nanomaterial de suporte CNT_N e os valores das MNPs preparadas *ex situ*, embora estando mais próximos do valor do nanomaterial de suporte.

A capacidade de remoção do AM em solução aquosa pelos nanomateriais CNT_N@CoFe₂O₄, CNT_N@MnFe₂O₄ e CNT_N foi avaliada através do estudo das suas propriedades de adsorção e degradação catalítica do tipo Fenton.

O estudo de adsorção do corante AM nos nanomateriais mostrou que a adsorção ocorreu, em todos os nanomateriais testados, segundo uma isotérmica de Langmuir e com uma cinética de pseudo-segunda ordem. O nanomaterial que exibiu maior capacidade de adsorção foi o CNT_N, seguido do CNT_N@MnFe₂O₄ e do CNT_N@CoFe₂O₄, resultados que estão de acordo com a maior área superficial do nanomaterial de suporte.

Os estudos de degradação catalítica Fenton foram realizados na presença de peróxido de hidrogénio, tendo-se verificado que todos os nanomateriais testados exibem atividade catalítica, sendo o CNT_N@CoFe₂O₄ o nanocatalisador que exibiu a melhor atividade catalítica (~45% de degradação Fenton), seguido do CNT_N@MnFe₂O₄ (~31% de degradação) e CNT_N (~26% de degradação). Devido às propriedades magnéticas dos nanocatalisadores bifuncionais magnéticos foi possível a sua separação magnética do meio reacional de forma fácil e rápida e posterior utilização em 4 ciclos reacionais adicionais, tendo-se verificado que após todos esses ciclos, os meios reacionais não apresentaram AM em solução (excepto no caso do CNT_N@MnFe₂O₄) e que os nanocatalisadores mantiveram a sua eficiência na remoção do AM, com percentagens de remoção superiores a 95%. Em suma, o nanocatalisador que apresentou maior atividade catalítica na remoção do corante AM por degradação foi o CNT_N@CoFe₂O₄, que se deve ao maior teor de MNPs imobilizadas nos CNT_N, comprovando que as MNPs incorporadas são os centros ativos cataliticamente. O nanocatalisador CNT_N@MnFe₂O₄ apresentou capacidade de remoção do AM inferior porque contém menor quantidade de MNPs incorporadas à superfície dos CNT_N e/ou devido ao tipo de catiões metálicos divalentes existentes na sua estrutura.

Perspetivas futuras

Como perspectivas futuras no desenvolvimento deste trabalho seria interessante realizar estudos de adsorção e de remoção do AM (durante vários ciclos) usando os nanomateriais bifuncionais contendo as ferrites mistas ($\text{CNT}_N\text{@Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) de modo a estudar o efeito da variação da proporção $\text{Mn(II)}:\text{Co(II)}$ na ferrite incorporada.

Também seria interessante aplicar os nanomateriais preparados neste trabalho na remoção de outros corantes têxteis de diferentes tipos, preparar novos nanomateriais bifuncionais usando outros nanomateriais de carbono como suporte, nomeadamente nanofibras de carbono e/ou a partir de novas MNPs de ferrites simples e mistas, com diferentes metais de transição.

Referências Bibliográficas

1. Fernandes, D.M., et al., *Novel electrochemical sensor based on N-doped carbon nanotubes and Fe₃O₄ nanoparticles: Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid*. Journal of Colloid and Interface Science, 2014. 432: pp. 207-213.
2. Baughman, R.H., et al., *Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications*. Science, 2002. 297(5582): pp. 787-792.
3. Eder, D., *Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids*. Chemical Reviews, 2010. 110(3): pp. 1348-1385.
4. Allen, M.J., et al., *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*. Chemical Reviews, 2010. 110(1): pp. 132-145.
5. Chen, D., et al., *Graphene-based materials in electrochemistry*. Chemical Society Reviews, 2010. 39(8): pp. 3157-3180.
6. Endo, M., et al., *Carbon Nanotubes*. Pergamon, New York, USA, 1996.
7. Gaspar, H., et al., *Understanding the silylation reaction of multi-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2011. 49(11): pp. 3441-3453.
8. Poulin, S., et al., *Confirmation of X-ray photoelectron spectroscopy peak attributions of nanoparticulate iron oxides, using symmetric peak component line shapes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. 114(24): pp. 10711-10718.
9. Ali, S.D., et al., *Synthesis, characterization and magnetic properties of carbon nanotubes decorated with magnetic M^{II}Fe₂O₄ nanoparticles*. Applied Surface Science, 2013. 271: pp. 118-124.
10. Nxumalo, E.N., et al., *Production of N-doped carbon nanotubes using α - and β -cyclodextrins: The effect of solubility*. Materials Letters, 2013. 100: pp. 66-69.
11. Faba, L., et al., *Preparation of nitrogen-containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2013. 458: pp. 155-161.
12. Jun, Y.-W., et al., *Nanoscale Size Effect of Magnetic Nanocrystals and Their Utilization for Cancer Diagnosis via Magnetic Resonance Imaging*. Journal of the American Chemical Society, 2005. 127(16): pp. 5732-5733.
13. Tegus, O., et al., *Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications*. Nature, 2002. 415(6868): pp. 150-152.
14. Jacob, J. and M.A. Khadar, *Investigation of mixed spinel structure of nanostructured nickel ferrite*. Journal of Applied Physics, 2010. 107(11): pp. 114310.

15. Polshettiwar, V., et al., *Magnetically Recoverable Nanocatalysts*. Chemical Reviews, 2011. 111(5): pp. 3036-3075.
16. Lu, A.-H., et al., *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. 46(8): pp. 1222-1244.
17. Zuo, X., et al., *Magnetic properties of manganese ferrite films grown at atomic scale*. Journal of Applied Physics, 2005. 97(10): pp. 10G103.
18. Morrison, S.A., et al., *Production scaleup of reverse micelle synthesis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. 45(3): pp. 1217-1220.
19. Yadav, R.S., et al., *Magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015. 378: pp. 190-199.
20. Thakur, S., et al., *Nickel- Zinc Ferrite from Reverse Micelle Process: Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(49): pp. 20785-20794.
21. Giri, J., et al., *Synthesis and characterizations of water-based ferrofluids of substituted ferrites $[Fe_{1-x}B_xFe_2O_4]$, $B = Mn, Co$ ($x = 0-1$) for biomedical applications*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008. 320(5): pp. 724-730.
22. Pereira, C., et al., *Superparamagnetic MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route*. Chemistry of Materials, 2012. 24(8): pp. 1496-1504.
23. Grimes, N.W., et al., *Spinel compounds: structure and property relations*. American Ceramic Society, Birmingham, England, 1999.
24. Li, F., et al., *Stoichiometric synthesis of pure MFe_2O_4 ($M = Mg, Co, and Ni$) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursors*. Chemistry of Materials, 2004. 16(8): pp. 1597-1602.
25. Carta, D., et al., *A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni$)*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(20): pp. 8606-8615.
26. Mathew, D.S and R.-S. Juang, *An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions*. Chemical Engineering Journal, 2007. 129(1): pp. 51-65.

27. Montes de Oca, J., et al., *Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el proceso sol-gel*. Revista de la Sociedad Química del Perú, 2010. 76: pp. 400-406.
28. Cornell, R.M. and Schwertmann, U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000.
29. Yang, W., et al., *Electrochemical biosensors utilizing the electron transfer of hemoglobin immobilized on cobalt-substituted ferrite nanoparticles–chitosan film*. Electrochimica Acta, 2011. 56(19): pp. 6588-6592.
30. Gozzi, D., et al., *Synthesis and magnetic characterization of Ni nanoparticles and Ni nanoparticles in multiwalled carbon nanotubes*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. 419(1): pp. 32-39.
31. Ge, J., et al., *Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. 46(23): pp. 4342-4345.
32. Li, Y., et al., *Magnetic characterization of Fe-nanoparticles encapsulated single-walled carbonnanotubes*. Chemical Communications, 2007(3): pp. 254-256.
33. Zhu, H.Y., et al., *Novel magnetic NiFe₂O₄/multi-walled carbon nanotubes hybrids: Facile synthesis, characterization, and application to the treatment of dyeing wastewater*. Ceramics International, 2015. 41(9, Part B): pp. 11625-11631.
34. Fernandes, D.M., et al., *MnFe₂O₄@CNT-N as novel electrochemical nanosensor for determination of caffeine, acetaminophen and ascorbic acid*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. 218: pp. 128-136.
35. Al Khabouri, S., et al., *Composition, Electronic and Magnetic Investigation of the Encapsulated ZnFe₂O₄ Nanoparticles in Multiwall Carbon Nanotubes Containing Ni Residuals*. Nanoscale Research Letters, 2015. 10(1): pp. 971.
36. Sharma, P. and Das, M. R., *Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012. 58(1): pp. 151-158.
37. Dhakshinamoorthy, A., et al., *Metal nanoparticles as heterogeneous Fenton catalysts*. ChemSusChem, 2012. 5(1): pp. 46-64.
38. Nandini, R. and Vishalakshi, B., *A study of interaction of Methyl Orange with some polycations*. Journal of Chemistry, 2012. 9(1): pp. 1-14.
39. Mckay, G., et al., *The adsorption of various pollutants from aqueous solutions on to activated carbon*. Water Research, 1985. 19(4): pp. 491-495.

40. Brandt, R.K., et al., *The interpretation of CO adsorbed on Pt/SiO₂ of two different particle-size distributions*. Surface Science, 1993. 286(1): pp. 15-25.
41. Henderson, A.P., et al., *A novel isotherm, modeling self-assembled monolayer adsorption and structural changes*. Langmuir, 2008. 25(2): pp. 931-938.
42. Ho, Y.-S. and McKay, G., *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochemistry, 1999. 34(5): pp. 451-465.
43. Aksu, Z. and Tezer, S., *Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by Rhizopus arrhizus in a batch system: effect of temperature*. Process Biochemistry, 2000. 36(5): pp. 431-439.
44. Shawabkeh, R.A. and Tutunji, M.F., *Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay*. Applied Clay Science, 2003. 24(1): pp. 111-120.
45. Mestre, A., et al., *Activated carbons for the adsorption of ibuprofen*. Carbon, 2007. 45(10): pp. 1979-1988.
46. Mestre, A.S., et al., *Sustainable activated carbons prepared from a sucrose-derived hydrochar: remarkable adsorbents for pharmaceutical compounds*. RSC Advances, 2015. 5(25): pp. 19696-19707.
47. Crini, G. and Peindy, H. N., *Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups*. Dyes and Pigments, 2006. 70(3): pp. 204-211.
48. Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical Society, 1918. 40(9): pp. 1361-1403.
49. Piva, J.A.L.D., et al., *Determinação e análise de isotermas de adsorção do corante azul 5G em leito fixo de carvão ativado*. Acta Scientiarum Technology, 2011. 33: pp. 435-438.
50. Xia, L.-X., et al., *Attachment of Acidithiobacillus ferrooxidans onto different solid substrates and fitting through Langmuir and Freundlich equations*. Biotechnology Letters, 2013. 35(12): pp. 2129-2136.
51. Mannarswamy, A., et al., *D-optimal experimental designs for Freundlich and Langmuir adsorption isotherms*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2009. 97(2): pp. 146-151.
52. Mohan, D., et al., *Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials*. Carbon, 2005. 43(8): pp. 1680-1693.

53. Juang, R.-S., et al., *Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1996. 41(3): pp. 487-492.
54. Shin, S., et al., *Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts*. Catalysis Communications, 2008. 10(2): pp. 178-182.
55. Nidheesh, P., *Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review*. RSC Advances, 2015. 5(51): pp. 40552-40577.
56. Osman, M.S., et al. *Role of Temperature and pH on the Dye Degradation Using Magnetic Nanoparticles Augmented Polymeric Microcapsule*. Advanced Materials Research, 2015. 1113: pp. 566-570.
57. He, Z., et al., *Electro-Fenton Process Catalyzed by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles for Degradation of C.I. Reactive Blue 19 in Aqueous Solution: Operating Conditions, Influence, and Mechanism*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(9): pp. 3435-3447.
58. Nogueira, A., et al., *Heterogeneous Fenton-Like Catalytic Removal of Methylene Blue Dye in Water Using Magnetic Nanocomposite (MCM-41/Magnetite)*. Journal of Catalysts, 2014. 2014: pp. 6.
59. Wang, H., et al., *Fe₃O₄-MWCNT magnetic nanocomposites as efficient peroxidase mimic catalysts in a Fenton-like reaction for water purification without pH limitation*. RSC Advances, 2014. 4(86): pp. 45809-45815.
60. Raja, M., *Green synthesis of iron nanoparticles and investigation of their effect on degradation of dyes*. Journal of Biological & Information Sciences, 2015. 4(2): pp. 6-8.
61. Garrido-Ramírez, E., et al., *Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review*. Applied Clay Science, 2010. 47(3): pp. 182-192.
62. Niu, H., et al., *Humic acid coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as highly efficient Fenton-like catalyst for complete mineralization of sulfathiazole*. Journal of Hazardous Materials, 2011. 190(1): pp. 559-565.
63. Kalantar-Zadeh, K. and Fry, B., *Nanotechnology enabled sensors*. Springer, New York, USA, 2007.
64. Williams, D.B., and Carter, C.B., *Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science*. Springer, New York, USA, 2009.

65. McMahon, G., *Separation Instruments*, in *Analytical Instrumentation*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, 2007.
66. Weidenthaler, C., *Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials*. *Nanoscale*, 2011. 3(3): pp. 792-810.
67. Kecht, J. and Bein, T., *Oxidative removal of template molecules and organic functionalities in mesoporous silica nanoparticles by H₂O₂ treatment*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 116(1–3): pp. 123-130.
68. Stuart, B.H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, 2005.
69. P. Griffiths, J.H., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Wiley-Interscience, New Jersey, USA, 2007.
70. Meynen, V., et al., *Verified syntheses of mesoporous materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. 125(3): pp. 170-223.
71. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2004.
72. Cohen, M.L., *Looking Back and Ahead of Condensed Matter Physics*. *Physics Today*, 2006. 59(6): pp. 48-52.
73. Misra, A.K., et al., *Single-pulse standoff Raman detection of chemicals from 120 m distance during daytime*. *Applied Spectroscopy*, 2012. 66(11): pp. 1279-85.
74. Jorio, A., et al., *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*. *New Journal of Physics*, 2003. 5(1): pp. 139.
75. Nemanich, R.J.S.S.A., *First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite*. *Physical Review B*, 1979. 20(2): pp. 392.
76. Dresselhaus, M.S., et al., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. *Physics Reports*, 2005. 409(2): pp. 47-99.
77. de Faria, D.L.A., et al., *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997. 28(11): pp. 873-878.
78. B. Imelik, J.C.V., *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*. Plenum Press, New York, USA, 1994.
79. Sá, C.P.M., *Análise de Superfícies por Espectroscopia de Electrões - Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X (XPS)*. Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), Porto, Portugal, 2006.

80. El-Sayed, G.O., et al., *Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid*. Water Resources and Industry, 2014. 7–8: pp. 66-75.
81. Órfão, J.J.M., et al., *Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. 296(2): pp. 480-489.
82. Faria, P.C.C., et al., *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries*. Water Research, 2004. 38(8): pp. 2043-2052.
83. Pereira, M.F.R., et al., *Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups*. Carbon, 2003. 41(4): pp. 811-821.
84. Coey, J., *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, New York, USA, 2009.
85. García-Otero, J., et al., *Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles*. Physical Review Letters, 2000. 84(1): pp. 167.
86. Hou, D.-L., et al., *Zero-field-cooled and field-cooled magnetization of itinerant magnetic system $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$* . Physics Letters A, 2002. 298(2–3): pp. 207-210.
87. Friebolin, H., *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
88. Malz, F. and Jancke, H., *Validation of quantitative NMR*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2005. 38(5): pp. 813-823.
89. Colnago, M.S.L., *Validação de método quantitativo por RMN de 1H para análises de formulações farmacêuticas*. Química Nova, 2013. 36(2).
90. Holzgrabe, U., et al., *Quantitative NMR spectroscopy—Applications in drug analysis*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2005. 38(5): pp. 806-812.
91. Beyer, T., et al., *Quantitative NMR spectroscopy of biologically active substances and excipients*. Bioanalytical Reviews, 2010. 2(1-4): pp. 1-22.
92. Chizari, K., et al., *Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as a Highly Active Metal-Free Catalyst for Selective Oxidation*. ChemSusChem, 2012. 5(1): pp. 102-108.
93. Grechnev, G.E., et al., *Magnetic properties of N-doped multi-walled carbon nanotubes*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2013. 44(2-3): pp. 136-138.

94. Pereira, C., et al., *Superparamagnetic gamma-Fe₂O₃@SiO₂ nanoparticles: a novel support for the immobilization of [VO(acac)₂]*. Dalton Trans, 2010. 39(11): pp. 2842-54.
95. Fernandes, C., et al., *Tailored design of Co_xMn_{1-x}Fe₂O₄ nanoferrites: a new route for dual control of size and magnetic properties*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. 2(29): pp. 5818-5828.
96. Kambale, R., et al., *Structural and magnetic properties of Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.4) spinel ferrites synthesized by combustion route*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. 490(1): pp. 568-571.
97. Kambale, R.C., et al., *The effect of Mn substitution on the magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite synthesized by an autocombustion route*. Smart Materials and Structures, 2009. 18(11): pp. 115028.
98. Denton, A.R. and Ashcroft, N.W., *Vegard's law*. Physical Review A, 1991. 43(6): pp. 3161.
99. Proenca, M.P., et al., *Size and surface effects on the magnetic properties of NiO nanoparticles*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. 13(20): pp. 9561-9567.
100. Madrakian, T., et al., *Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes*. Journal of Hazardous Materials, 2011. 196: pp. 109-114.
101. Gong, J.-L., et al., *Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 164(2): pp. 1517-1522.
102. Qu, S., et al., *Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles*. Journal of Hazardous Materials, 2008. 160(2): pp. 643-647.
103. Jia, B. and Sun, J., *Self-assembly of magnetite beads along multiwalled carbon nanotubes via a simple hydrothermal process*. Carbon, 2007. 45(7): pp. 1476-1481.
104. El-Shobaky, G.A., et al., *Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. 493(1–2): pp. 415-422.
105. Dinnebier, R.E. and Billinge, S.J.L., *Powder Diffraction: Theory and Practice*. RSC Publishing, Cambridge, UK, 2008.

106. Cannas, C., et al., *CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: Magnetic and Spectroscopic Study*. Chemistry of Materials, 2010. 22(11): pp. 3353-3361.
107. Fan, X.a., et al., *Low-Temperature Synthesis, Magnetic and Microwave Electromagnetic Properties of Substoichiometric Spinel Cobalt Ferrite Octahedra*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010. 2010(3): pp. 419-426.
108. Cacela, C., et al., *A combined matrix-isolation infrared spectroscopy and MO study of 1-amino-2-propanol*. Vibrational Spectroscopy, 2001. 26(1): pp. 113-131.
109. Mahmoodi, N., *Synthesis of magnetic carbon nanotube and photocatalytic dye degradation ability*. Environmental Monitoring and Assessment, 2014. 186(9): pp. 5595-5604.
110. Gabal, M.A., et al., *MWCNTs decorated with Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ nanoparticles for removal of crystal-violet dye from aqueous solutions*. Chemical Engineering Journal, 2014. 255: pp. 156-164.
111. Zhou, L., et al., *Development of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb(II)*. Journal of Hazardous Materials, 2014. 265: pp. 104-114.
112. Kumar, C.S.S.R., *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. Springer Berlin Heidelberg, New York, USA, 2012.
113. Jacintho, G.V., et al., *Structural investigation of MFe₂O₄ (M = Fe, Co) magnetic fluids*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(18): pp. 7684-7691.
114. Ahlawat, A. and Sathe, V., *Raman study of NiFe₂O₄ nanoparticles, micrométrico and films: effect of laser power*. Journal of Raman Spectroscopy, 2011. 42(5): pp. 1087-1094.
115. Chandramohan, P., et al., *Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. 184(1): pp. 89-96.
116. Naik, S. and Salker, A., *Change in the magnetostructural properties of rare earth doped cobalt ferrites relative to the magnetic anisotropy*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(6): pp. 2740-2750.
117. Shemer, G., et al., *Tuning a colloidal synthesis to control Co²⁺ doping in ferrite nanocrystals*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(39): pp. 14334-14338.

118. Atkins, P., et al., *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, New York, USA, 2006.
119. Wang, J., et al., *Cation distribution of $MnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized under an induced magnetic field*. International Journal of Modern Physics B, 2007. 21(05): pp. 723-729.
120. Kravtsov, E., et al., *Site-specific local structure of Mn in artificial manganese ferrite films*. Physical Review B, 2006. 74(10): pp. 104114.
121. Varshney, D., et al., *Substitutional effect on structural and magnetic properties of $A_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($A = Zn, Mg$ and $x = 0.0, 0.5$) ferrites*. Journal of Molecular Structure, 2011. 1006(1–3): pp. 447-452.
122. Scheffe, J.R., et al., *Hydrogen production via chemical looping redox cycles using atomic layer deposition-synthesized iron oxide and cobalt ferrites*. Chemistry of Materials, 2011. 23(8): pp. 2030-2038.
123. Pazik, R., et al., *Facile non-hydrolytic synthesis of highly water dispersible, surfactant free nanoparticles of synthetic MFe_2O_4 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) ferrite spinel by a modified Bradley reaction*. RSC Advances, 2013. 3(30): pp. 12230-12243.
124. Munir, K.S., et al., *Quantitative Analyses of MWCNT-Ti Powder Mixtures using Raman Spectroscopy: The Influence of Milling Parameters on Nanostructural Evolution*. Advanced Engineering Materials, 2015. 17(11): pp. 1660-1669.
125. Lobo, A., et al., *Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman*. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 2008. 24(2): pp. 98-103.
126. Jorio, A., et al., *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer, Berlin, Germany, 2007.
127. Odedairo, T., et al., *One-pot synthesis of carbon nanotube–graphene hybrids via syngas production*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(5): pp. 1418-1428.
128. MacKenzie, K., et al., *A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion*. Separation and Purification Technology, 2009. 66(2): pp. 209-222.
129. Liu, J., et al., *Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes*. Carbon, 2007. 45(4): pp. 885-891.
130. Fu, H., et al., *Simple fabrication of strongly coupled cobalt ferrite/carbon nanotube composite based on deoxygenation for improving lithium storage*. Carbon, 2013. 65: pp. 112-123.

131. Wang, W., et al., *XPS and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by a Polyacrylamide Gel Route*. Materials Transactions, 2012. 53(9): pp. 1586-1589.
132. Zhou, Z., et al., *Electronic structure studies of the spinel CoFe₂O₄ by X-ray photoelectron spectroscopy*. Applied Surface Science, 2008. 254(21): pp. 6972-6975.
133. Chen, J., et al., *Magnetically separable and durable MnFe₂O₄ for efficient catalytic ozonation of organic pollutants*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(15): pp. 6297-6306.
134. Yin, S., et al., *Synergistic contributions by decreasing overpotential and enhancing charge-transfer in alpha-Fe₂O₃/Mn₃O₄/graphene catalysts with heterostructures for photocatalytic water oxidation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. 16(23): pp. 11289-96.
135. Yadav, R., et al., *Structural, Cation Distribution, and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized Using a Starch-Assisted Sol-Gel Auto-Combustion Method*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2015. 28(6): pp. 1851-1861.
136. Yao, Y., et al., *Magnetic recoverable MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants*. Journal of Hazardous Materials, 2014. 270: pp. 61-70.
137. Antic, B., et al., *Magnetization enhancement and cation valences in nonstoichiometric (Mn,Fe)_{3-δ}O₄ nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2012. 111(7): pp. 074309.
138. Zhang, L. and Wu, Y., *Sol-Gel synthesized magnetic MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles as novel catalyst for oxidative degradation of methyl orange*. Journal of Nanomaterials, 2013. 2013: pp. 2-2.
139. Meng, B., et al., *Low-temperature synthesis of Mn-based mixed metal oxides with novel fluffy structures as efficient catalysts for selective reduction of nitrogen oxides by ammonia*. Chemical Communications, 2014. 50(82): pp. 12396-12399.
140. Zhu, Y.-P., et al., *Hollow cobalt phosphonate spherical hybrid as high-efficiency Fenton catalyst*. Nanoscale, 2014. 6(19): pp. 11395-11402.

141. Barea, E., et al., *Synthesis and characterization of stabilized subnanometric cobalt metal particles*. Journal of American Chemical Society, 2005. 127(51): pp. 18026-30.
142. Yan, J., et al., *Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO₂ composites as supercapacitor electrodes*. Carbon, 2010. 48(13): pp. 3825-3833.
143. Moulder, J.F., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., Minnesota, USA, 1995.
144. Li, X., et al., *Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes by pyrolysis of melamine*. Applied Physics A, 2013. 113(3): pp. 735-739.
145. Gwag, J.-S. and Sohn, Y.-K., *Interfacial natures and controlling morphology of Co oxide nanocrystal structures by adding spectator Ni ions*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2012. 33(2): pp. 505-510.
146. Chen, Z., et al., *Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells*. Carbon, 2010. 48(11): pp. 3057-3065.
147. Ratso, S., et al., *Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media*. Carbon, 2014. 73: pp. 361-370.
148. Point, S., et al., *XPS and NEXAFS characterisation of plasma deposited vertically aligned N-doped MWCNT*. Diamond and related materials, 2005. 14(3): pp. 891-895.
149. Fernandes, C., et al., *Gold nanoparticles decorated on Bingel–thiol functionalized multiwall carbon nanotubes as an efficient and robust catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2014. 486: pp. 150-158.
150. Lipińska, M.E., et al., *New insights into the functionalization of multi-walled carbon nanotubes with aniline derivatives*. Carbon, 2012. 50(9): pp. 3280-3294.
151. Lipińska, M., et al., *Iron(III) porphyrin anchored onto organosilylated multiwalled carbon nanotubes as an active catalyst for epoxidation reactions under mild conditions*. Journal of Materials Science, 2014. 49(4): pp. 1494-1505.
152. Wang, Y., et al., *Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing*. ACS Nano, 2010. 4(4): pp. 1790-1798.
153. Sun, S., et al., *Ultrathin single crystal Pt nanowires grown on N-doped carbon nanotubes*. Chemical Communications, 2009. 45: pp. 7048-7050.

154. Jeon, I., et al., Direct nitrogen fixation at the edges of graphene nanoplatelets as efficient electrocatalysts for energy conversion. *Scientific Reports*, 2013. 3(2260): pp. 1-7.
155. Bandosz, J. and Ania C., *Surface chemistry of activated carbons and its characterization*. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, 2006. 7: pp. 159-229.
156. Lin, X., et al., *Photocatalytic Activity of a Bi-Based Oxychloride Bi₃O₄Cl*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(48): pp. 24629-24634.
157. Zhou, J., et al., *Rattle-type Carbon–Alumina Core–Shell Spheres: Synthesis and Application for Adsorption of Organic Dyes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. 4(4): pp. 2174-2179.
158. Chen, R., et al., *Hierarchically porous MnO₂ microspheres with enhanced adsorption performance*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. 1(38): pp. 11682-11690.
159. Zhang, Y.X., et al., *pH-Dependent Degradation of Methylene Blue via Rational-Designed MnO₂ Nanosheet-Decorated Diatomites*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(17): pp. 6966-6977.
160. Yuh-Shan, H., *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*. Scientometrics, 2004. 59(1): pp. 171-177.
161. Ai, L., et al., *Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: kinetics, isotherms, and thermodynamics*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011. 56(8): pp. 3475-3483.
162. Ma, J., et al., *Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution by Alkali-Activated Multiwalled Carbon Nanotubes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. 4(11): pp. 5749-5760.
163. Ismadji, S., et al., *Clay Materials for Environmental Remediation*. Springer, New York, USA, 2015.
164. Ho, Y.-S., *Review of second-order models for adsorption systems*. Journal of Hazardous Materials, 2006. 136(3): pp. 681-689.
165. Tan, I.A.W., et al., *Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 164(2–3): pp. 473-482.

166. Toor, M. and Jin, B., *Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye*. Chemical Engineering Journal, 2012. 187: pp. 79-88.
167. Chen, H., et al., *Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae*. Journal of Hazardous Materials, 2011. 192(1): pp. 246-254.
168. Liu, Y. and Sun, D., *Development of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. 72(3-4): pp. 205-211.
169. Hassan, M., et al., *Enhanced Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye under the Daylight Irradiation over CN-TiO₂ Modified with OMS-2*. Materials, 2014. 7(12): pp. 8024.
170. Arshadi, M., et al., *A practical organometallic decorated nano-size $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed-oxides for methyl orange removal from aqueous solution*. Applied Surface Science, 2013. 280: pp. 726-736.