UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese de óxidos de ferro nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos e porosos, estudo do seu comportamento térmico e aplicações em processos de adsorção

Gustavo dos Reis Gonçalves

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória
2015

Gustavo dos Reis Gonçalves

Síntese de óxidos de ferro nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos e porosos, estudo do seu comportamento térmico e aplicações em processos de adsorção

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jair C. C. Freitas

VITÓRIA
2015

Síntese de óxidos de ferro nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos e porosos, estudo do seu comportamento térmico e aplicações em processos de adsorção

Gustavo dos Reis Gonçalves

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

_____

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

_____

Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira
Universidade Federal de Minas Gerais

_____

Prof. Dr. Ana Brígida Soares
Instituto Federal do Espírito Santo

_____

Prof. Dr. Priscila Paiva Luz
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, 03 de Setembro de 2015

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À CAPES, pela bolsa de mestrado, CNPq e a UFES pelo fomento dos projetos de pesquisa.

Publicações (período 2013-2015)

Relacionadas ao conteúdo desta dissertação:

- "Synthesis of nanostructured iron oxides dispersed in carbon materials and in situ XRD study of the changes caused by thermal treatment" Gustavo R. Gonçalves, Miguel A. Schettino Jr, Milton K. Morigaki, Evaristo Nunes, Alfredo G. Cunha, Francisco G. Emmerich, Edson C. Passamani, Jair C. C. Freitas, **Journal of Nanoparticle Research** 17 (2015) 303-314 (aceito).

- "Magnetic and hyperfine properties of Fe_2P nanoparticles dispersed in a porous carbon matrix" G. L. Viali, G. R. Gonçalves, E. C. Passamani, J. C. C. Freitas, M.A. Schettino Jr., A. Y. Takeuchi and C. Larica, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** (submetido).

Outras:

- "Catalytic Decarboxylation of Naphthenic Acids in Crude Oils" Heloísa P. Dias, Gustavo R. Gonçalves, Jair C.C. Freitas, Alexandre O. Gomes c , Eustáquio V.R. de Castro, Boniek G. Vaz, Glória M.F.V. Aquije, Wanderson Romão, **Fuel** 158 (2015) 113-121(aceito).

- "Synthesis of graphite oxide from milled graphite studied by solid-state ^{13}C NMR" Mariana A. Vieira, Gustavo R. Gonçalves, Daniel F. Cipriano, Miguel A. Schettino Jr. , Eloi A. Silva Filho, Alfredo G. Cunha , Francisco G. Emmerich, Jair C. C. Freitas, **Carbon** (submetido).

- "Solid state ^{27}Al NMR and X-ray diffraction study of alumina–carbon composites" Thierry R. Lopes, Gustavo R. Gonçalves, Ewerton de Barcellos Jr., Miguel A. Schettino Jr., Alfredo G. Cunha, Francisco G. Emmerich, Jair C.C. Freitas, **Carbon** 93 (2015) 751-761 (aceito).

- “Preparação, caracterização e avaliação na gaseificação de celuligninas de bagaço de cana e casca de arroz: Caso de Reaproveitamento de resíduos lignocelulósicos” Paulo R. Nagipe da Silva, Gustavo R. Gonçalves, Jair C. C. Freitas, **Química Nova** (submetido).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura cristalina do Fe_2P as esferas azuis representam os átomos de fosforo e as esferas marrons os átomos de ferro.. 25
Figura 2: Representação da estrutura cristalina da Fe_2O_3 27
Figura 3: Representação da estrutura cristalina da Fe_3O_4 28
Figura 4: Estrutura do azul de metileno. 30
Figura 5: Apresentação dos alinhamentos dos momentos magnéticos dos materiais com comportamento paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético. 33
Figura 6: Representação esquemática de um material ferromagnético com domínios magnéticos. a) Monodomínio magnético, b) Multi-domínios magnéticos na ausência de um campo magnético externo, c) Multi-domínios magnéticos na presença de um campo magnético externo H. 34
Figura 7: Esquema do aparato experimental Mössbauer e a curva de transmissão da radiação γ em função da velocidade relativa; o mínimo, máximo absorção representa a condição de ressonância. 36
Figura 8: Apresenta o decaimento do ^{57}Co em ^{57}Fe indicando o spin e a diferença de energia para cada estado 36
Figura 9: Seis tipos básicos de isotermas 40
Figura 10: Imagens do babaçu *in natura* (A), de um corte transversal no babaçu (B) e do endocarpo de babaçu moído (C). 44
Figura 11: Imagens do forno Jung (A) e do forno tubular construído no LMC (B). 45
Figura 12: Imagens do cadinho de cimento refratário (A) e do cadinho de quartzo (B). 45
Figura 13: (A) Curva de calibração do forno Jung: a linha em vermelho corresponde à temperatura medida na posição da amostra e a linha em preto à temperatura programada. (B) Variação da temperatura em diferentes posições ao longo do tubo de alumina em torno da posição em que é centralizada a amostra. 47
Figura 14: Curva de calibração do forno construído no LMC do gradiente de

temperatura vertical (A) e do gradiente horizontal (B). A linha em vermelho corresponde a temperatura medida na posição da amostra e a linha em preto a temperatura programada. Os símbolos em vermelho correspondem a calibração horizontal do forno na temperatura de 800°C e o símbolo em azul é a calibração na temperatura de 400°C. 48
Figura 15: Fluxograma da preparação das amostras de carvão ativado e dos nanocompósitos de ferro. 51
Figura 16: Imagem de MEV da amostra EBC. O retângulo indicado corresponde à área analisada por EDS. 57
Figura 17: Imagem convencional de MEV (esquerda) e mapeamento de regiões ricas em carbono obtido com uso de EDS (direita) para a amostra EBC. 57
Figura 18: Curva de TG registrada sob fluxo de Ar sintético para a amostra EBC. 58
Figura 19: Imagens de MEV (A e B) e o espectro obtido por EDS (c) para a amostra EBC. 59
Figura 20: Isoterma de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 a 77K da amostra EBC (A) em B a distribuição da área em relação ao tamanho de poros da amostra EBC. 60
Figura 21: Imagens do endocarpo de babaçu moído (A) e do material obtido após o processo de impregnação com H_3PO_4 (B)..... 61
Figura 22: (A) Imagem de MEV do carvão ativado EBC_P. (B) Espectro de EDS da região demarcada em vermelho. 62
Figura 23: (A) Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 a 77 K registradas para a amostra EBC_P. (B) Distribuição da área em relação ao tamanho de poros obtida a partir dessa isoterma. 63
Figura 24: Curva de TG registrada sob fluxo de ar sintético para a amostra EBC_P. 65
Figura 25: (A) Imagem de MEV da amostra EBC_OxFe. (B) Ampliação da região demarcada em amarelo em (A). (C) Espectro de EDS da imagem em (B). 66
Figura 26: (A) Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 a 77 K registradas para a amostra EBC_OxFe. (B) Distribuição da área em relação ao tamanho de poros obtida a partir dessa isoterma. 67
Figura 27: Curvas de TG/DTA da amostra EBC_OxFe registradas sob fluxo de nitrogênio..... 68

Figura 28: Curva de TG da amostra EBC_OxFe registrada sob fluxo de ar sintético. 69
Figura 29: Difratogramas de raios-X registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas. 71
Figura 30: Espectros Mössbauer registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas. 74
Figura 31: (A) Imagem de MEV da amostra EBC_P_OxFe. (B) Espectro de EDS da região demarcada em vermelho. 76
Figura 32: (A) Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 a 77 K registradas para a da amostra EBC_P_OxFe. (B) Distribuição da área em relação ao tamanho de poros obtida a partir dessa isoterma. 77
Figura 33: Curvas de TG/DTA da amostra EBC_P_OxFe registradas sob fluxo de N_2. 78
Figura 34: Curva de TG da amostra EBC_P_OxFe registrada sob fluxo de ar sintético. 79
Figura 35: Difratograma de raios-X obtido após tratamento térmico sob atmosfera oxidante para a amostra EBC_P_OxFe. 79
Figura 36: Difratogramas de raios-X registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_P_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas. 81
Figura 37: Refinamento de estrutura utilizado para ajuste do difratograma de raios-X da amostra EBC_P_OxFe tratada a 1000 °C. A curva preta mostra o difratograma experimental, as curvas em rosa e verde correspondem aos difratogramas simulados para as fases Fe_2P e FeP, respectivamente, e a curva em vermelho corresponde à soma dessas duas contribuições. 81
Figura 38: Espectros Mössbauer registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_P_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas. 84
Figura 39: Variação com a temperatura das áreas relativas correspondentes aos dubletos A e B nos espectros Mössbauer dos nanocompósitos obtidos por tratamento térmico da amostra EBC_P_OxFe. 85
Figura 40: Espectros Mössbauer registrados nas temperaturas de 300K e 15K

para a amostra EBC_P_OxFe_1000. 86
Figura 41: Curas de magnetização (M(H)) da amostra EBC_P_OxFe_1000°C registradas nas temperaturas de 300K (Preto) e 10 K (vermelho). 87
Figura 42: Curvas de magnetização em função da temperatura [M(T)] obtidas para a amostra EBC_P_OxFe tratada a 1000°C, registradas com o campo magnético de 500 Oe. 89
Figura 43: Imagens das misturas de solução de azul de metileno com diferentes massas da amostra EBC_P para realização dos testes de adsorção, antes da agitação. 94
Figura 44: Imagens das misturas de solução de azul de metileno com diferentes massas da amostra EBC_P utilizadas nos testes de adsorção, após agitação e filtragem. O frasco indicado como SE corresponde à solução estoque (sem adsorvente). 95
Figura 45: Variação da absorbância (no comprimento de onda 665 nm) das misturas de solução de azul de metileno com os diferentes adsorventes indicados (amostras EBC, EBC_OxFe e EBC_OxFe_1000), após os ensaios de adsorção 96
Figura 46: Variação da absorbância (no comprimento de onda 665 nm) das misturas de solução de azul de metileno com os diferentes adsorventes indicados (amostras EBC_P, EBC_P_OxFe e EBC_P_OxFe_1000), após os ensaios de adsorção. O valor de absorbância correspondente à análise em branco é também indicado. 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de óxidos de ferro mais conhecidos e suas propriedades físicas 26
Tabela 2: Classificação do tamanho de poro segundo o seu diâmetro. 38
Tabela 3: Relação dos reagentes utilizados no trabalho. 44
Tabela 4 Resultados de análise elementar, teores de cinzas (valores percentuais em massa) e valores de ASE (método BET) das matrizes carbonosas. Os valores entre parênteses correspondem às incertezas das medidas. 65
Tabela 5: Valores do parâmetro t (tamanho médio de cristalito) estimado a partir das análises de DRX. 72
Tabela 6: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas. δ - deslocamento isomérico, DQ - desdobramento quadrupolar, B_{hf} - campo magnético hiperfino e AR - área relativa de absorção Mössbauer. 75
Tabela 7: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_P_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas. δ - deslocamento isomérico, DQ - desdobramento quadrupolar, B_{hf} - campo magnético hiperfino e AR - área relativa de absorção Mössbauer. 85
Tabela 8: Resultados de análise elementar, teores de cinzas (valores percentuais em massa) e valores de ASE (método BET) dos nanocompósitos sintetizados em diferentes temperaturas de tratamento térmico. 93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DTA – Análise Térmica Diferencial

ASE – Área Superficial Específica

BET – Brunauer, Emmet e Teller

CA – Carvão ativado

DRX – Difração de raios-X

UV-Vis – Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível

EM – Espectroscopia Mössbauer

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

LEMAG – Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria

LMC – Laboratório de Materiais Carbonos e Cerâmicos

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NLDFT – *Non-Local Density Functional Theory*

PPMS – *Physical Property Measurement System*

POA – Processos Oxidativos Avançados

TG – Termogravimetria

TPR – Temperatura Programada de Redução

T_c – Temperatura de Curie

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

θ - Ângulo de incidência dos raios-X

S_t – Área superficial total

H_c – Campo coercivo

B_{hf} – Campo magnético hiperfino

λ – Comprimento de onda

λ_{max} - Comprimento de onda onde a absorção da radiação UV-Vis é máxima

h – Constante de Planck

DQ – Desdobramento quadrupolar

δ – Deslocamento isomérico

d_{hkl} – Distância interplanar para conjunto de planos hkl (índices de Miller)

FC – *Field cooling*

H – Intensidade magnética

β – Largura total à meia altura do pico de difração

β_{hk} - Largura total à meia altura da banda bidimensional com índices de Miler hk

β_{obs} - Largura total à meia altura do pico de difração observada no difratograma

β_{corr} - Largura total à meia altura do pico de difração corrigida

β_{inst} - Largura total à meia altura do pico de difração de um composto padrão

μ_B – Magnéton de Bohr

P – Pressão de equilíbrio

P_0 – Pressão de vapor de saturação do adsorvato

SE – Solução Estoque

T_c –Temperatura de Curie

t –Tamanho médio de cristalito

V_m – Volume necessário para cobertura de uma monocamada

ZFC – *Zero field cooling*

RESUMO

Os materiais nanoestruturados exibem diversas propriedades físicas e químicas interessantes. Dentre elas podemos citar as propriedades magnéticas, que estão entre as mais estudadas devido à sua grande importância tecnológica. Este trabalho visa a síntese de nanopartículas de óxidos ou outros compostos de ferro suportadas em materiais carbonosos porosos derivados do endocarpo de babaçu, com especial ênfase nas transformações físicas e químicas causadas por tratamentos térmicos e no seu potencial como adsorvente em fase líquida. Como suporte, foi utilizado o endocarpo de babaçu carbonizado ou quimicamente ativado com H_3PO_4. A síntese dos nanocompósitos foi conduzida por impregnação em meio aquoso, sendo utilizados os compostos $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ e NH_4OH como fonte de ferro e agente precipitante, respectivamente. As técnicas utilizadas para a caracterização foram: análise elementar, termogravimetria, análise térmica diferencial, difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, análise textural por adsorção de nitrogênio e medidas de propriedades magnéticas. As nanopartículas foram identificadas como óxidos de ferro dispersos de forma homogênea na superfície do suporte carbonoso, com tamanho médio na ordem de nanômetros e apresentando um comportamento superparamagnético em temperatura ambiente. A execução de tratamentos térmicos em atmosfera controlada de nitrogênio em temperaturas predeterminadas de 700, 800, 900 e 1000 °C levou ao crescimento do tamanho médio de cristalitos e ao surgimento de novas fases devido ao processo de redução química das nanopartículas de óxido de ferro dispersas nos suportes ricos em carbono. Dependendo da temperatura de tratamento e do tipo de suporte, as fases formadas de forma majoritária foram: óxidos de ferro (Fe_2O_3, Fe_3O_4), ferro metálico (α-Fe, γ-Fe(C)), carbeto (Fe_3C), fosfato ($FePO_4$ e $Fe_2P_2O_7$) e fosfeto de ferro (Fe_2P). Os resultados deste trabalho mostraram que o método empregado permite a síntese de nanocompósitos com características químicas e estruturais variadas, dependendo das condições de preparação e dos tratamentos térmicos posteriormente realizados.

Palavras chave: Nanocompósitos; nanopartículas magnéticas; carvão ativado; adsorção.

ABSTRACT

Nanostructured materials exhibit many interesting physical and chemical properties, among which we can mention the magnetic properties, due to their great relevance for technological applications. This work aims at the synthesis of nanoparticles of iron oxides or other iron compounds supported on porous carbon materials derived from the endocarp of babassu coconut, with special emphasis on the physical and chemical transformations caused by heat treatments and on their potential for use in liquid phase adsorption. Two different carbon supports were used: a char obtained by the carbonization of the endocarp of babassu coconut and an activated carbon prepared from the same precursor by chemical activation with H_3PO_4. The synthesis of the nanocomposites was conducted by aqueous impregnation, using $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and NH_4OH as the source of iron and the precipitating agent, respectively. The techniques used for the characterization were: elemental analysis, thermogravimetry, differential thermal analysis, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, textural analysis by nitrogen adsorption and measurements of magnetic properties. The nanoparticles were identified as iron oxides homogeneously dispersed in the porous carbon support, with average size in the order of nanometers and showing superparamagnetic behavior at room temperature. The execution of heat treatments in a nitrogen atmosphere at predetermined temperatures of 700, 800, 900 and 1000° C led to crystallite growth and to the formation of new phases due to the chemical reduction of the iron oxide nanoparticles dispersed in the carbon-rich support. Depending on the heat treatment temperature and on the type of carbon support, the dominant phases were: iron oxides (Fe_2O_3, Fe_3O_4), metallic iron (α-Fe and γ-Fe(C)), iron carbide (Fe_3C), iron phosphate ($FePO_4$ and $Fe_2P_2O_7$) and iron phosphide (Fe_2P). The results of this study showed that the method employed enables the synthesis of nanocomposites with diverse chemical and structural characteristics, depending on the conditions of preparation and on the subsequent execution of heat treatments.

Keywords: Nanocomposites; magnetic nanoparticles; activated carbon; adsorption.

SUMÁRIO

1 Introdução 18
1.1 Aspectos gerais sobre a água e o saneamento básico 19
1.2 Carvão ativado 20
1.3 Biomassa 21
1.4 Nanocompósitos 21
1.5 Nanocompósitos de Fosfato e Fosfeto de ferro em carvões ativados. 23
1.5.1 Fosfato de ferro 23
1.5.2 Fosfeto de ferro 24
1.6 Óxidos de ferro 25
1.6.1 Hematita 26
1.6.2 Magnetita 27
1.7 Adsorção em fase líquida 28
1.8 Técnicas de caracterização 30
1.8.1 Análise Térmica 30
1.8.2 Difratometria de raios-X 31
1.8.3 Propriedades magnéticas 32
1.8.4 Espectroscopias Mössbauer 34
1.8.5 Análise Textural 38
2 Objetivos 42
3 Materiais e Métodos 43
3.1 Preparação das amostras 43
3.2 Reagentes 44
3.3 Calibração dos fornos utilizados nos tratamentos térmicos 44
3.4 Processo de carbonização 48
3.5 Processo de ativação 48
3.6 Síntese dos nanocompósitos 49
3.7 Tratamento térmico nos nanocompósitos 49
3.8 Caracterização dos compostos 52
3.8.1 Determinação do teor de ferro por espectrometria de absorção atômica 52
3.8.2 Análise Elementar 52
3.8.3 Termogravimetria acoplada DTA 53
3.8.4 Difratometria de raios-X 53
3.8.5 Espectroscopia Mössbauer 53
3.8.6 Análise textural 54

3.8.7 Propriedades magnéticas 54
3.8.8 Microscopia eletrônica de varredura 55
3.8.9 Ensaios de adsorção em fase líquida 55
4 Resultados e discussão 56
4.1 Caracterização das matrizes 56
4.1.1 Processo de carbonização 56
4.1.2 Processo de ativação 61
4.2 Caracterização dos nanocompósitos 65
4.2.1 Amostra EBC_OxFe 65
4.2.2 Amostra EBC_P_OxFe 75
4.2.3 Análise Elementar e ASE dos nanocompósitos 89
4.3 Adsorção em fase líquida 93
5 Conclusão 98
6 Referências 102

1 Introdução

Este trabalho apresenta um estudo detalhado da produção e caracterização dos carvões obtidos e nanocompósitos a partir da carbonização e ativação do endocarpo de babaçu, utilizando as técnicas de análise textural, microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG), difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer como as principais técnicas de caracterização. Após a produção dos carvões foi realizada a síntese dos nanocompósitos contendo ferro utilizando os carvões como suporte e foram feitos tratamentos térmicos em temperaturas fixas para avaliar as transformações estruturais e a estabilidade dos nanocompósitos formados. Foram escolhidos alguns nanocompósitos e os carvões produzidos para os testes de adsorção em fase líquida do corante azul de metileno e a sua remoção foi quantificada utilizando a técnica de espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS) [1].

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. Na sequência do Capítulo 1 é apresentada uma descrição geral sobre os métodos de preparação de carvões ativados e da síntese de nanopartículas por via úmida utilizando o método de precipitação. Segue-se uma breve revisão sobre as propriedades de alguns óxidos, fosfatos e fosfetos de ferro importantes para análises dos resultados encontrados neste trabalho, dando ênfase às suas características estruturais, químicas e magnéticas. Por fim, é discutido o processo de adsorção em fase líquida.

No Capítulo 2 são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho. O Capítulo 3 descreve como as matrizes carbonosas foram preparadas, os reagentes utilizados e o procedimento de síntese dos nanocompósitos. É apresentada uma descrição geral das principais técnicas de caracterização utilizadas. Os resultados e discussão deste trabalho serão apresentados no Capítulo 4 e o Capítulo 5 apresenta a conclusão deste trabalho, bem como algumas perspectivas de aprofundamento da pesquisa aqui reportada.

1.1 Aspectos gerais sobre a água e o saneamento básico

A água é um recurso de grande valor para qualquer povo ou nação, seja por questões básicas de sobrevivência, seja por razões estratégicas. A contaminação das nascentes por efluentes domésticos e industriais em países subdesenvolvidos é uma ameaça grave para o meio ambiente. Dados do relatório da organização das nações unidas (ONU) de desenvolvimento humano de 2006 [2] alertam para a urgência em reformas abrangentes no sistema de saneamento e na produção de água potável. O mundo tem atingido resultados aquém dos que são necessários no processo do tratamento de água, especialmente nos países mais pobres. Há uma estimativa de que no ano 2015 continuarão a existir mais de 800 milhões de pessoas sem acesso à água e 1,8 milhões sem acesso ao saneamento básico [2].

Tendo em vista tal cenário, inovações tecnológicas no tratamento de água para o consumo humano são de fundamental importância para garantia do cumprimento dos padrões de potabilidade mais rigorosos, à medida que novos estudos são feitos para remoção progressiva de contaminantes, em concentrações cada vez menores, capazes de resultar em efeitos crônicos à saúde [3].

Considerando o aumento do consumo de produtos geradores de resíduos tóxicos e que muitos deles não são removidos das águas eficientemente pelo tratamento convencional, e diante da fixação de padrões de potabilidade cada vez mais restritivos e da queda da qualidade das águas dos mananciais, torna-se necessário o uso de tratamentos que removam esses microcontaminantes das águas de abastecimento. Dentre os vários tipos de tratamentos existentes, tais como a filtração lenta, processos de separação por membranas, oxidação com ozônio e processos oxidativos avançados, destaca-se a adsorção em carvão ativado. Esta tecnologia é considerada uma das mais efetivas para o tratamento de água, e suas vantagens incluem alta eficiência na remoção de microcontaminantes e facilidade de operação [4].

1.2 Carvão ativado

Os carvões ativados (CA) são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. O CA pode ser produzido a partir de várias matérias primas de origem natural como: madeiras, vegetais, bagaço de cana-de-açúcar, sementes de frutas e casca do babaçu ou seu endocarpo, dentre outros [3,5,6]. O processo de produção do CA envolve em geral duas etapas principais: a carbonização ou pirólise da matéria-prima e a ativação do material carbonizado [7,8]. O processo de carbonização consiste na decomposição térmica da matéria orgânica por volta de 400°C, com liberação de produtos voláteis como: CO, CO_2, H_2 e CH_4 [9]. O que sobra são os elementos inorgânicos e o esqueleto carbonizado. Esse processo produz um material carbonoso com baixa área superficial específica (ASE), tipicamente na faixa de algumas centenas de m^2/g, pois a sua estrutura porosa é muito rudimentar [10]. Os parâmetros importantes que determinam a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o tempo de residência, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria prima. A segunda etapa consiste na ativação, que pode ser de natureza física ou química. Na ativação física, utilizam-se as propriedades oxidantes de alguns gases como vapor de água, monóxido de carbono ou dióxido de carbono em temperaturas altas (800-1000 °C) para promover uma oxidação superficial, gerando assim defeitos na estrutura do material carbonoso. Em geral ativação física produz uma estrutura de poros do tipo fenda com dimensões bem pequenas na escala de microporos (dimensões < 2nm) [11,12]. Na ativação química, utilizam-se substâncias químicas como hidróxidos de metais alcalinos e H_3PO_4, dentre outros [13,14]. A temperatura de ativação é em geral baixa em comparação com a utilizada na ativação física, tipicamente por volta de 400 - 700 °C. Esse tipo de ativação pode mudar de maneira significativa as características do carvão produzido. O processo resulta em uma estrutura de poros com diâmetros na faixa 2-50 nm e é um método muito usado para a produção de carvões para aplicação no tratamento de água [15]. As vantagens da ativação química sobre a ativação física são: baixo custo energético – já que o processo requer temperaturas mais baixas do que o processo físico –, grande rendimento do produto final e uma alta

ASE, podendo atingir valores de até 2500 m^2/g [8]. Já na ativação física, os produtos utilizados para a ativação podem ser oriundos de resíduos gasosos de uma indústria, como na produção de coque que gera uma grande quantidade de subprodutos como CO_2 e CO.[16].

1.3 Biomassa

"A abundante vida vegetal e animal do nosso planeta é armazenadora da energia solar em substâncias químicas, sendo um recurso renovável que chamamos de biomassa" [17]. Considerando que muitas atividades econômicas originam um grande volume de resíduos vegetais de diferentes origens, estas ocasionam grande alteração no meio e necessitam de destinação e tratamento adequado. Dentre esses resíduos, destacam-se os resíduos do fruto babaçu, que possui o nome científico de "*Orbignya phalerata Martius*" [18]. Este fruto é proveniente da região Amazônica e da Mata Atlântica. O principal produto extraído do babaçu são as amêndoas contidas em seus frutos, que possuem valor mercantil e industrial, sendo que no Estado do Maranhão a extração de sua amêndoa envolve o trabalho de mais de 20 mil famílias [19]. Entretanto, a casca do babaçu (endocarpo/epicarpo) é em geral descartada e amontoada em locais inadequados, sem que esses rejeitos sejam comercializados ou aproveitados. Uma maneira de solucionar esse desperdício é produzir carvão ativado a partir do resíduo da extração da amêndoa do babaçu e gerar um valor agregado para esse material de biomassa [19,20].

1.4 Nanocompósitos

Ao longo das duas últimas décadas um novo paradigma na ciência vem cada vez mais ganhando espaço. Trata-se da nanotecnologia, ramo através do qual as dimensões e as propriedades dos materiais são tratadas em escala nanométrica (10^{-9}m), envolvendo vários pesquisadores em áreas multidisciplinares como a física, química, ciência dos materiais e a biologia, demonstrando assim um amplo interesse nesse ramo da ciência. Neste sentido, o número de métodos empregados para obter materiais com essas dimensões de modo controlado tem crescido a cada ano. Dentre os métodos de obtenção de materiais nanoestruturados, destacam-se: precipitação [21,22], sol-gel [23],

moagem [24], estabilizados por micelas [25,26] além de outros métodos químicos [27]. A redução de tamanho para dimensões em nanoescala faz com que surjam novos fenômenos que são completamente diferentes daqueles em materiais em macroescala. Materiais nanométricos que possuem propriedades magnéticas também possuem particularidades intrínsecas, como a existência de um único domínio magnético, que são denominados monodomínios. Acima da temperatura de bloqueio, aparecem fenômenos com mudanças nas propriedades ópticas e o superparamagnetismo, que podem ser aplicados em diversos campos da ciência e da tecnologia [28].

As novas propriedades físicas e químicas que surgem em nanoescala estão relacionadas com o tamanho reduzido dessas partículas e pelo aumento da área superficial. O aumento na área superficial provoca um ganho significativo na reatividade, desempenhando assim um papel notável em processos químicos, especialmente em sensores e catálise heterogênea, na qual se observa um aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador [29]. Os óxidos de ferro e outros compostos nanoestruturados de ferro dispersos em materiais porosos enquadram-se em um grande número de aplicações em catálise, separação magnética, processos oxidativos via sistema Fenton, entre outros [30,31]. A utilização de carvões porosos como suportes para as nanopartículas permite a produção de nanocompósitos magnéticos com propriedades benéficas, tais como uma boa estabilidade térmica, e elevada área superficial, reduzido tamanho das partículas e dispersão homogênea das partículas, entre outras [31]. Estas características podem conduzir a uma melhoria significativa na atividade química dos óxidos de ferro nanoestruturados [30]. Rotas químicas por via úmida estão entre os métodos mais utilizados para a preparação de nanocompósitos que envolvem a dispersão de nanopartículas magnéticas em suportes porosos, permitindo a síntese de produtos com propriedades físicas e químicas variadas. Compreender as transformações térmicas que dão origem às diferentes formas de óxidos de ferro – incluindo as fases amorfas e nanocristalinas – é um importante passo para a otimização dos métodos de preparação desses materiais; podemos citar alguns tipos de sínteses por via úmida [28]:

O método de síntese por precipitação pode ser descrito a partir da formação de um líquido homogêneo que contem em geral o seu íon metálico de interesse e

após a adição de uma base esse íon será precipitado na forma de hidróxido ou na sua forma hidratada. Esse tipo de síntese necessita de pouco controle experimental como: pH, agitação, temperatura, velocidade na adição do agente precipitante [25].

1.5 Nanocompósitos de Fosfato e Fosfeto de ferro em carvões ativados

Rotas sintéticas para a produção de nanopartículas de fosfatos e fosfetos de ferro podem ser encontradas em diversos artigos e algumas referências são citadas aqui [32–35]. O uso de nanopartículas de fosfatos e fosfetos de ferro para aplicação em processos oxidativos avançados envolvendo catálise heterogênea tem gerado o interesse da comunidade científica na última década [36,37], ficando evidente a necessidade de buscar rotas sintéticas alternativas para a produção desses compostos.

Processos sintéticos já estabelecidos para a produção de fosfatos e fosfetos de ferro utilizam tratamentos térmicos em altas temperaturas em conjunto com gases com propriedades redutoras como o hidrogênio acompanhado de elevadas pressões no processo de síntese [38], o que torna o processo de síntese complexo e com alto risco devido à reatividade do hidrogênio. Desta forma, um processo alternativo de síntese como a redução carbotérmica, que utiliza carbono como agente redutor em altas temperaturas, é muito mais viável por se tratar de um método mais seguro e com menor custo de produção devido à utilização de equipamentos mais simples.

1.5.1 Fosfato de ferro

O fosfato de ferro ($FePO_4$) apresenta uma estrutura do tipo α-bernalita, com fórmula do tipo ABO_4 (A = Fe; B = P), sendo análoga à estrutura do α-quartzo, constituído de um arranjo de hélices de tetraedros [38].

Trabalhos recentes citam a importância dos fosfatos de metais de transição como o ferro [37], para aplicações variadas, incluindo oxidação do metano [33], decomposição de alguns compostos (como formaldeído e acetato de amônio) e outras.

1.5.2 Fosfeto de ferro

O fosfeto de ferro (Fe_2P) possui grande interesse científico devido a suas propriedades magnéticas como ferromagnetismo, magnetorresistência e efeito magnetocalórico [39]. No entanto, esses fenômenos apresentam particularidades quando o sistema possui um tamanho de crsitalito muito reduzido, na ordem de nanômetros. Alguns trabalhos reportam alterações nas propriedades magnéticas do material [40,41] e/ou ocorrência de novos fenômenos como o superparamagnetismo, o que será detalhado mais à frente na Seção 1.8.3. O composto Fe_2P é paramagnético em temperatura ambiente, possuindo uma transição para o estado ferromagnético à temperatura de Curie (T_C) de 215 K reportado na literatura [42], mas o composto Fe2P pode ser encontrado na sua forma não estequiométrica $Fe_{2-x}P$, isto é, com quantidades diferentes no composto no intervalo de $0,03 < x < 0,06$, podendo apresentar uma transição de fase metamagnética com valores de T_C na ordem de 150 K valores esse que é muito menor do que os encontrados na fase estequiométrica. Essas características magnéticas podem ser utilizadas para caracterizar as fases estequiométricas e não estequiométricas do composto $Fe_{2-x}P$ [34,40]. A estrutura cristalina do composto Fe_2P é apresentada na Figura 1, onde pode ser observada a ocorrência de sítios tetraédricos (indicados como FeI) e sítios piramidais (FeII) [34,39,43–45].

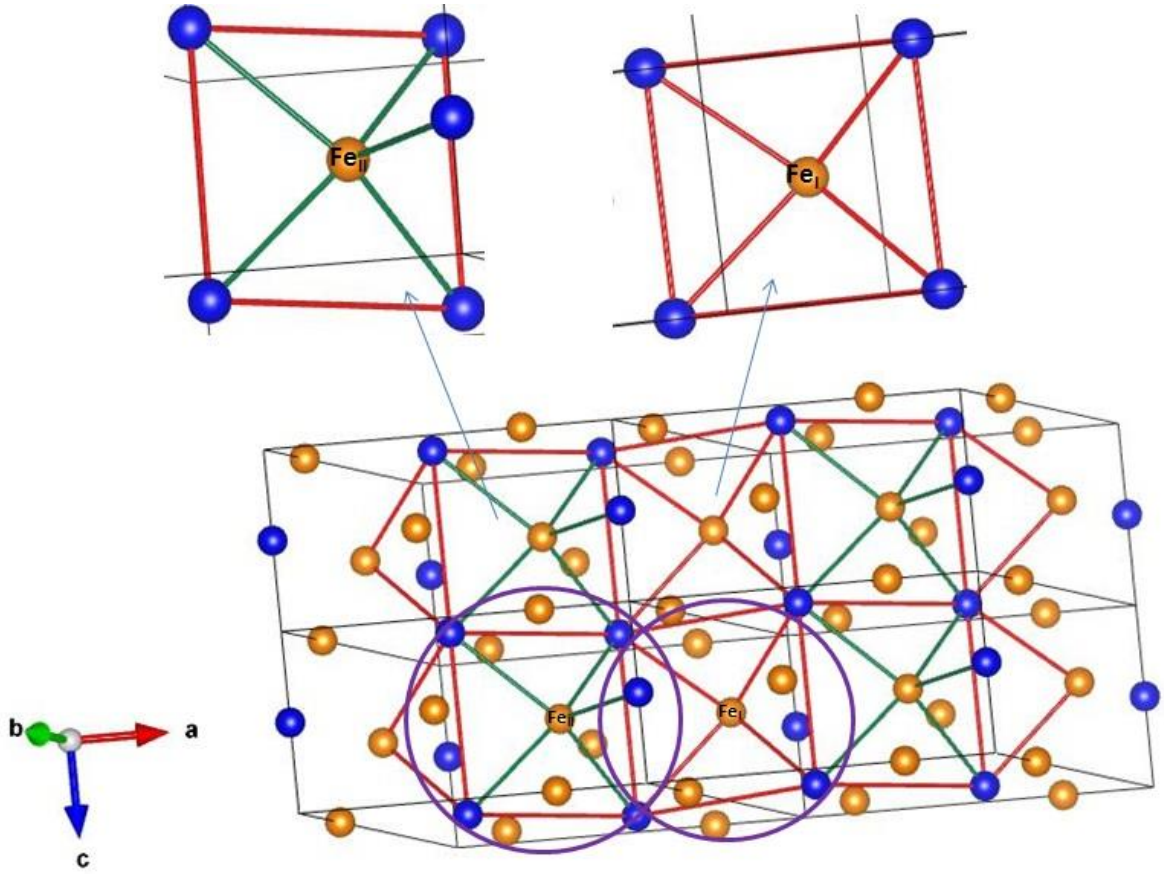

Figura 1: Representação da estrutura cristalina do Fe_2P as esferas azuis representam os átomos de fosforo e as esferas marrons os átomos de ferro.

1.6 Óxidos de ferro

O acúmulo de ferro nos solos depende de maneira geral de diversos fatores, principalmente do tipo de pedogênese da rocha e da idade do solo [46]. Dentre os dezesseis tipos de óxido e oxi-hidróxidos de ferro conhecidos existem podemos citar os três mais conhecido, as quais estão listadas na Tabela 1. Apesar de esses compostos serem quimicamente simples, formados apenas por ferro, oxigênio e hidrogênio eles são bastante diferentes quanto às suas estruturas cristalinas, cristalinidade e propriedades magnéticas [30].

Será realizada uma breve revisão sobre os vários tipos de óxidos de ferro e suas propriedades químicas, físicas, estruturais e magnéticas.

Tabela 1: Tipos de óxidos de ferro mais conhecidos e suas propriedades físicas [30].

Óxido	Estrutura	Tipo de Magnetismo
Hematita (Fe_2O_3)	Romboédrica ou hexagonal	Fracamente Ferrimagnética
Magnetita (Fe_3O_4)	Cúbica	Ferrimagnética
Wustita ($Fe_{1-x}O$)	Cúbica	Antiferromagnética

1.6.1 Hematita

A hematita é o mais antigo e o mais conhecido dentre todos os óxidos de ferro. Pode ser encontrado facilmente em solos e rochas. Esta apresenta uma coloração vermelha se finamente pulverizada ou negra ou cinza metálico se muito cristalina. É extremamente estável, apresentando-se como a fase final das transformações de outros óxidos de ferro.

A fase hematita apresenta a mesma formula molecular da maguemita (γ-Fe_2O_3), porém com estruturas cristalinas diferentes. A hematita pode ser descrita com um arranjo hexagonal compacto (hcp) formada por pares de grupos $Fe(O)_6$ octaédricos ligados entre si (Figura 2). A hematita podendo ser obtida a partir do tratamento térmico da maguemita passando de uma estrutura cúbica para a hexagonal. E é fracamente ferrimagnética à temperatura ambiente, mas acima da temperatura de Curie (Tc) de 956 K é paramagnética [30].

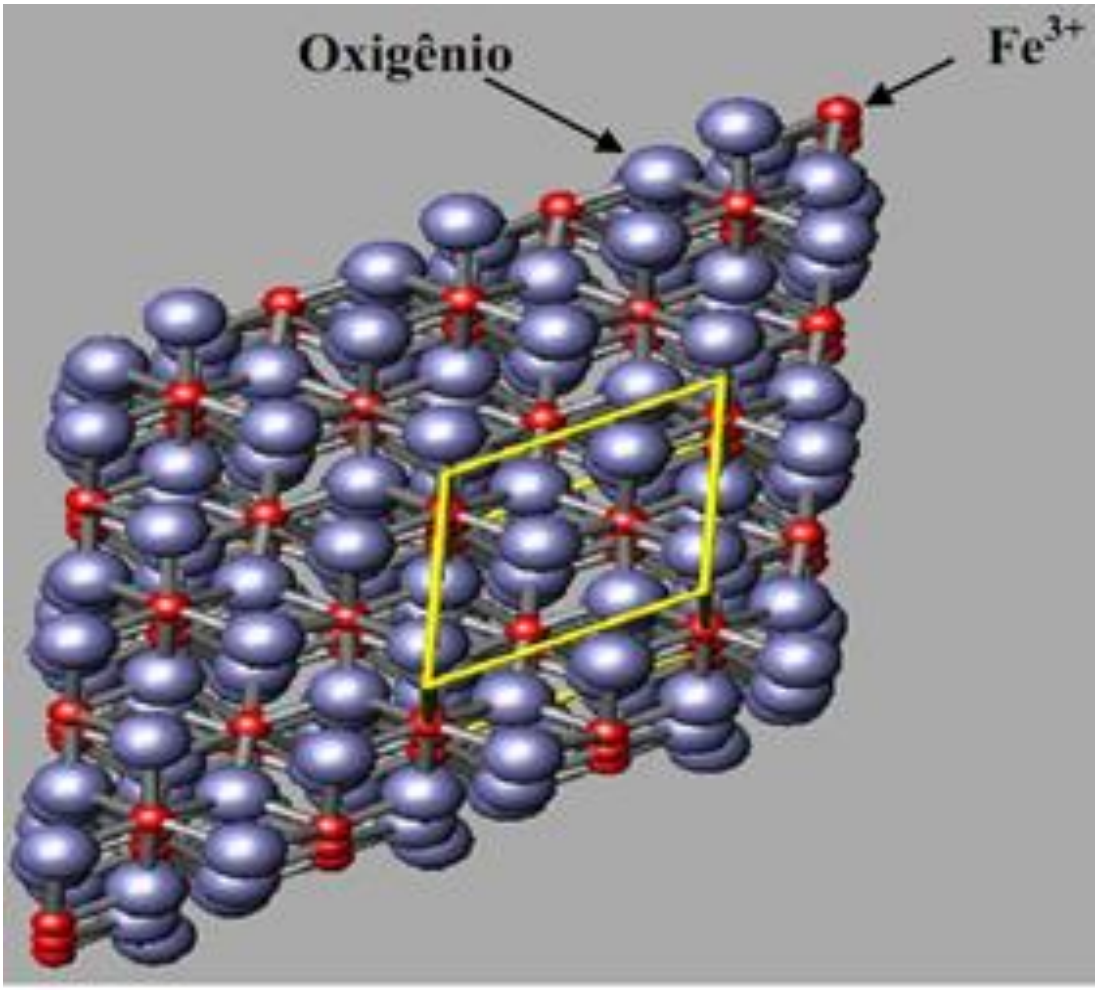

Figura 2: Representação da estrutura cristalina da Fe_2O_3 [47].

1.6.2 Magnetita

A magnetita é um mineral de coloração preta responsável pelas propriedades magnéticas das rochas. A sua ocorrência é rara na forma pura e possui magnetização teórica (σ) = 100 J T^{-1} K g^{-1} à 20°C [48]. Esta Possui uma célula unitária cúbica de face centrada (CFC) com sítios octaédricos e tetraédricos, como pode ser observado na Figura 3, ocasionando assim estrutura do tipo espinélio como discutido no parágrafo anterior. À temperatura ambiente a magnetita é ferrimagnética, e paramagnética acima de T_C = 850 K [49].

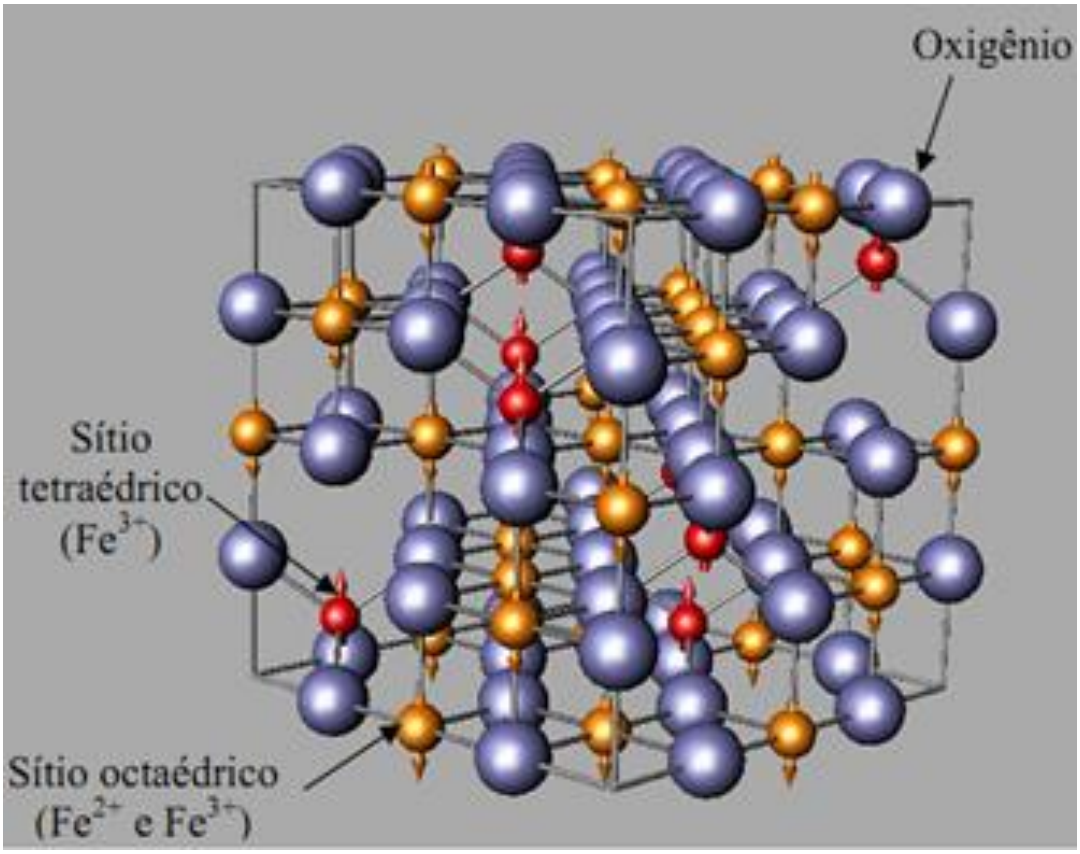

Figura 3: Representação da estrutura cristalina da Fe_3O_4 [47].

1.7 Adsorção em fase líquida

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual uma substância em uma fase gasosa ou líquida é acumulada na superfície de uma fase sólida. O material adsorvido é chamado de adsorvato e a fase sólida em que acontece a adsorção é chamada de adsorvente. O processo contrário à adsorção, que consiste da remoção das moléculas da superfície do adsorvente, é chamado de dessorção. A adsorção é um fenômeno que depende de dois fatores principais: primeiro, a área superficial (AS) do adsorvente, a qual vai delimitar a quantidade de material que pode ser adsorvida, ou seja, quanto maior a AS maior será a capacidade de adsorção do adsorvente; o segundo fator a ser observado é o volume dos poros do adsorvente, que pode ser seletivo para algum tipo de molécula. Desta forma, para obter um rendimento apreciável em um processo de adsorção há a necessidade de caracterizar o adsorvente considerando as duas propriedades citadas.

Durante o processo de adsorção, as moléculas encontradas na fase líquida são atraídas para a zona interfacial (zona entre o sólido e o líquido) devido à existência de forças atrativas [50], tais como interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Após o estabelecimento dessas interações adsorvente / adsorvato, as moléculas interagem com a superfície do sólido. Há dois tipos de adsorção: a adsorção física, ou fisissorção, e a adsorção química, ou quimissorção. Neste trabalho iremos estudar e abordar somente a fisissorção tanto para caracterização do carvão ativado utilizando isotermas de adsorção/dessorção de N_2 que será abordada na Seção 1.8.5 e a adsorção em fase líquida.

O processo de adsorção de em materiais sólidos é uma alternativa para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos. Estudos recentes mostraram a viabilidade nos processos de adsorção de materiais inorgânicos [51–53]. Em particular, materiais como ferridrita ou outras formas de óxidos de ferro apresentam alta capacidade de remoção de compostos de arsênio e outros contaminantes de água, devido à elevada afinidade desses materiais para a formação de complexos Fe:As muito estáveis [54].

Já na adsorção de compostos orgânicos, como, por exemplo, os corantes utilizados na indústria têxtil, os adsorventes mais utilizados são aqueles constituídos de carvões ativados devido às suas estruturas porosas e à presença de grupos químicos funcionais em sua superfície que promovem uma maior eficiência na adsorção de corantes aniônicos [4]. A técnica de purificação nesse caso baseia-se na remoção do corante através da passagem da amostra por um carvão ativado. Esse método é muito efetivo para tratamento de volumes em pequena escala, pois o processo é considerado lento quando comparado com outros métodos utilizados como a nanofiltração e osmose reversa para remoção de efluentes têxteis [15].

Os nanocompósitos sintetizados neste trabalho, formados pela combinação de materiais carbonosos porosos e nanopartículas de óxidos (ou outros compostos) de ferro, geram uma combinação peculiar para processos de tratamento de efluentes, pois o carvão ativado pode ser usado em muitos processos de adsorção de matéria orgânica, como já foi citado anteriormente, enquanto que as nanopartículas de óxidos de ferro podem ser usadas em processos oxidativos avançados via sistema Fenton [55]. Esse processo proporciona a degradação da

matéria orgânica via produção de um radical hidroxila (·OH) na presença de catalisadores a base de ferro (III) e, devido à presença do carvão ativado e sua a sua alta ASE, a matéria orgânica degradada pode ser adsorvida. Dessa forma, compósitos formados por carvões ativados contendo óxidos de apresentam um grande potencial para remoção simultânea de compostos inorgânicos e orgânicos presentes nos efluentes industriais [25,56,57].

Como relatado anteriormente, os testes de adsorção descritos neste trabalho foram realizados utilizando como adsorvato o azul de metileno (Figura 4), que é um composto aromático heterocíclico, muito solúvel em água, sendo utilizado na indústria como corante orgânico catiônico, desinfetante e antisséptico, dentre outras aplicações [58].

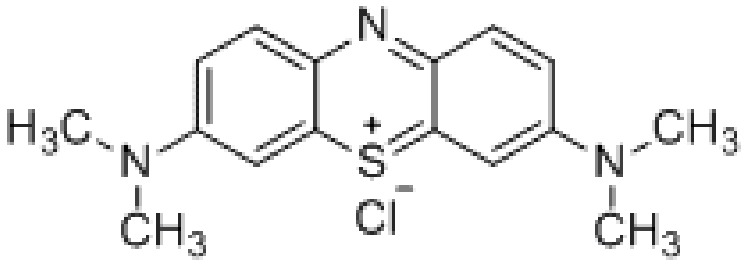

Figura 4: Estrutura do azul de metileno.

1.8 Técnicas de caracterização

1.8.1 Análise Térmica

Técnicas de análises térmicas como a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA), constituem métodos bastante utilizados no estudo das transformações térmicas envolvendo materiais nanoestruturados. A compreensão desses processos químicos e físicos – dentre os quais podemos citar as reações de decomposição de materiais orgânicos, cristalização de fases amorfas, mudanças de fases e processos de crescimento de grão – é de grande relevância para o entendimento das propriedades dos materiais e para as suas potenciais aplicações [31].

1.8.2 Difratometria de raios-X

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos ou nanocristalinos, obtendo assim uma vasta aplicação em vários campos do conhecimento como a física da matéria condensada, a química e a ciência de materiais, dentre outros [59]. Os principais resultados da difração de raios-X podem ser compreendidos através da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\, sen\, \theta, \tag{3.1}$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n é a ordem de difração, d_{hkl} é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ é ângulo de incidência dos raios-X [60].
Em um difratograma de raios-X obtido para uma amostra policristalina ou pulverizada, o tamanho médio dos cristalitos pode ser estimado a partir da equação de Scherrer [59].

$$t = \frac{0{,}89\lambda}{\beta\, cos\, \theta}, \tag{3.2}$$

onde t é o tamanho médio dos cristalitos e β é a largura total a meia altura do pico de difração. A medida da largura a meia altura do pico de difração possui um erro instrumental que deve ser descontado, utilizando a largura de linha de um pico no difratograma obtido para um composto de alta pureza e com alta cristalinidade (como é o caso do silício, por exemplo) em um ângulo de difração próximo ao pico correspondente ao material analisado [59]. A correção é efetuada da seguinte forma:

$$\beta_{corr} = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2}, \tag{3.3}$$

onde β_{obs} e β_{inst} são as larguras totais a meia altura correspondentes aos picos observados nos difratogramas de raios-X obtidos para o material analisado e para o composto padrão, respectivamente, e β corr é a largura total à meia altura

corrigida [59].

1.8.3 Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas da matéria originam-se essencialmente dos momentos angulares totais dos elétrons presentes nos átomos, podendo possuir contribuições orbitais e/ou de *spin*. As propriedades magnéticas possuem grande importância em átomos ou íons contendo elétrons desemparelhados, para os quais o momento angular de *spin* em geral é a contribuição mais importante. O momento magnético de *spin* associado a um elétron livre é determinado pela função do magnéton de Bohr (μB)[49].

$$1_{\mu B} = \frac{eh}{4\pi m} = 9{,}27x10^{-24}JxT^{-1}, \quad (3.4)$$

onde e é a carga do elétron, h a constante de Planck, m a massa do elétron. Neste contexto, podemos definir a magnetização M de um material como sendo o momento magnético resultante por unidade de volume.

$$M = \frac{\mu}{V}, \quad (3.5)$$

A unidade de magnetização é a "unidade eletromagnética/cm^3 " ou emu/cm^3. Neste trabalho iremos utilizar a magnetização específica (σ) definida como: σ = μ /m onde m é a massa (gramas) da amostra.

Podemos definir o termo suscetibilidade magnética (χ) como a razão entre a magnetização (M) e a intensidade magnética (H) no material como é apresentado na equação 3.6.

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad (3.6)$$

A seguir será descrito as principais classes de materiais magnéticos;

Nos materiais paramagnéticos (Figura 5) os átomos possuem momentos magnéticos que interagem fracamente uns com os outros, e na ausência de um

campo magnético externo H estão distribuídos em direções aleatórias, dessa forma a magnetização total é nula. Quando o campo magnético externo é aplicado no material observa-se uma tendência de alinhamento (parcial) dos momentos magnéticos, que leva a um aumento da magnetização com o aumento do campo magnético (suscetibilidade magnética positiva) [61,62].

O ferromagnetismo ocorre principalmente nos metais Fe, Ni e Co, conhecidos como elementos de transição e nos chamados elementos terras raras, conhecidos como elementos 4f ou lantanídeo. Os sistemas ferromagnéticos são caracterizados pela existência de acoplamentos paralelamente ordenados entre os momentos magnéticos, apresentando assim uma elevada suscetibilidade magnética [62]. A uma certa temperatura crítica, chamada Temperatura de Curie (Tc), a energia térmica provoca a orientação aleatória dos momentos magnéticos de materiais ferromagnéticos, promovendo nestes a transição das propriedades ferromagnéticas para paramagnéticas.

Os sistemas ferrimagnetismo consistem de duas sub redes interpenetradas com momentos magnéticos de magnitudes diferentes e antiparalelos. Já os sistemas antiferromagnéticos apresentam momentos magnéticos semelhantes aos ferrimagnéticos que se alinham antiparalelamente, mas nesses sistemas a resultante magnética é nula.

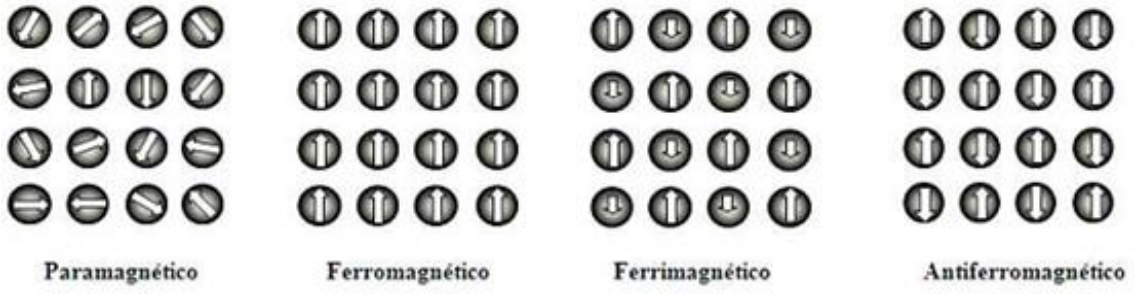

Figura 5: Apresentação dos alinhamentos dos momentos magnéticos dos materiais com comportamento paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético [63].

Os materiais apresentam comportamento magnéticos diferentes devido as características químicas e físicas como: composição química, tamanho, morfologia das partículas, parâmetros intrínsecos dos materiais (anisotropia magnetocristalina e magnetização de saturação), dentre outros. Muitos desses

parâmetros são fáceis de serem determinados para sistemas *bulk*, o que nem sempre é verdade para sistemas compostos por nanopartículas.

De fato, a dimensionalidade das partículas é determinante nas suas manifestações magnéticas [64], e existem diferentes mecanismos para reversão da direção da magnetização sob efeito de um campo magnético externo. De acordo como o tamanho das partículas na faixa de 10 - 100 nm podem existir monodomínios magnéticos que são característicos de um sistema superparamagnético como mostrado na Figura 6a. Acima de 100nm as partículas magnéticas geralmente apresentam-se como sendo de multidomínios separados por paredes, podendo apresentar uma orientação aleatória dos domínios magnéticos Figura 6b. Esse mesmo sistema pode ter os seus momentos magnéticos alinhados quando submetido ao campo externo H, chegando a atingir uma magnetização máxima chamada de magnetização de saturação Figura 6c.

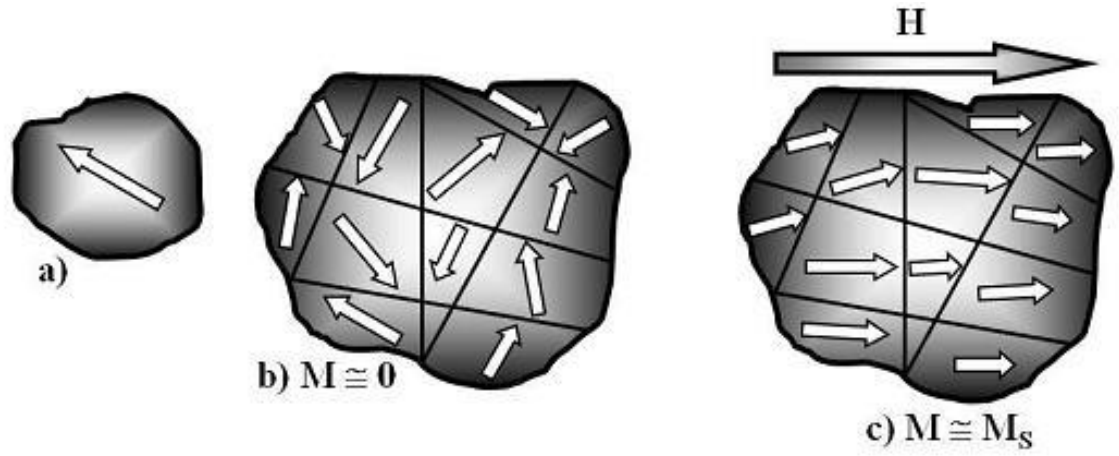

Figura 6: Representação esquemática de um material ferromagnético com domínios magnéticos. a) Monodomínio magnético, b) Multi-domínios magnéticos na ausência de um campo magnético externo, c) Multi-domínios magnéticos na presença de um campo magnético externo H [63].

1.8.4 Espectroscopias Mössbauer

O efeito Mössbauer foi descoberto em 1957, pelo pesquisador Rudolf. L. Mössbauer quando realizava a sua tese de doutorado em uma amostra sólida de ^{191}Ir. Desde então tornou-se uma poderosa técnica experimental devido a sua

especificidade e sensibilidade nos estudos dos materiais que cujo os núcleos são chamados de elementos Mössbauer.

O efeito Mössbauer consiste em um processo nuclear que se baseia no fenômeno da emissão e absorção da radiação gama sem recuo do núcleo sonda. Para essa condição a amostra tem que estar no estado sólido. A radiação gama necessária para o efeito Mössbauer é obtida a partir de uma fonte radioativa. Neste trabalho foi utilizada a fonte de ^{57}Co que decai para o ^{57}Fe e, como decorrência desse decaimento, é liberada uma radiação γ característica que é absorvida pelos átomos de ^{57}Fe presentes na amostra. Estes são chamados de núcleos sonda, pois eles fornecerão as informações sobre o material em que estão inseridos, por meio das chamadas interações hiperfinas, que são interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons nas suas vizinhanças [65].

Um arranjo experimental típico para a espectroscopia Mössbauer (Figura 7) envolve uma fonte radioativa contendo o isótopo Mössbauer em um estado excitado e um absorvedor consistindo de um material a ser investigado que contenha este mesmo isótopo no estado fundamental. Com o decaimento da fonte de ^{57}Co para ^{57}Fe emite, entre outras, a radiação com 14,4 keV (Figura 8). A absorção ressonante ocorrerá somente quando a energia especifica de 14,4 keV dos raios γ for igual à energia de transição nuclear de um núcleo Mössbauer absorvedor. Em uma condição ideal a onde tanto a fonte quanto os átomos absorvedores possuírem o mesmo núcleo Mössbauer inseridos em matrizes idênticas (ou seja, matrizes com idênticas propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas), o espectro de absorção consistirá de uma linha de absorção com velocidade relativa igual a zero como pode ser observado na Figura 7. A fonte de radiação é colocada em movimento oscilatório de forma que o efeito Doppler [65] causado por esse movimento varie constantemente a energia emitida, possibilitando assim fazer uma varredura da absorção de uma ampla faixa de energia. É por este motivo que os espectros Mössbauer são geralmente mostrados em termo de velocidade da fonte em (mms^{-1}).

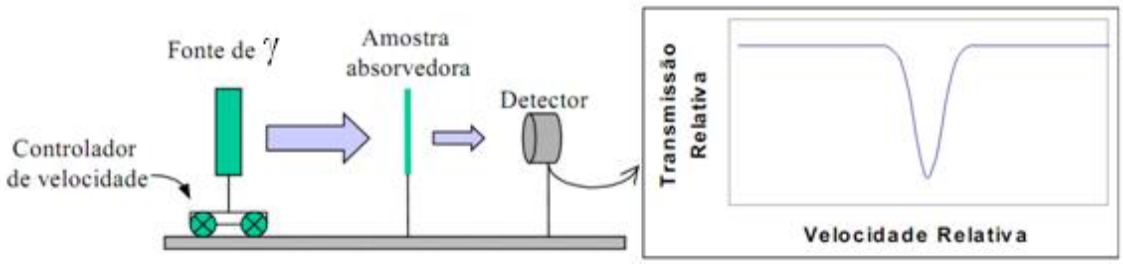

Figura 7: Esquema do aparato experimental Mössbauer e a curva de transmissão da radiação γ em função da velocidade relativa; o mínimo, máximo absorção representa a condição de ressonância [63].

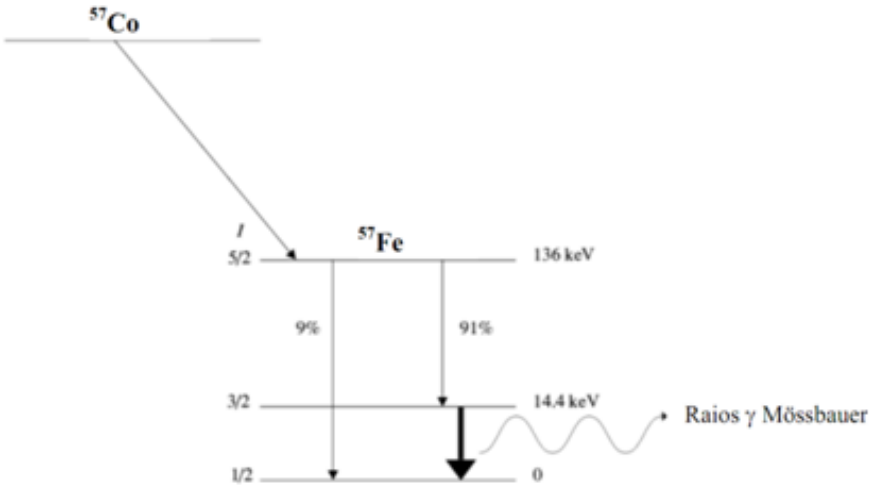

Figura 8: Apresenta o decaimento do ^{57}Co em ^{57}Fe indicando o spin e a diferença de energia para cada estado [63].

1.8.4.1 Interações hiperfinas

A maioria das aplicações da EM baseam-se nas interações entre elétrons e o núcleo, chamadas de interações híperfinas. Devido ao pequeno valor da largura de linha das transições nucleares que são envolvidas no EM, a absorção ressonante é extremamente sensível as variações de energia da radiação gama. Por essa razão pequenas interações entre o núcleo e os elétrons dos orbitais que não podem ser observadas diretamente por outras técnicas manifestam-se marcantemente no EM. Nesta seção iremos discutir de forma mais detalhada

alguns parâmetros híperfinos como: (i) deslocamento isomérico (δ); (ii) desdobramento quadrupolar (DQ); (iii) campo magnético hiperfino (B_{hf}).

1.8.4.2 Deslocamento Isomérico

A origem do deslocamento isomérico parte do princípio que as funções de onda eletrônicas podem ter valores não nulos dentro da região nuclear [66]. Considerando esse fato, é possível calcular os valores de energia de cada estado nuclear e mostrar que existe uma pequena diferença quando comparada com os respectivos valores de energia considerando o núcleo isolado e pontual. Em geral, os valores do deslocamento isomérico são reportados em relação ao valor padrão do α-Fe obtidos à temperatura ambiente. Distintos ambientes químicos existentes entre o núcleo emissor e absorvedor podem modificar os valores das densidades eletrônicas no núcleo proporcionando assim obter informações sobre os tipos de ligação química, grau de valência, entre outros, para diferentes compostos químicos [65].

1.8.4.3 Desdobramento quadrupolar

Ao considerarmos o deslocamento isomérico, implicitamente assumimos que a distribuição de carga nuclear apresentava simetria esférica. Isto é verdade apenas se o spin nuclear for 0 ou 1/2. Mas núcleos com spin < 1/2 apresentam uma distribuição nuclear de cargas não esféricas podendo ocorrer um momento de quadrupolo elétrico nuclear que fornece informações sobre o gradiente de campo elétrico na posição do núcleo sonda [67,68]. Essas interações provocam então o desdobramento da linha de ressonância do ^{57}Fe gerando um espectro de duas linhas (dubleto). A distância entre as duas linhas corresponde ao desdobramento quadrupolar, que fornece informações sobre a simetria do sitio ocupado pelo átomo absorvedor [65].

1.8.4.4 Campo magnético hiperfino

A interação do momento magnético do núcleo com o campo magnético externo produz o desdobramento dos níveis nucleares chamado efeito Zeeman nuclear.

Desdobrando em seis transições permitidas existentes entre os estados excitados e fundamental. No caso do ^{57}Fe, o estado excitado nuclear L= 3/2 desdobra em quatro níveis ml= ± 3/2 e ± 1/2 e o estado fundamental em dóis níveis ml=±1/2 formando assim um total de 6 transições como citados anteriormente. O campo magnético sentido pelo núcleo-sonda é conhecido por campo magnético hiperfino (B_{hf}). Este tipo de interação é originado a partir de diversas fontes, tais como: campo dipolar (devido a átomos vizinhos), campo magnético de troca, campo magnético externo aplicado. Portando vale a pena ressaltar que B_{hf} depende do estado de oxidação do átomo dentre, outros fatores como temperatura, presença defeitos nos sitos cristalográficos [66].

1.8.5 Análise Textural

1.8.5.1 Porosidade

As porosidades são formadas no interior de um material e podem ser ocupadas por moléculas de uma outra substância denominada adsorvato. Segundo a definição da IUPAC [69] material poroso é definido como sólido com poros, isto é, com cavidades, canais e interstícios, sendo mais profundos que largos. A porosidade pode ser classificada segundo o diâmetro médio dos poros como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação do tamanho de poro segundo o seu diâmetro [70].

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	Φ<20
Mesoporo	20< Φ<500
Macroporo	Φ>500

1.8.5.2 Área Superficial

A área superfícial especifica (ASE) de um sólido é a área da superfície por unidade de massa do material e normalmente é expressa em m^2/g. Entretanto o conceito de área superficial não pode está restrito a um espaço bidimensional que delimita um volume intersticial entre as moléculas da matéria, pois o que se

mede não é a área superficial destes poros em uma estrutura sólida e sim a provável área ocupada efetivamente pelas moléculas que forem adsorvidas nos sítios de adsorção, chamados de poros [70]

A definição de alguns parâmetros como ASE, distribuição de poros e volume total de poros são determinados a partir da construção de uma isoterma de adsorção que mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, à temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V a na condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 1 atm), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada [71]. A partir desses parâmetros iremos obter vários tipos de isotermas de adsorção que irá depender de vários fatores intrínsecos da amostra. Podemos citar alguns deles como: tipo de poro, interação gás-sólido, formação de mono ou multicamadas. Dessa forma, é de suma importância o conhecimento desses tipos de isotermas, pois o seu estudo irá facilitar a interpretação das isotermas apresentadas neste trabalho.

A Figura 9 apresenta seis tipos de isotermas teóricas sugeridas por Brunauer *et al*. em 1938 [72]. A isoterma do tipo I é característica de um sólido microporoso devido à facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores a 2 nm. Após o preenchimento desses poros não há uma adsorção significativa na isoterma. Em geral, materiais que apresentam alto valor ASE ($>1000 m^2/g$) possuem em sua maioria microporosidade [73].

As isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos, ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm), onde o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Na isoterma do tipo IV, um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de P/P_0, indica a presença de microporos e a histerese está associada a geometria dos poros devido à pressão capilar que impede a saída do gás condensado a se desorver à mesma pressão que ocorre a adsorção [69].

As isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. A isoterma do tipo VI é obtida através

da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns [74].
Com o objetivo de obter informações sobre as características porosas como ASE e a distribuição do tamanho de poros, vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos teóricos e experimentais. A seguir será feita uma breve introdução sobre o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) [72].

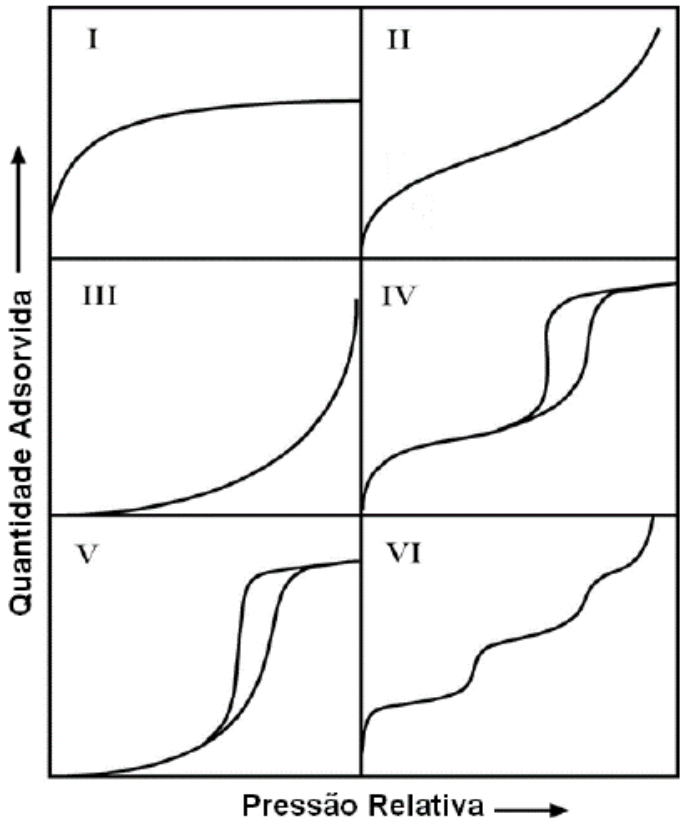

Figura 9: Seis tipos básicos de isotermas [71].

1.8.5.3 Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A teoria de BET utiliza a mesma hipótese teórica de Langmuir (teoria das monocamadas), mas há uma generalização para outras camadas (teoria de multicamadas) com a consideração que a taxa de condensação das moléculas da fase gasosa sobre a primeira camada é igual à taxa de evaporação da segunda camada. A partir dessa consideração feita Brunauer *et al* e da derivação da equação de Langmuir iremos obter a equação 3.7 que é conhecida como

equação de BET.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}, \quad (3.7)$$

onde P corresponde à pressão de equilíbrio e P_0 é a pressão de vapor de saturação do adsorvato e V_m é o volume de gás necessário para cobertura de uma monocamada e V é o volume de gás adsorvido por unidade de massa de adsorvente à pressão relativa P/P_0 e C é a constante que depende dos calores de condensação e liquefação do adsorvato e da temperatura absoluta [75]. O gráfico de $P/V(P_0 - P)$ em função de P/P_0 a partir das componentes mostradas na equação 3.7. A partir do gráfico será ajustado por uma equação linear a onde o seu coeficiente angular da reta é equivalente a $a=C-1/V_mC$ e o seu intercepeto da reta fornece $b = 1/V_mC$, obtendo assim a área superficial total (S_t) e quando dividido pela massa da amostra (m) fornece área superficial especifica (ASE).

$$ASE = \frac{V_m N_A \sigma_{N2}}{m}, \quad (3.8)$$

onde a área da seção transversal da molécula de nitrogênio (σ_{N2}) é igual a $1{,}62x10^{-20}m^2$, N_A é o número de Avogadro e V_m é calculado a partir de a e b. Outro resultado importante que pode ser extraído a partir de uma isoterma de adsorção-dessorcão é a distribuição de tamanho em função do diâmetro de poro que pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com o gás N_2. O cálculo da distribuição de poros será realizada neste trabalho utilizando como modelo matemático o método *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT) que pode ser encontrado na literatura [76].

2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a síntese de nanopartículas de óxidos ou outros compostos de ferro suportadas em materiais carbonosos porosos derivados do endocarpo de babaçu, com especial ênfase nas transformações físicas e químicas causadas por tratamentos térmicos e no seu potencial como adsorvente em fase líquida.

Os objetivos específicos são os seguintes:

i. Produzir carvões ativados a partir do endocarpo de babaçu por ativação química com diferentes características texturais como: classes de poros e áreas superficiais específicas.

ii. Sintetizar nanopartículas contendo ferro inseridas nas matrizes carbonosas produzidas com diferentes características texturais.

iii. Caracterizar os produtos sintetizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, medidas de propriedades magnéticas, análise elementar, análise textural e microscopia eletrônica de varredura.

iv. Acompanhar as mudanças químicas e estruturais ocorridas durante tratamentos térmicos dos nanocompósitos em atmosfera inerte, através de análises térmicas, análise elementar, análise textural, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Mössbauer.

v. Testar a eficiência dos carvões ativados produzidos e dos nanocompósitos como adsorventes de corantes têxteis como o azul de metileno.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras

O material de biomassa utilizado neste trabalho para a produção dos carvões ativados e carbonizados foi o fruto do babaçu exibido na Figura 9A. Entretanto nem todo o fruto foi utilizado neste estudo. A casca e o mesocarpo foram descartados, ficando somente o endocarpo do babaçu, como pode ser observado na Figura 9C. Após o processo mecânico de retirada da casca e do mesocarpo, o endocarpo de babaçu foi levado a um moinho de facas para o seu processamento até que as partículas atingissem diâmetro máximo correspondente à peneira de 0,6 mm ou 30 *mesh*. Devido ao tipo de processamento a que o endocarpo de babaçu foi submetido, o pó resultante foi submetido a uma lixívia ácida para retirada de qualquer contaminante metálico eventualmente adicionado ao pó do endocarpo de babaçu. A lixívia ácida foi realizada com uma solução ácida de HCl 1M por 3 h sob agitação à temperatura ambiente foi possível observar que a solução apresentou uma coloração amarelada que está associada a presença de Fe^{3+} presente na solução. Após o tratamento ácido o pó foi lavado e filtrado sob vácuo até atingir o pH 7.

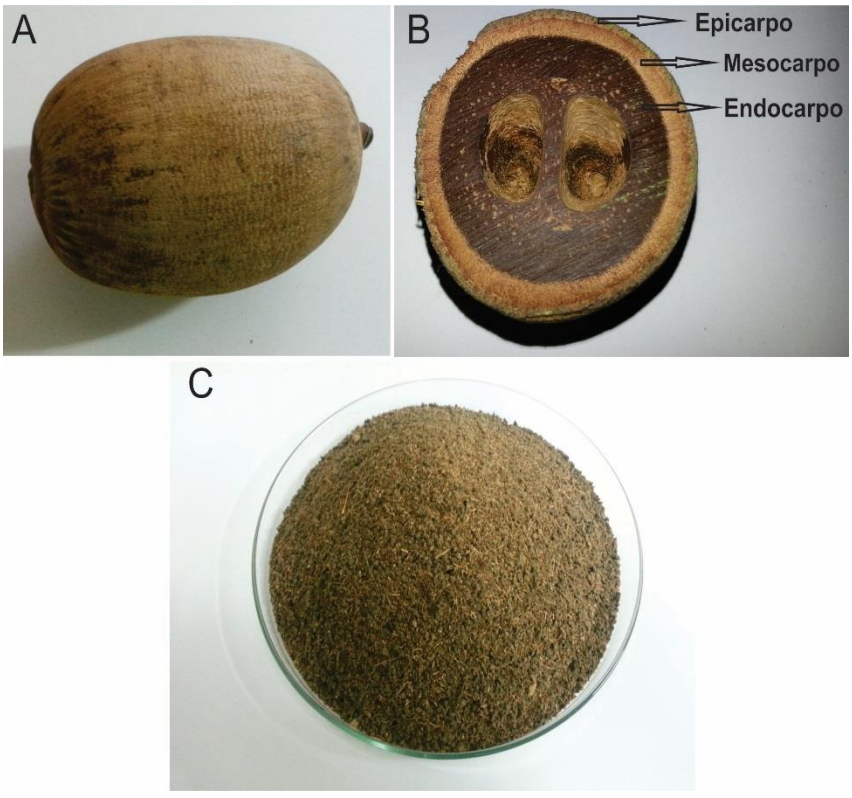

Figura 10: Imagens do babaçu *in natura* (A), de um corte transversal no babaçu (B) e do endocarpo de babaçu moído (C).

3.2 Reagentes

Para a produção dos carvões ativados e as sínteses das nanopartículas contendo ferro utilizou-se o nitrato de ferro nonahidratado, nitrato de amônio e o ácido fosfórico. A descrição do tipo de aplicação dessas substâncias e as respectivas procedências encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Relação dos reagentes utilizados no trabalho.

Reagentes	Aplicação	Procedência
Nitrato Férrico nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)	Precursor	Vetec
Hidróxido de amônio (NH_4OH)	Agente precipitante	Merck
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	Agente ativador	QM

3.3 Calibração dos fornos utilizados nos tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos utilizados para a preparação dos carvões ativados e destinados a provocar modificações químicas e estruturais nos nanocompósitos foram realizados em dois fornos tubulares, mostrados na Figura 11. A Figura 11A apresenta o forno da marca Jung que possui a capacidade de realizar tratamento com uma grande quantidade de amostra devido ao seu reator (tubo de alumina) possuir diâmetro de aproximadamente 20 cm e alcançar temperaturas de 1200 °C. Devido à sua dimensão, esse forno foi utilizado no processo de carbonização e ativação que demanda uma grande quantidade de amostra (aproximadamente 300 g). Já o forno da Figura 11B foi construído pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Carbonos e Cerâmicos (LMC) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), podendo alcançar temperaturas de até 1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Devido às dimensões reduzidas do tubo de alumina (4,0 cm de diâmetro) a quantidade de amostra que pode ser tratada

termicamente é relativamente pequena. Sendo assim esse forno foi usado para tratar termicamente os nanocompósitos nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C. Ambos os fornos tubulares podem ser utilizados para a realização de tratamentos térmicos em atmosferas inertes ou oxidantes.

As amostras foram acomodadas em um dos dois cadinhos mostrados na Figura 12. O cadinho apresentado na Figura 12A foi moldado e construído utilizando como massa um cimento refratário, possuindo 24 cm de comprimento e 16 cm de diâmetro. Tal cadinho foi utilizado no processo de carbonização e ativação, pois esses processos necessitam de grande quantidade de amostra. A Figura 12B apresenta o cadinho de quartzo que foi moldado com o auxílio de um maçarico, possuindo um comprimento aproximado de 15 cm e 3 cm de diâmetro.

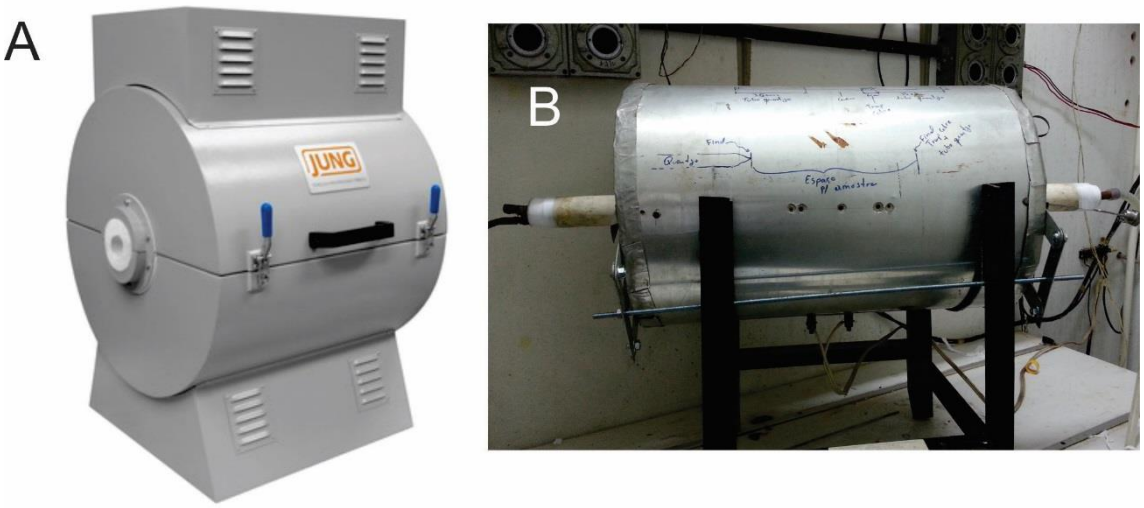

Figura 11: Imagens do forno Jung (A) e do forno tubular construído no LMC (B).

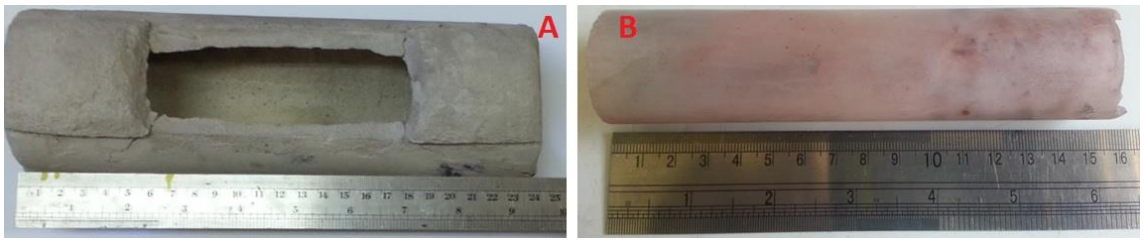

Figura 12: Imagens do cadinho de cimento refratário (A) e do cadinho de quartzo (B).

Antes da realização de qualquer tratamento térmico, os fornos tubulares foram calibrados (Figura 13) para verificação da temperatura real a que as amostras

seriam submetidas e a determinação da região útil em que as amostras poderiam ser acomodadas. A Figura 13A apresenta a curva de temperatura programada, em preto, e em vermelho a curva de temperatura medida com o auxílio de um termopar na posição da amostra. É possível observar uma grande diferença entre a curva programada e a curva com a temperatura real da amostra, chegando a aproximadamente 100 °C de diferença no patamar. Essa diferença está associada à posição do medidor de temperatura do forno, que se encontra na parte externa do tubo de alumina. Devido a essa posição do termopar e ao grande diâmetro do tubo (20 cm) existe um gradiente vertical de temperatura considerável. A fim de contornar esse problema experimental, em todos os tratamentos realizados neste forno sempre foi considerado um incremento de 100 °C na temperatura ajustada no programa de aquecimento.

Em conjunto com esse gradiente vertical que o forno possui também há um gradiente horizontal de temperatura, já que o forno possui uma pequena região em que a temperatura é constante e próxima de seu valor máximo. Essa calibração também foi realizada e é mostrada na Figura 13B. Para essa calibração, o termopar externo foi colocado na posição central do forno e sua posição foi variada em intervalos de 2 cm. Dessa forma, foi feito um mapeamento do gradiente horizontal. Esse tipo de mapeamento é muito importante, pois o cadinho (Figura 12A) utilizado para o processo de carbonização e ativação possui um comprimento de 22,0 cm e pode haver um gradiente de temperatura dentro da própria amostra, possivelmente acarretando em propriedades físicas e químicas distintas no material. Os resultados obtidos mostram que haverá um pequeno gradiente de temperatura de aproximadamente 30 °C ao longo do cadinho, o que é um valor relativamente pequeno se considerada a grande dimensão tanto do tubo de alumina quanto do cadinho. Vale a pena ressaltar, que variações dessa ordem (30 °C) produzem em geral efeitos pequenos em materiais lignocelulósicos [77,78].

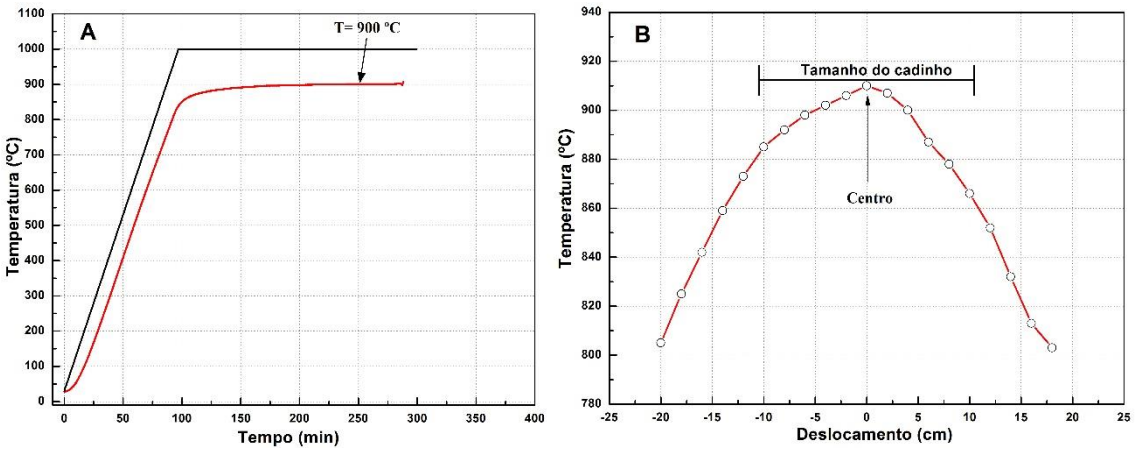

Figura 13: (A) Curva de calibração do forno Jung: a linha em vermelho corresponde à temperatura medida na posição da amostra e a linha em preto à temperatura programada. (B) Variação da temperatura em diferentes posições ao longo do tubo de alumina em torno da posição em que é centralizada a amostra.

A calibração do forno construído no LMC é apresentada na Figura 14. A Figura 14A apresenta a curva de temperatura programada, em preto, e em vermelho a curva de temperatura medida com o auxílio de um termopar na posição da amostra. Diferente do forno Jung, o forno construído no LMC apresenta uma pequena diferença por volta de 5 °C entre a temperatura programada e a medida nos patamares selecionados 400 e 800 °C. Este fato pode ser explicado por dois fatores: primeiro, o termopar do forno é posicionado próximo ao tudo de alumina (reator) sendo praticamente encostado no tubo; segundo, o diâmetro do tubo de alumina é bem menor (cerca de cinco vezes) do que a do forno Jung. Desta forma, a superposição desses fatores acarreta em uma pequena diferença entre a temperatura programada e a medida. O gradiente horizontal também foi medido e é apresentado na Figura 14B. O mapeamento seguiu o mesmo procedimento descrito para a Figura 13B, e o cadinho utilizado para tratar termicamente os nanocompósitos sintetizados possui aproximadamente 16,0 cm (Figura 11B) possuindo um gradiente máximo de 15 °C ao longo do de seu comprimento, como pode ser observado na Figura 13B nas duas temperaturas selecionadas para esse mapeamento 400 e 800 °C.

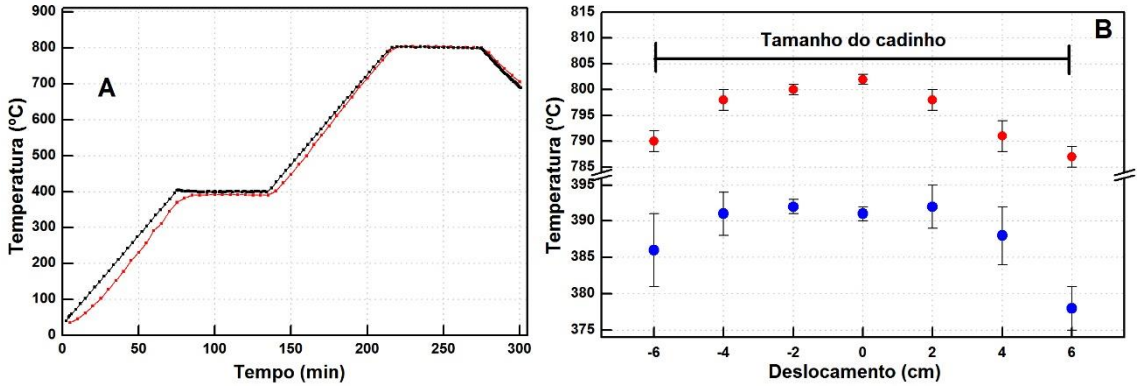

Figura 14: Curva de calibração do forno construído no LMC do gradiente de temperatura vertical (A) e do gradiente horizontal (B). A linha em vermelho corresponde a temperatura medida na posição da amostra e a linha em preto a temperatura programada. Os símbolos em vermelho correspondem a calibração horizontal do forno na temperatura de 800°C e o símbolo em azul é a calibração na temperatura de 400°C.

3.4 Processo de carbonização

O procedimento de carbonização da amostra de endocarpo de babaçu, denominada EBC, foi realizado a partir do seu pó (Figura 10C); o tratamento térmico foi conduzido a uma taxa de aquecimento fixa em 5 °C/min até a temperatura de 700°C por um período de 1 h sob fluxo de N_2. Terminado o processo de carbonização, a amostra foi lavada sob vácuo até que atingisse o pH 7. O processo de carbonização apresentou um rendimento em massa de 32,2% esse valor encontra-se próximo aos trabalhos que utilizaram essa matriz lignocelulósica para a produção desse tipo de carvão [77].

3.5 Processo de ativação

O procedimento escolhido neste trabalho para preparação dos carvões ativados foi o método de ativação química, utilizando como agente ativador o ácido fosfórico (H_3PO_4) e seguindo métodos conhecidos e bem estabelecidos na literatura. Em um béquer, 750 g de ácido fosfórico concentrado (85%) foi adicionado a 250 g de endocarpo de babaçu obtendo-se uma razão em massa de EB/H_3PO_4 de 0,34 aproximadamente. À mistura foi adicionada água destilada até cobrir todo o pó de endocarpo de babaçu (EB) impregnado com ácido fosfórico e então a mistura foi submetida a agitação mecânica com o auxílio de agitador por um período de 24 h em temperatura ambiente. Terminado o

processo de impregnação com ácido fosfórico, a amostra foi aquecida à temperatura de 110 °C para eliminação do excesso de água. A seguir, o material impregnado foi transferido para uma bandeja de vidro e levado à estufa a 110 °C para secagem inicial por um período de aproximadamente 12 h. Após a secagem a amostra foi introduzida em um cadinho de concreto previamente calcinado e submetida a um tratamento térmico à temperatura de 700°C por 1 h sob fluxo de N_2. O pó resultante, carvão ativado, (EBC_P) foi macerado e lavado e filtrado sob vácuo até que o pH estivesse próximo a 7. O processo de ativação apresentou um rendimento em massa de 22,2%. O cálculo relativo ao rendimento no processo de ativação química foi feito a partir da massa do EB natural sem a adição do H_3PO_4 [13].

3.6 Síntese dos nanocompósitos

A amostra denominada EBC_OxFe foi sintetizada a partir de 105,3 g do endocarpo de babaçu carbonizado (EBC). A fonte de ferro utilizada neste trabalho foi o $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ com uma massa de 57,7 g composto sólido. O agente precipitante utilizado foi o NH_4OH aquoso com uma concentração de 1,4 mol/L e volume de 250,0 mL. A base foi adicionada lentamente a uma taxa de gotejamento de aproximadamente 10 mL/min com o auxílio de uma bureta. A amostra denominada EBC_P_OxFe foi sintetizada a partir de 133,4 g do EBC_P. As quantidades utilizadas do sal de ferro e do agente precipitante foram as mesmas utilizadas para preparação da amostra EBC_OxFe. As misturas ficaram em agitação por um período de 24 h à temperatura ambiente. Após esse tempo o gel formado foi lavado com água destilada com filtração a vácuo até que o pH estivesse próximo a 7. A seguir os produtos finais foram secos em estufa a 110°C por 2 horas. A massa inicial de sal de ferro corresponde a aproximadamente 7,0 % Fe em massa nos nanocompósitos produzidos.

3.7 Tratamento térmico nos nanocompósitos

Os tratamentos térmicos foram realizados no forno construído no LMC, apresentado na Figura 10B, sob um fluxo constante de N_2 com uma taxa de

aquecimento de 5 °C/min. Os nanocompósitos sintetizados foram submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas predefinidas de 700, 800, 900 e 1000 °C e a massa de amostra utilizada nos tratamentos térmicos foi de 25,0 g aproximadamente.

Na Figura 15 pode-se observar um resumo esquemático da preparação dos carvões ativados e nanocompósitos antes e após os tratamentos térmicos.

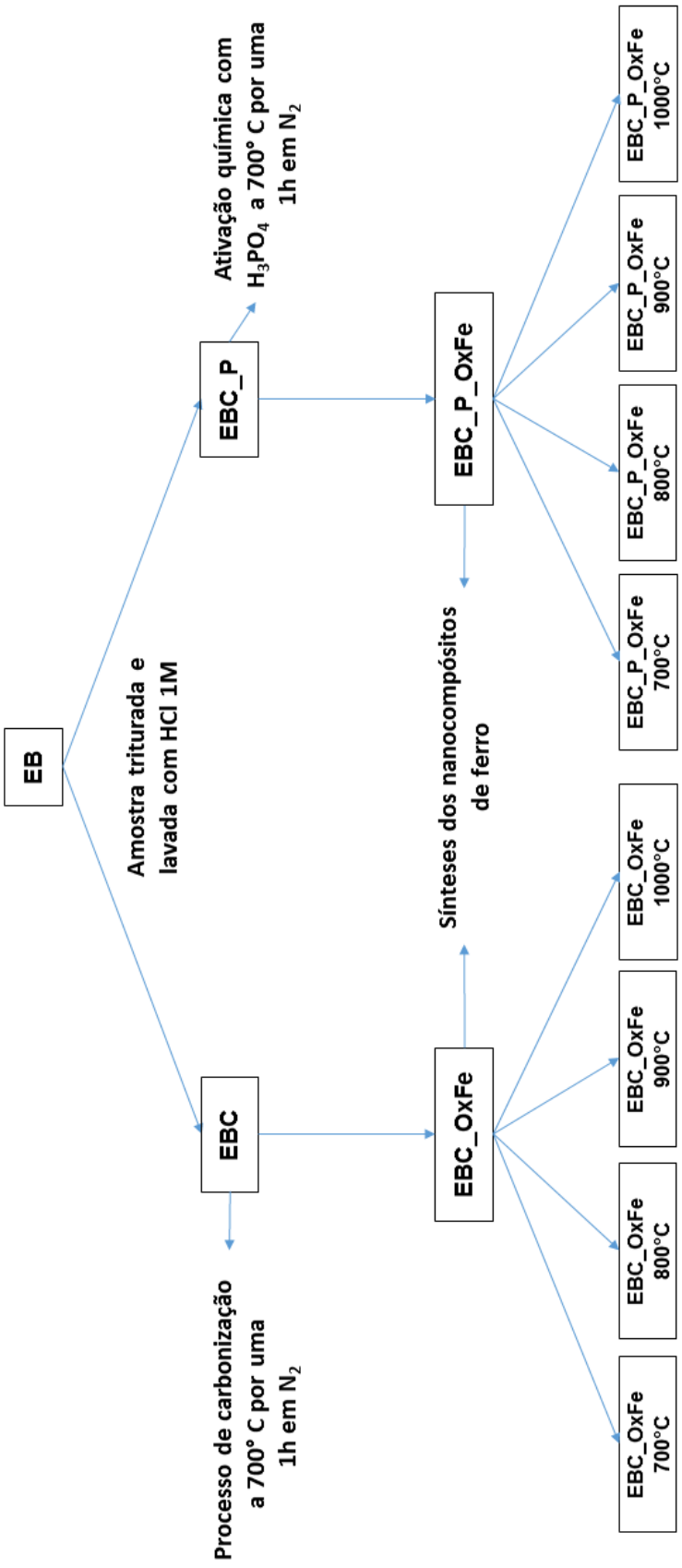

Figura 15: Fluxograma da preparação das amostras de carvão ativado e dos nanocompósitos de ferro.

3.8 Caracterização dos compostos

3.8.1 Determinação do teor de ferro por espectrometria de absorção atômica

Para a determinação do teor de ferro das amostras produzidas foi necessário promover um processo de abertura das amostras que foi realizado em duas etapas: a primeira consistiu na queima da parte orgânica (matriz carbonosa) com a utilização de um mufla a 950°C sob fluxo de ar atmosférico; na segunda etapa foi realizado um ataque ácido com HCl/HNO3 1:1 v/v a quente (90°C) para promover a solubilização da parte inorgânica [79].

A curva de calibração foi construída utilizando um padrão de ferro de 1000 ppm da marca *Qhems High Purity.* Foram realizadas várias diluições com vidrarias previamente calibradas até as concentrações de 2,0; 1,6; 1,2; 0,8; 0,2 ppm. As soluções foram analisadas e as intensidades encontradas para cada concentração foram correlacionadas com sua concentração. O ajuste linear da curva de calibração apresentou um coeficiente de correlação R^2 igual a 0,998, que é um valor excelente [80] para determinação do teor de ferro por essa técnica.

As soluções foram armazenadas em tubos tipo *Falcon* e foram feitas as diluições necessárias para que as concentrações estivessem próximas ao intervalo da curva de calibração. A determinação do teor de Fe foi realizada utilizando o espectrômetro de absorção atômica modelo ZEEnit 700 (Analytik Jena) operando no modo de atomização em chama, equipado com a lâmpada de deutério como corretor de fundo. A linha de ressonância utilizada foi a correspondente ao comprimento de onda de 248,3nm com uma chama de ar comprimido/acetileno.

3.8.2 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar de C, H, N e O dos compostos foram obtidos em um analisador LECO CHNS 932 acoplado a um um forno VTR 900 para análise de oxigênio. Todas as análises foram realizadas em triplicata, com massa de aproximadamente 1 mg em cadinhos de estanho. Os resultados

apresentados foram obtidos a partir da média dos três resultados e a incerteza das medidas calculadas a partir do desvio padrão.

3.8.3 Termogravimetria acoplada DTA

Para a investigação termogravimétrica utilizou-se o equipamento da marca TA INSTRUMENTS, modelo Q600 capacidade para até 50 mg de amostra e temperatura máxima de aquecimento equivalente a 1500 °C. Neste modelo é possível realizar a análise termogravimetrica e a análise térmica diferencial simultaneamente devido à existência de um termopar de referência. Nos ensaios realizados utilizou-se cadinho e haste de alumina, taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1000 °C com fluxo de N_2 e ar sintético de (50mL/min) com uma massa de amostra de aproximadamente 25,0mg.

3.8.4 Difratometria de raios-X

As análises de difração de raios-X das amostras pulverizadas foram realizadas em temperatura ambiente em um difratômetro de raios-X de pós da SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação Cu-Kα (λ = 1,5418 Å), com o ângulo de difração (2θ) variado de 10 a 90° em intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) do International Centre for Diffraction Data [81], disponíveis no software PCPDFWIN versão 2.3. O perfil do difratograma de raios-X da amostra EBC_P_OxFe_1000 foi ajustado utilizando o *software* MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) (freeware) [82]. Esse ajuste é realizado para determinar o tamanho médio de partícula e calcular a o percentual das fases cristalinas presentes na amostra.

3.8.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram registrados numa geometria de transmissão, utilizando uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de Rh, sendo a massa da amostra em torno de 10 mg. A calibração do instrumento foi realizada

com uma fita metálica contendo ferro metálico (α-Fe). Os ajustes dos componentes dos espectros Mössbauer foram realizados com o programa *Normos Mössbauer Fit Program* [83]. Os espectros Mössbauer foram registrados em temperatura ambiente (aproximadamente 300 K) no Laboratório de Magnetometria e Espectrometria Mössbauer (LEMAG) da UFES.

3.8.6 Análise textural

A análise textural, envolvendo a determinação de área específica e de volume e distribuição de tamanhos de poros, foi conduzida por fisissorção de N_2 em um equipamento da Quantachorme, modelo Autosorb-1. As amostras forma purgadas sob vácuo durante 24 h à temperatura de 80 °C com uma massa de aproximadamente 0,5 g de amostra em pó. As isotermas foram obtidas a partir da adsorção de N_2 na temperatura T = 77 K. O valor da massa sempre foi mensurado após a análise de fisissorção. A partir das isotermas resultantes, calculou-se a área superficial específica pelo método BET [72] e a distribuição do tamanho de poros pelo método NLDFT [76].

3.8.7 Propriedades magnéticas

As medidas destinadas à caracterização das propriedades magnéticas dos materiais produzidos foram realizadas em um equipamento PPMS *(Physical Property Measurement System),* modelo 6000, da Quantum Designs. Foram analisadas amostras com massa aproximada de 0,60 g.

As isotermas de M(H) foram registradas em temperaturas fixas, entre 10 e 300 K, com campo magnético aplicado de até 5,0 kOe. As medidas de M(T) foram realizadas através dos processos ZFC (*zero field cooling*) e FC (*field cooling*), com variação de temperatura de 5,0 a 300 K e com um campo magnético de 50 Oe. No processo ZFC, as medidas foram registradas durante o aquecimento, após a amostra ter sido resfriada na ausência de campo magnético aplicado, enquanto que no processo FC o registro das medidas foi realizado durante o resfriamento da amostra na presença de campo magnético [84].

3.8.8 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico da Shimadzu SS-550, sob alto vácuo, com tensão de aceleração 20 kV. Os espectros de raios-X dispersiva em energia (EDS), para a obtenção de informações sobre a composição elementar local e os mapeamentos, foram obtidos com uso do módulo Shimadzu SEDX-500 que acompanha o MEV.

3.8.9 Ensaios de adsorção em fase líquida

Nos ensaios de adsorção em fase líquida foi avaliado o potencial de adsorção de seis amostras sendo elas: EBC, EBC_OxFe e EBC_OxFe_1000, EBC_P, EBC_P_OxFe e EBC_P_OxFe_1000. O adsorvato que será estudado será o azul de metileno da marca Dinâmica. A concentração do corante azul de metileno foi determinada por espectrofotometria UV-Visível (espectrofotômetro modelo Lambda 45 da PerkinElmer), no comprimento de onda correspondente à absorbância máxima, λ_{max} = 665 nm com uma concentração de $8{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das matrizes

4.1.1 Processo de carbonização

Após o processo de carbonização descrito na Seção 3.3, foi feito um estudo da morfologia do carvão de endocarpo de babaçu (amostra EBC) pela técnica de MEV, com resultados apresentados na Figura 15. É possível perceber uma estrutura celular típica de um vegetal, formada por canais e paredes que estão associados aos canais de seiva bruta e elaborada que o vegetal possui [85].

Foi realizado um mapeamento pela técnica de EDS acoplada ao MEV na área destacada na Figura 15. Esta imagem é mostrada na Figura 16, junto com o mapeamento por EDS. Foram selecionados os elementos C, O, Si e Fe devido à sua ocorrência natural nesse tipo de material [18]; na Figura 16 somente está apresentado o mapeamento do elemento carbono devido à sua alta concentração, pois nesta imagem não há contribuição apreciável de outros elementos como silício ou ferro que pudessem ser identificados. Vale a pena ressaltar que a técnica de EDS é uma técnica de análise superficial, enquadrando-se do ponto de vista analítico como uma técnica semi-quantitativa ou qualitativa [86]. O mapeamento do elemento carbono mostra uma distribuição uniforme, como já era esperado para esse elemento e uma morfologia típica de um carvão ativado [87].

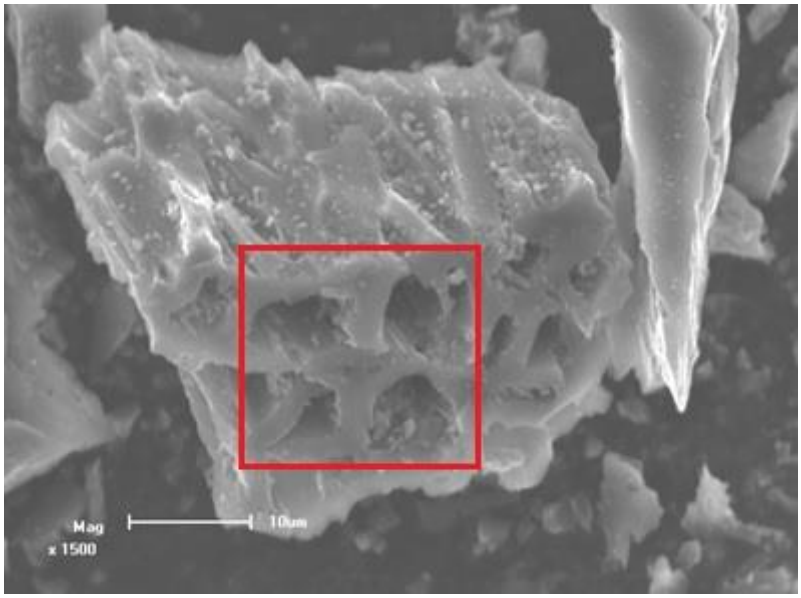

Figura 16: Imagem de MEV da amostra EBC. O retângulo indicado corresponde à área analisada por EDS.

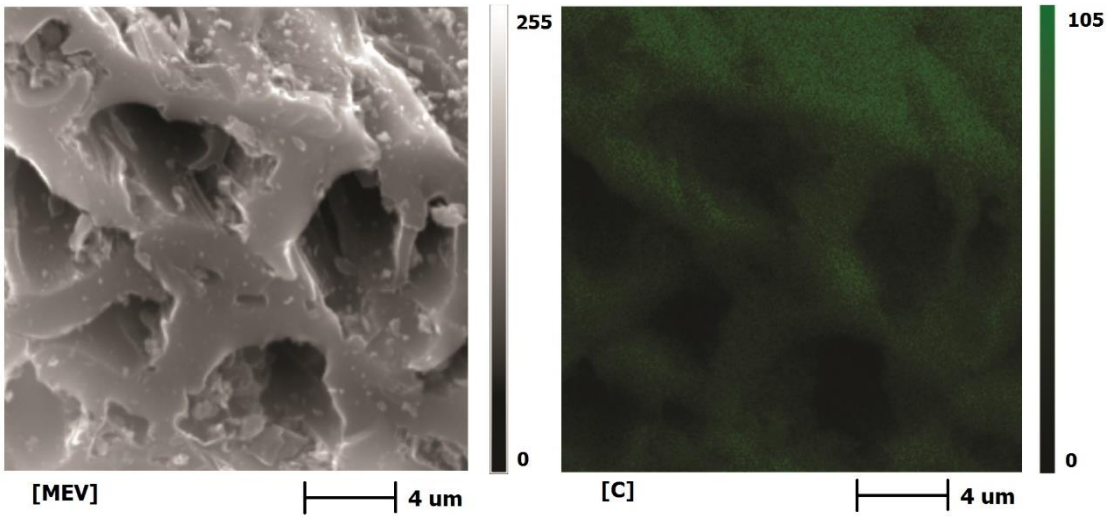

Figura 17: Imagem convencional de MEV (esquerda) e mapeamento de regiões ricas em carbono obtido com uso de EDS (direita) para a amostra EBC.

A curva de TG registrada em condições oxidantes para a amostra EBC é mostrada na Figura 18. A partir dessa curva podemos inferir que a amostra EBC apresenta uma perda de massa de 8% até a temperatura de 120°C, a qual está associada à perda de umidade, e por volta de 400°C inicia-se lentamente uma perda de massa até a temperatura de 850 °C. Esta perda de massa está relacionada com a oxidação da matriz carbonosa e a produção de compostos

voláteis, principalmente CO e CO_2 [88,89]. A partir de 820 °C observa-se a ocorrência de um patamar estável, ou seja, sem perdas de massa, podendo-se associar esse percentual restante de 4,4% às cinzas, deste carvão.

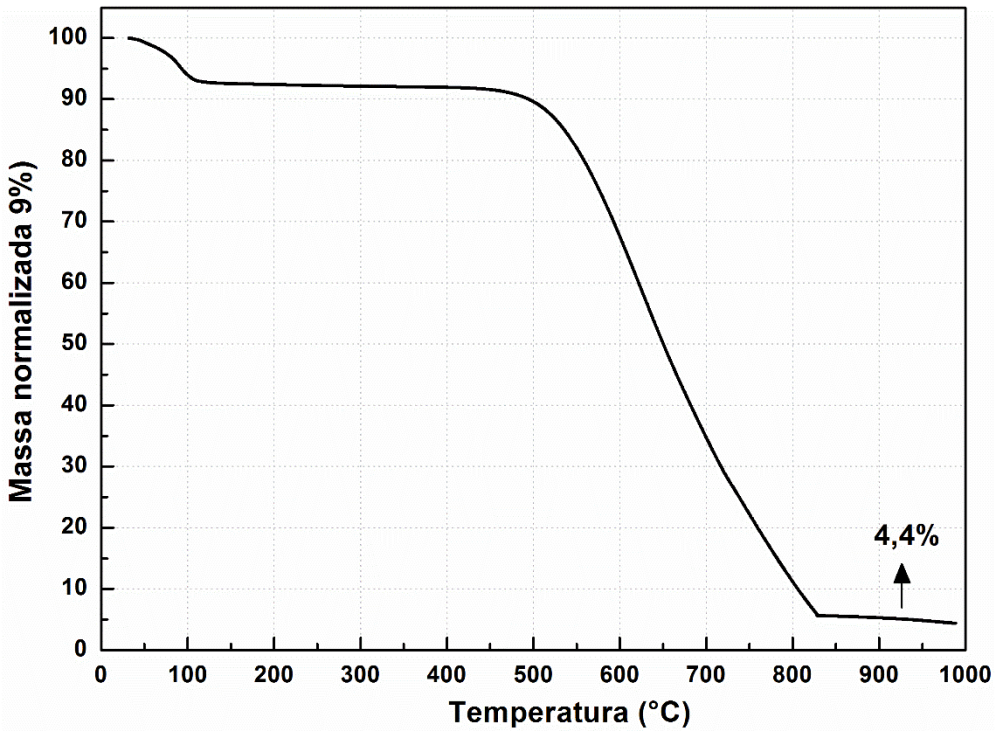

Figura 18: Curva de TG registrada sob fluxo de Ar sintético para a amostra EBC.

Devido ao percentual de cinzas de aproximadamente 4,4 % encontrado para o EBC, que é um valor relativamente alto para um material de biomassa carbonizado, foi feita uma análise de MEV/EDS mais aprofundada a fim de identificar os compostos inorgânicos presentes no carvão de endocarpo de babaçu. Foram assim localizadas várias estruturas peculiares na superfície de uma partícula da amostra EBC, como mostrado na Figura 19A, com ampliação mostrada na Figura 19B. O espectro obtido por EDS apresentado na Figura 19C foi realizado na imagem de MEV (Figura 19B) de forma pontual, focando os grãos que apresentavam uma coloração mais esbranquiçada, pois este tipo de tonalidade pode estar relacionado a efeitos de concentração de carga estática [86]. Em geral, óxidos oriundos de compostos inorgânicos possuem essa característica; de fato, o espectro EDS indicou claramente, a partir dos picos com energias 0,5 e 1,6 keV, a presença de oxigênio e silício, respectivamente, na

superfície da amostra a presença de silício (principalmente na forma de sílica) no EB já foi bem estudada devido a sua ocorrência natural as referências a seguir discutem de forma mais ampla a sua ocorrência, e as possíveis transformações químicas e estruturais que a sílica presente no EB pode sofrer a partir de tratamento térmicos [18,90,78].

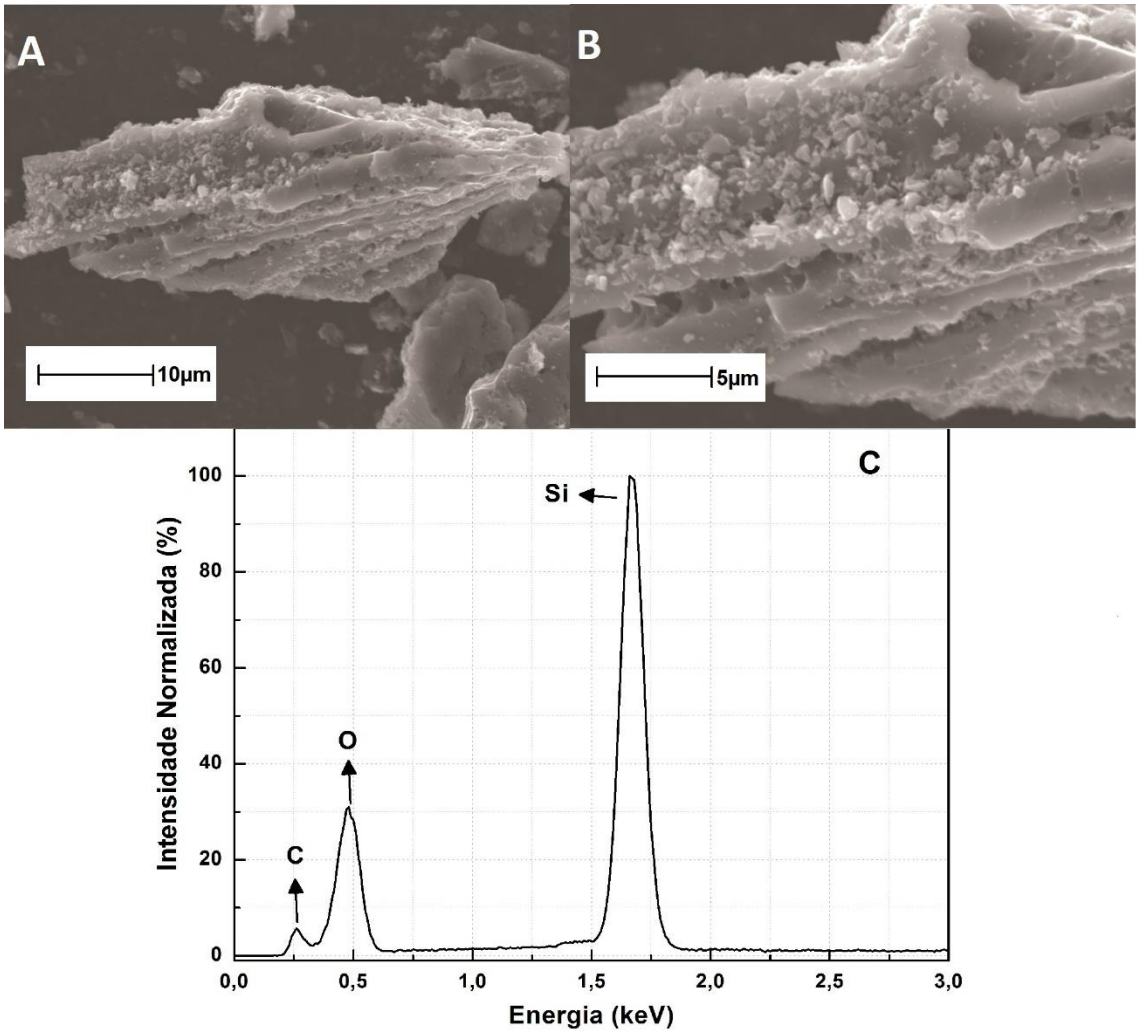

Figura 19: Imagens de MEV (A e B) e o espectro obtido por EDS (c) para a amostra EBC.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para a amostra EBC são apresentadas na Figura 20A. O primeiro aspecto a ser analisado é o tipo de isoterma que cada sistema apresenta, ou seja, a sua classificação de acordo com a IUPAC [71], pois a partir dessa classificação podemos obter de forma qualitativa informações sobre os tipos de poros que estão presentes na amostra e as interações adsorvente-adsorvato. A curva obtida para a amostra EBC

assemelha-se ao formato da curva do Tipo-I devido ao aumento abrupto na quantidade de N_2 adsorvida em baixas pressões relativas, o que é característico exclusivamente de materiais microporosos [12]. Em geral, o valor de ASE para carvões ativados reportados na literatura variam na faixa 200-2000 m^2/g [8], podendo alcançar até 3000 m^2/g em alguns casos especiais através de controles rigorosos no processo de ativação como: taxa e aquecimento, temperatura de ativação e fluxo de gás. A amostra EBC apresentou ASE = 393 m^2/g, valor obtido pelo método BET, o que é um valor esperado para um material carbonizado sem a presença de qualquer agente ativador [78,91].

A curva de distribuição de área em relação ao tamanho de poros foi obtida com o método NLDFT [91] e os poros foram assumidos como cilíndricos e com formato de fenda para a realização do ajuste da curva teórica aos pontos experimentais obtidos na isoterma de adsorção. A distribuição assim obtida é mostrada na Figura 20B, revelando uma distribuição de poros muito estreita na região de microporosidade de 5-8 Å, como já era esperado para uma isoterma do tipo I [71].

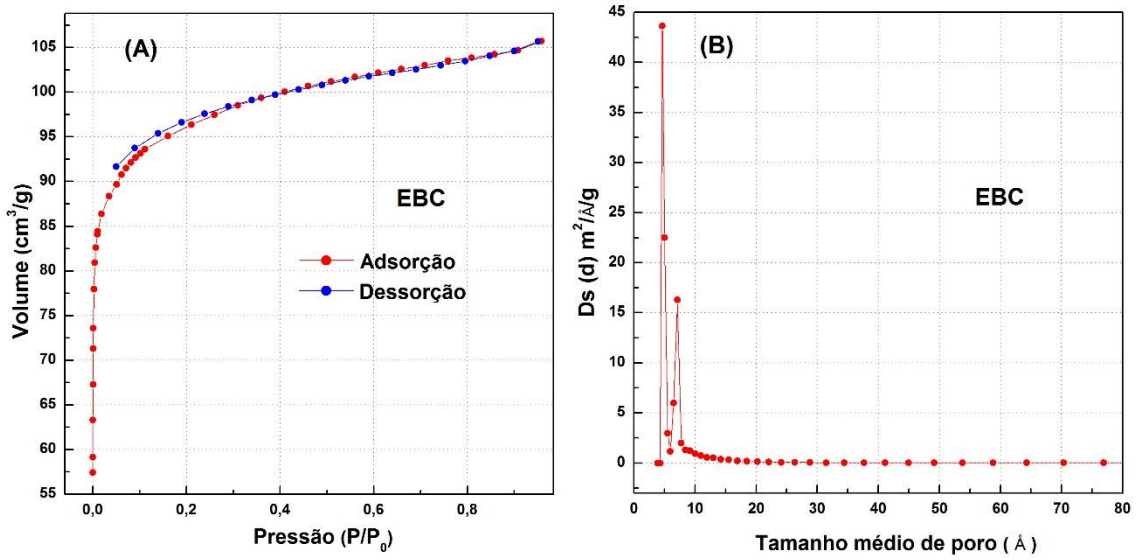

Figura 20: Isoterma de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 a 77K da amostra EBC (A) em B a distribuição da área em relação ao tamanho de poros da amostra EBC.

4.1.2 Processo de ativação

A Figura 21A apresenta uma fotografia do endocarpo de babaçu *in natura* já processado mecanicamente, como descrito na Seção 3.2, e a Figura 21B mostra o material após o processo de impregnação com H_3PO_4. É possível perceber uma mudança drástica na coloração do endocarpo de babaçu, que após a impregnação passa a apresentar uma coloração cinza escuro como resultado das reações entre o ácido e a celulose, hemicelulose e lignina presentes na matriz [14,92,93]. De acordo com Lai e colaboradores [45], os principais efeitos do ataque ácido é a hidrólise das ligações glicosídicas em polissacarídeos (hemicelulose e celulose). Estas reações são acompanhadas por transformações químicas adicionais que incluem a degradação, a desidratação e condensação [45]. Com o tratamento térmico iniciam-se várias reações, como a formação de ligações cruzadas por meio de formação de ésteres de fosfato, a fosforilação da celulose, dentre outras [13,45,94]. É importante ressaltar que a partir de todas as reações citadas a inserção do agente ativado na estrutura química do EB promove a separação entre as unidades de celulose, provocando dilatação na sua estrutura. Esse fato contribui de maneira significativa para o processo de ativação e, consequentemente, aumentado da ASE.

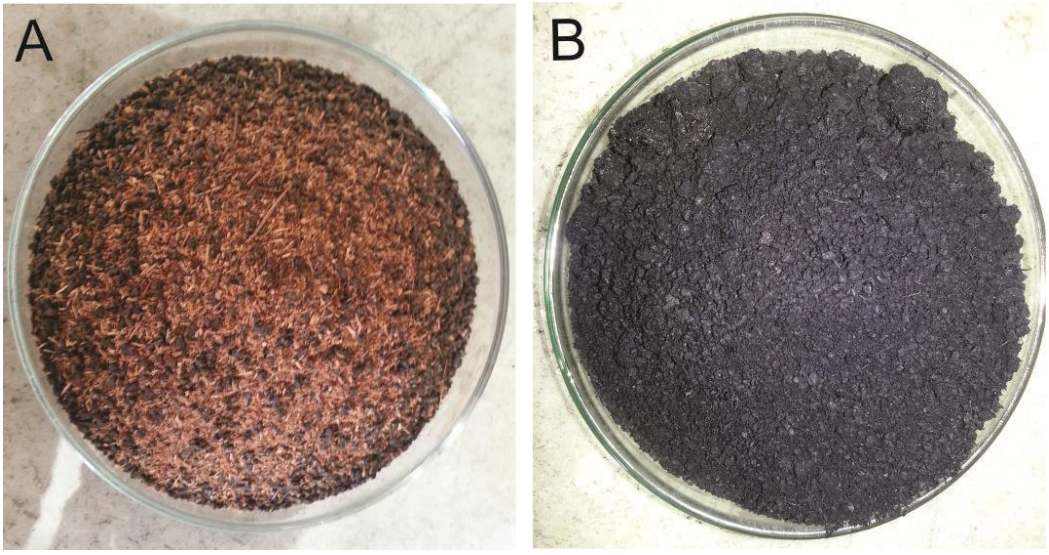

Figura 21: Imagens do endocarpo de babaçu moído (A) e do material obtido após o processo de impregnação com H_3PO_4 (B).

Após o processo de ativação descrito na Seção 3.4, a amostra EBC_P foi submetida a uma análise de MEV para se obter uma caracterização da morfologia do carvão ativado produzido. Figura 22 apresenta uma imagem de MEV, na qual é possível perceber uma estrutura típica de um carvão ativado com grandes poros com diâmetro médio da ordem de 20 µm, sendo que alguns desses poros aparentam estar preenchidos. A fim de identificar que substância está presente em alguns desses poros foi feita uma análise de EDS na superfície mais regular possível dessa partícula, como mostrado no detalhe em vermelho na imagem de MEV da Figura 22. O espectro obtido por EDS indica a presença de três elementos: carbono, oxigênio e fósforo, dentre os quais os elementos carbono e oxigênio já eram esperados devido à origem desse material. Entretanto, o elemento fósforo encontra-se de forma bem expressiva no espectro, o que demonstra que o processo de lavagem não foi eficaz para retirada de todos os compostos de fósforo presentes na amostra como resíduos do processo de ativação, os quais podem estar alojados dentro dos poros do carvão ativado e, portanto, são difíceis de serem retirados por um processo simples de lavagem [12]. Estudos realizados utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear de ^{31}P no estado sólido para a ativação do EB em diferentes concentrações de ácido fosfórico realizados por Hercílio Honorato [13], mostraram a formação de fases como: fosfato (PO_4), pirofosfato ($P_2O_7^{-4}$), ácido fosfórico (H_3PO_4) e a formação de SiP_2O_7 [95].

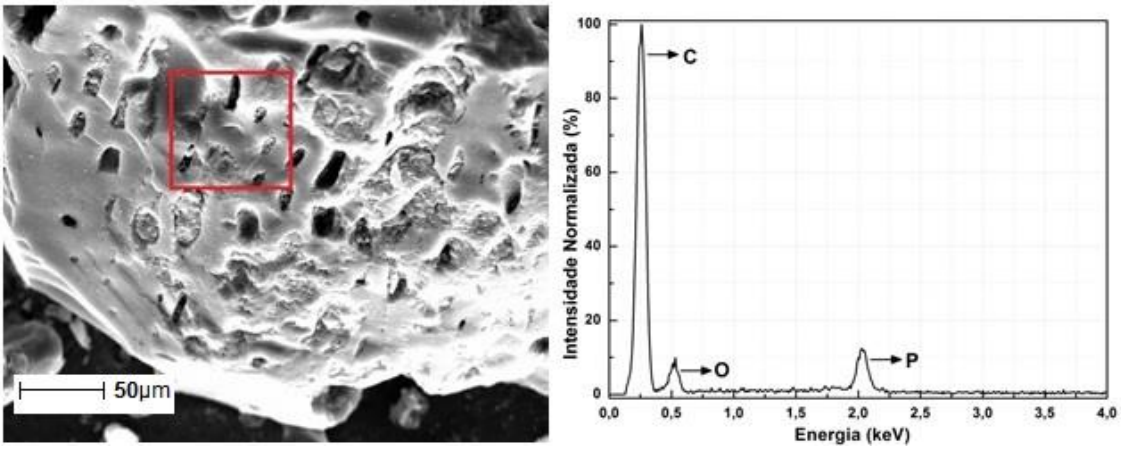

Figura 22: (A) Imagem de MEV do carvão ativado EBC_P. (B) Espectro de EDS da região demarcada em vermelho.

A Figura 23A apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra EBC_P, a qual exibe uma curva do Tipo-I em pressões relativas baixas. Entretanto, com o aumento da pressão relativa não há saturação do sistema, o que pode ser percebido por não haver um patamar estável próximo da pressão relativa igual 1 indicando um aspecto de uma isoterma Tipo-IV. No processo de dessorção apresentado pela curva em azul é possível perceber de forma muito nítida uma histerese que se inicia por volta de $P/P_0 = 0,9$ e termina em torno de $P/P_0 = 0,4$, apontando de forma mais clara a existência de duas classes de poros na amostra EBC_P: a microporosidade que é típica de isotermas do Tipo-I e a mesoporosidade que está associada a isotermas do Tipo-IV (com ocorrência de histerese) [87]. Como foi discutido na Seção 1.1, o processo de ativação química tende a criar um material com uma ASE e uma distribuição de poros mais extensa, como apresentado na Figura 23B, que exibe uma larga distribuição de poros compreendendo desde a região de microporos até a de mesoporos (8-50 Å). O processo de ativação utilizando H_3PO_4 demonstrou uma grande eficiência na ativação desse tipo de biomassa, sendo atingido o valor de ASE de 1940 m^2/g para a amostra ativada, que é um valor muito alto quando comparado com o obtido para a amostra apenas carbonizada à mesma temperatura (393 m^2/g).

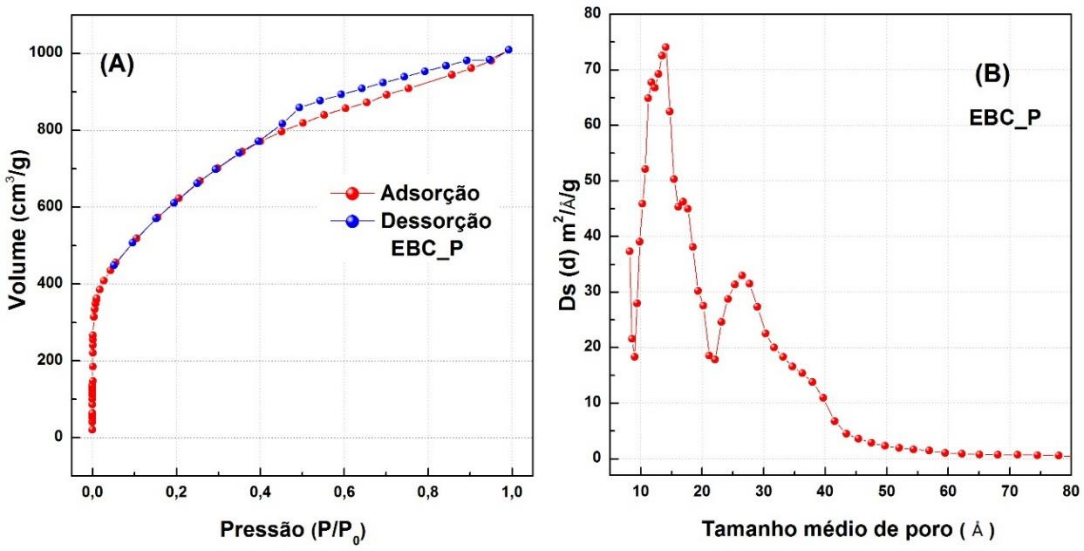

Figura 23: (A) Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 a 77 K registradas para a amostra EBC_P. (B) Distribuição da área em relação ao tamanho de poros obtida a partir dessa isoterma.

A curva de TG registrada em condições oxidantes para a amostra EBC_P é apresentada na Figura 24. A amostra apresentou uma perda de massa de 10 % até a temperatura de 150°C, o que é característico da perda de água adsorvida na superfície do carvão. Vale ressaltar a grande diferença entre os percentuais de perda de água adsorvida entre as duas matrizes (EBC e EBC_P). A amostra EBC teve uma perda de 3 % de água, ao passo que a amostra EBC_P apresentou uma perda de 10 %, um valor 3 vezes maior. Essa diferença é consistente com a elevada ASE da amostra EBC_P (1940 m^2/g) em comparação com a amostra EBC (393 m^2g). Com o aumento da temperatura, por volta de 500 °C inicia-se o processo de oxidação da matriz carbonosa até a temperatura de 800 °C e a partir desta temperatura pode-se observar um patamar estável com um percentual de cinzas de 11,7 % Este percentual é maior do que aquele obtido para a amostra EBC (8,1 %), o que pode ser explicado devido ao processo de ativação com o H_3PO_4 reduzir o percentual de carbono, fazendo com que o percentual de cinzas aumente na amostra, essa afirmação será comprovada posteriormente com os resultados ne analise elementar. Outro fator que pode contribuir para o comparativamente elevado teor de cinzas na amostra EBC_P é a formação de pirofosfato de silício [96,95,97], a partir da reação entre o H_3PO_4 e os compostos de silício naturalmente presentes no endocarpo de babaçu [78], o que aumenta o percentual de matéria inorgânica no carvão ativado.

Os resultados de análise elementar obtidos para as amostras derivadas da carbonização (EBC) e ativação (EBC_P) são mostrados na Tabela 4, juntamente com os teores de cinzas e valores de ASE para as mesmas amostras. Observando os resultados da análise elementar para as amostras EBC os valores encontram-se dentro do esperado para a temperatura em que a amostra foi tratada trabalhos reportados na literatura [18] apresentam valores muito próximos ao que foi encontrado para esta amostra. Já a amostra EBC_P, exibe uma diminuição nos teores de C, H e N e um aumento significativo no teor de O após o processo de ativação (quando comparada à amostra EBC). Este resultado já era esperado, pois existe uma tendência de que os teores de O sejam correlacionados com o desenvolvimento de porosidade, uma vez que o crescimento na área superficial de um carvão leva ao aumento da concentração de grupos superficiais oxigenados e também de água adsorvida como foi observado nas curvas de TG (Figura 18Figura 24) [12]. Tal fato foi comprovado

pela análise de fisissorção de N_2 utilizando o método BET. A partir das análises de absorção atômica foi possível estimar o teor de ferro presentes nas amostras os teores encontram-se dentro do esperado para esse tipo de biomassa, vale a pena ressaltar, que o ferro encontrado é originário do processo de acumulação de micronutrientes.

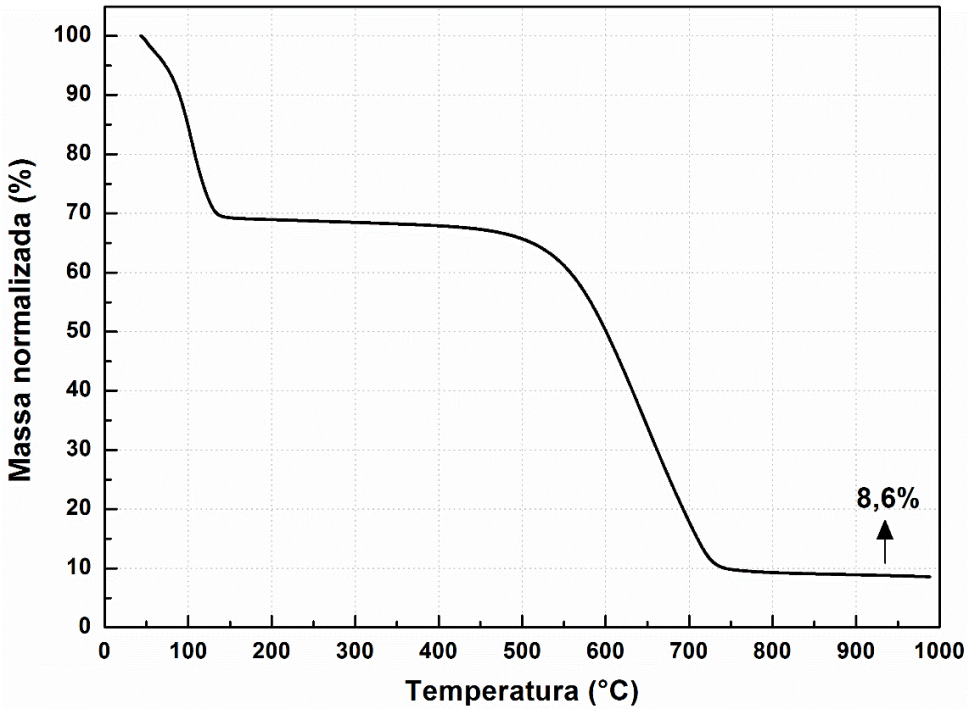

Figura 24: Curva de TG registrada sob fluxo de ar sintético para a amostra EBC_P.

Tabela 4 Resultados de análise elementar, teores de cinzas (valores percentuais em massa) e valores de ASE (método BET) das matrizes carbonosas. Os valores entre parênteses correspondem às incertezas das medidas.

Amostras	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	Cinzas(%)	Fe(%)	ASE(m^2/g)
EBC	81(2)	0,6(1)	0,92(1)	10,5(3)	4,4	0,2	393
EBC_P	45(2)	0,9(1)	0,5(1)	39(2)	8,6	0,4	1940

4.2 Caracterização dos nanocompósitos

4.2.1 Amostra EBC_OxFe

As imagens de MEV obtidas para a amostra EBC_OxFe são exibidas na Figura 25. Essa amostra possui uma morfologia típica de um carvão ativado

(comparável com a imagem mostrada na Figura 22 por exemplo), ou seja, o processo de síntese das nanopartículas não alterou de forma significativa a morfologia da matriz carbonosa. Foi registrada uma imagem de MEV com maior ampliação, mostrada na Figura 25B, ampliada a partir do detalhe em amarelo da na Figura 25A. Esse procedimento foi realizado para obter um espectro de EDS mais detalhado a respeito dos elementos presentes na amostra. Esse espectro, mostrado na Figura 25C, exibe contribuições dominantes dos elementos C, O e Fe. Foram realizadas várias análises pontuais em diferentes pontos da mesma região e todos os espectros apresentaram uma grande semelhança entre eles. A partir desses resultados, podemos concluir que há uma dispersão homogênea das nanopartículas de óxido de ferro.

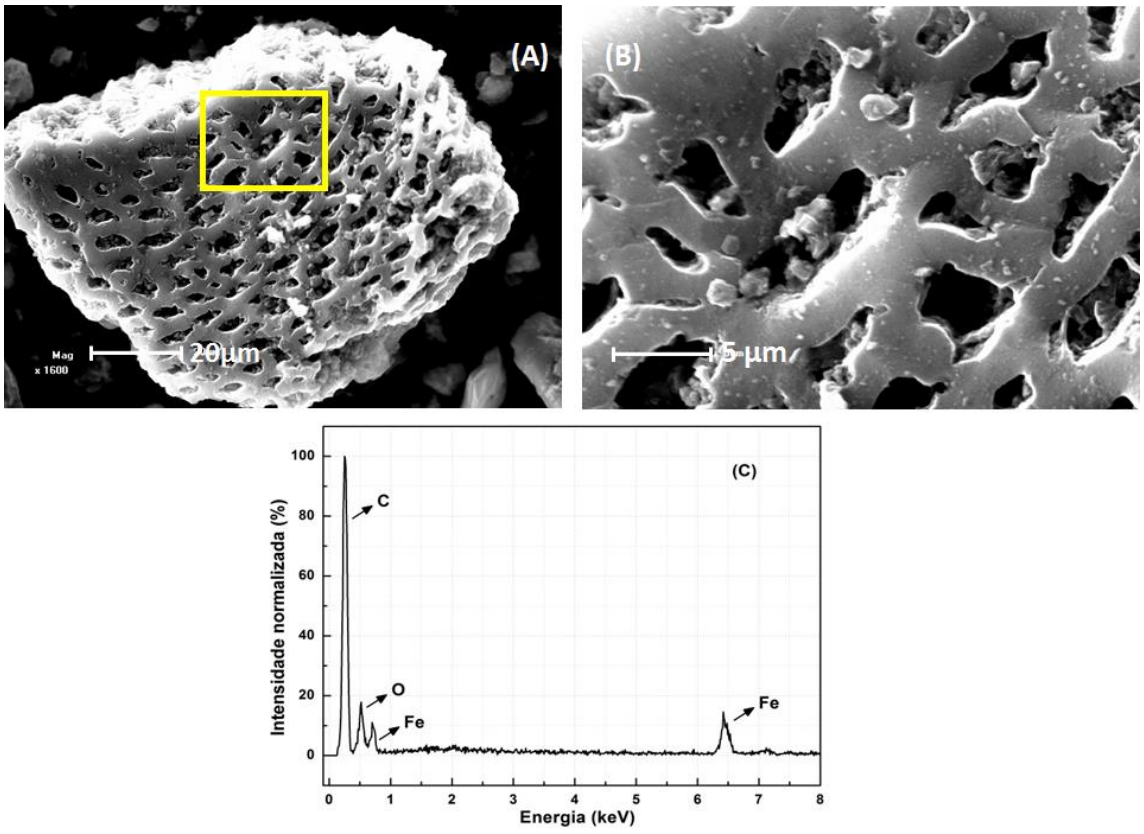

Figura 25: (A) Imagem de MEV da amostra EBC_OxFe. (B) Ampliação da região demarcada em amarelo em (A). (C) Espectro de EDS da imagem em (B).

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas para a amostra EBC_OxFe (Figura 26A) apresentam um comportamento semelhante ao observado para a amostra EBC (Figura 20). As isotermas podem ser classificadas como do Tipo-I, mas devido à presença das nanopartículas de óxidos de ferro é possível observar uma ligeira mudança no perfil das curvas em pressões relativas mais

elevadas, sem a ocorrência de saturação, o que é característico de uma isoterma do Tipo-IV. [71] Figura 26B é exibida a curva de distribuição de área em relação ao tamanho de poros, a qual apresenta uma classe de microporos muito bem definida. Pode também ser observada uma fração de mesoporos muito pequena acima de 20 Å, a qual está associada à presença das nanopartículas de óxido de ferro dispersas na matriz carbonosa [11,98]. O valor da ASE obtido para essa amostra é de 352 m^2/g.

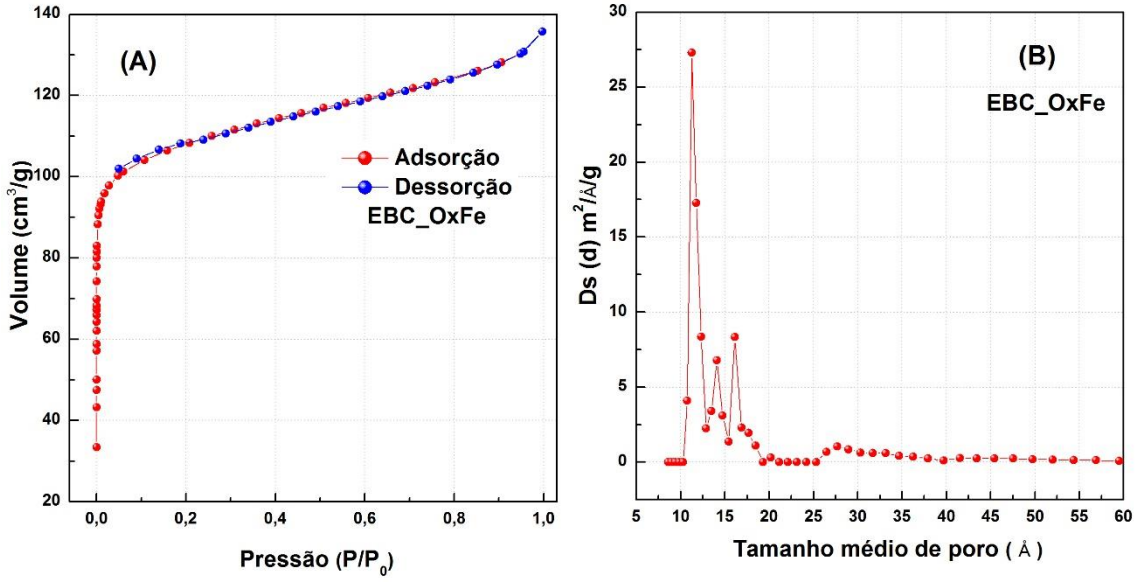

Figura 26: (A) Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 a 77 K registradas para a amostra EBC_OxFe. (B) Distribuição da área em relação ao tamanho de poros obtida a partir dessa isoterma.

Os resultados apresentados na Figura 27, relativos às curvas de TG/DTA, para a amostra EBC_OxFe são interpretados com base em estudos anteriores [90,99]. A primeira perda de massa em 100 °C corresponde à perda de umidade da amostra, confirmada pelo pico endotérmico na curva de DTA, e a segunda perda de massa, de menor magnitude, entre 180 e 350 °C, está associada à desidratação das nanopartículas de óxi-hidróxidos de ferro formadas, o que é confirmado pelo pico endotérmico de baixa intensidade [30] . A partir de 350 °C até 500 °C a curva de DTA apresenta um pico exotérmico alargado devido à transição estrutural da maguemita (γ-Fe_2O_3) para a fase hematita (α-Fe_2O_3) [30,90,99]. Entre 500 e 800°C ocorrem dois processos consecutivos [88]. O primeiro é a liberação de compostos voláteis da matriz carbonosa e o segundo

processo, que é o majoritário [63], é a redução das nanopartículas de hematita (Fe_2O_3 [31]) com formação de magnetita. Por volta de 850 °C há uma perda de massa abrupta que está associada à redução da magnetita para α-Fe e γ-Fe(C); esse processo de redução ocorre devido à oxidação da matriz carbonosa, com formação de CO e CO_2, o que é constatado pela perda de massa em temperaturas já conhecidas na literatura e associadas ao evento endotérmico observado na curva de DTA (em vermelho) [90,89].

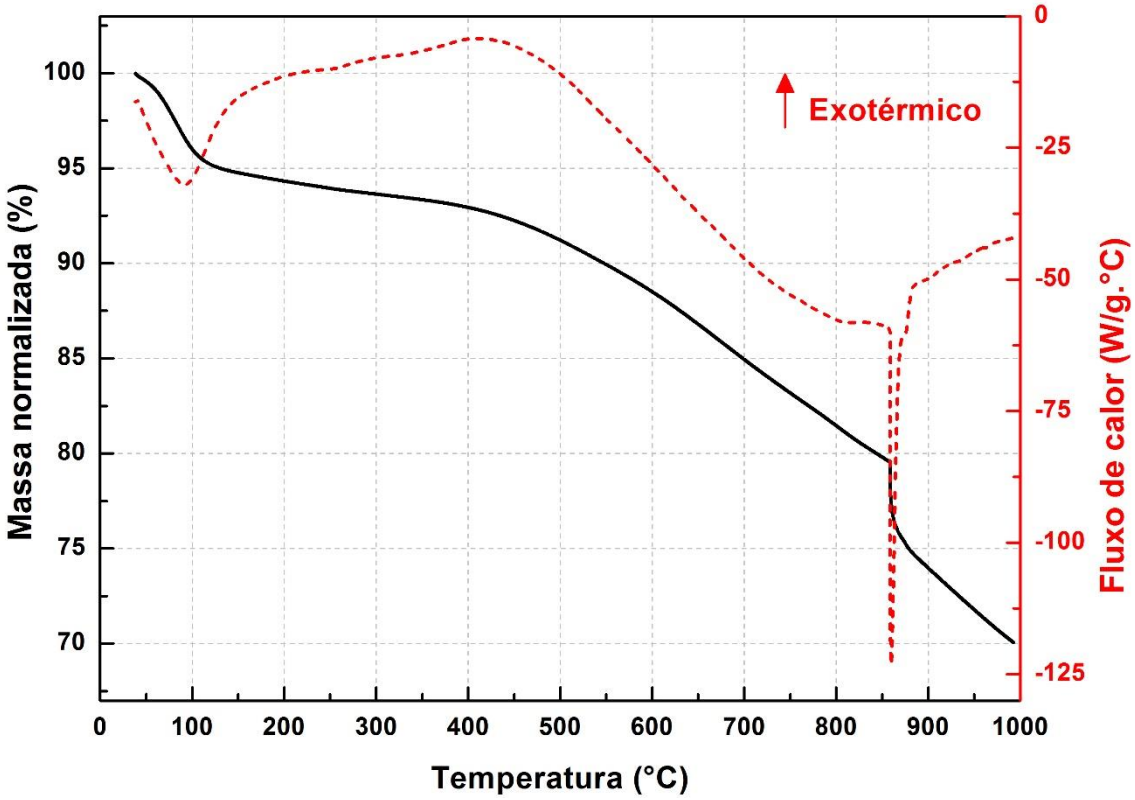

Figura 27: Curvas de TG/DTA da amostra EBC_OxFe registradas sob fluxo de nitrogênio.

A Figura 28 apresenta a curva de TG registrada em condições oxidantes para a amostra EBC_OxFe. A curva exibe uma perda de massa de aproximadamente 6 % até a temperatura de 150 °C, associada à perda de água adsorvida na superfície do carvão. Com o aumento da temperatura, por volta de 420 °C inicia-se o processo de oxidação da matriz carbonosa até a temperatura de 800 °C e a partir desta temperatura há o surgimento de um patamar estável com um percentual de cinzas de 14,7%. Esse percentual é maior do que a amostra EBC (4,4%) devido à presença das nanopartículas de óxido de ferro inseridas na matriz carbonosa.

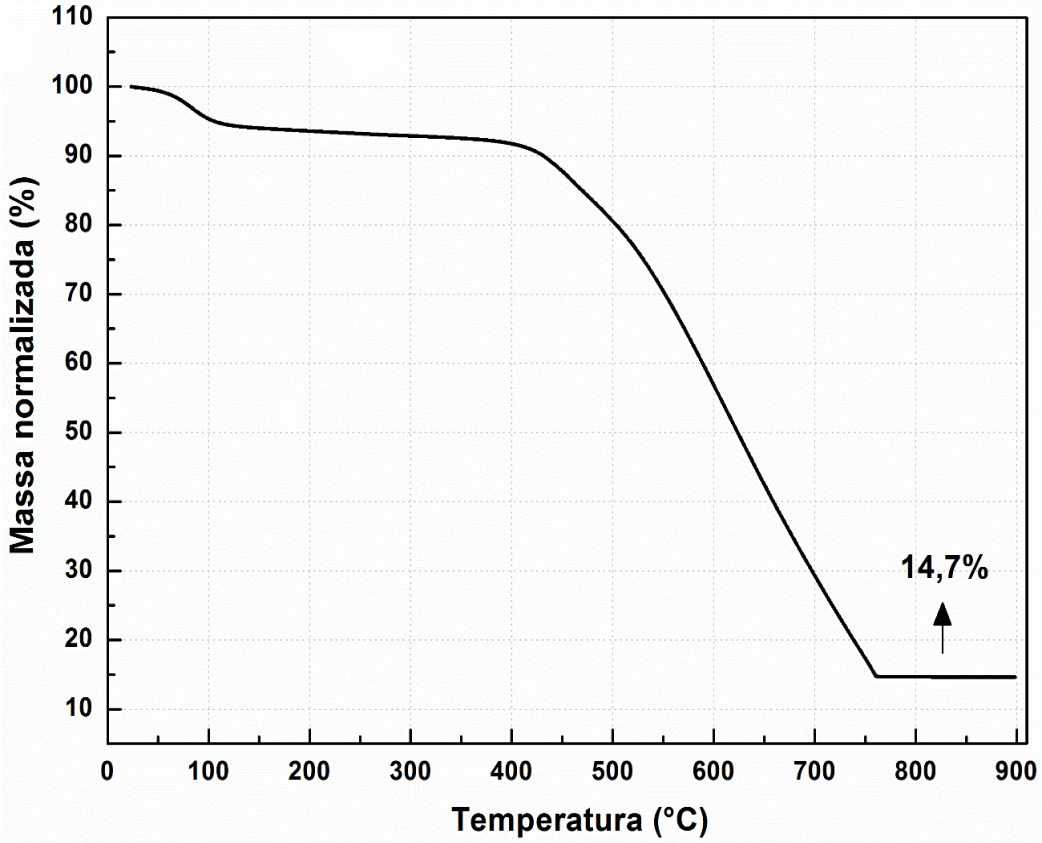

Figura 28: Curva de TG da amostra EBC_OxFe registrada sob fluxo de ar sintético.

A Figura 29 apresenta os difratogramas de raios-X registrados para a amostra EBC_OxFe como preparada e para os produtos obtidos após tratamento térmico dessa amostra em variadas temperaturas (700, 800, 900 e 1000 °C) sob atmosfera de N_2 com uma taxa de aquecimento fixa em 5°C/min. Esses tratamentos térmicos foram realizados visando o estudo sobre a estabilidade térmica do nanocompósito sintetizado e sobre as transformações químicas e estruturais sofridas pelas nanopartículas. Os valores dos tamanhos médios de cristalitos (t) estimados para as fases presentes nos DRX através da equação de Scherrer [59] são apresentados na Tabela 5. O difratograma obtido para a amostra como preparada apresentou um máximo alargado em torno do angulo de 25°, característico da reflexão (002) da estutrura turbostrática de materiais carbonosos [89]. A inexistência de picos de difração bem definidos nesse perfil de DRX permite concluir que os compostos de ferro presentes no nanocompósito sintetizado são nanoestruturados ou amorfos. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, por volta de 700°C há o surgimento da fase magnetita

(ficha JCPDS-893854) devido à redução do carbono presente na matriz carbonosa como discutido anteriormente na análise das curvas de TG/DTA (Figura 27) [90]. Nesta mesma temperatura os picos de difração da fase magnetita encontram-se alargados, evidenciando uma estrutura com tamanho médio de cristalito de 14 nm. O tratamento realizado a 800 °C leva ao aparecimento da fase α-Fe com t de 20 nm em detrimento da fase magnetita. Após os tratamentos a 900 °C e 1000 °C há uma mudança substancial no perfil de DRX, com o desaparecimento da fase magnetita e o surgimento das fases cementita e austenita (γ-Fe(C)) com valores de t de 20 e 27 nm, respectivamente, eventos relacionados à queda abrupta de massa observada na curva de TG (Figura 27) por volta de 850 °C. Para a amostra tratada a 1000 °C, é possível notar o estreitamento e aumento de intensidade do pico próximo a 25°, anteriormente relacionado à estrutura turbostrática da matriz de carbono sendo esse efeito explicado devido ao processo de organização estrutural que ocorre em função do aumento na temperatura de tratamento térmico [78].

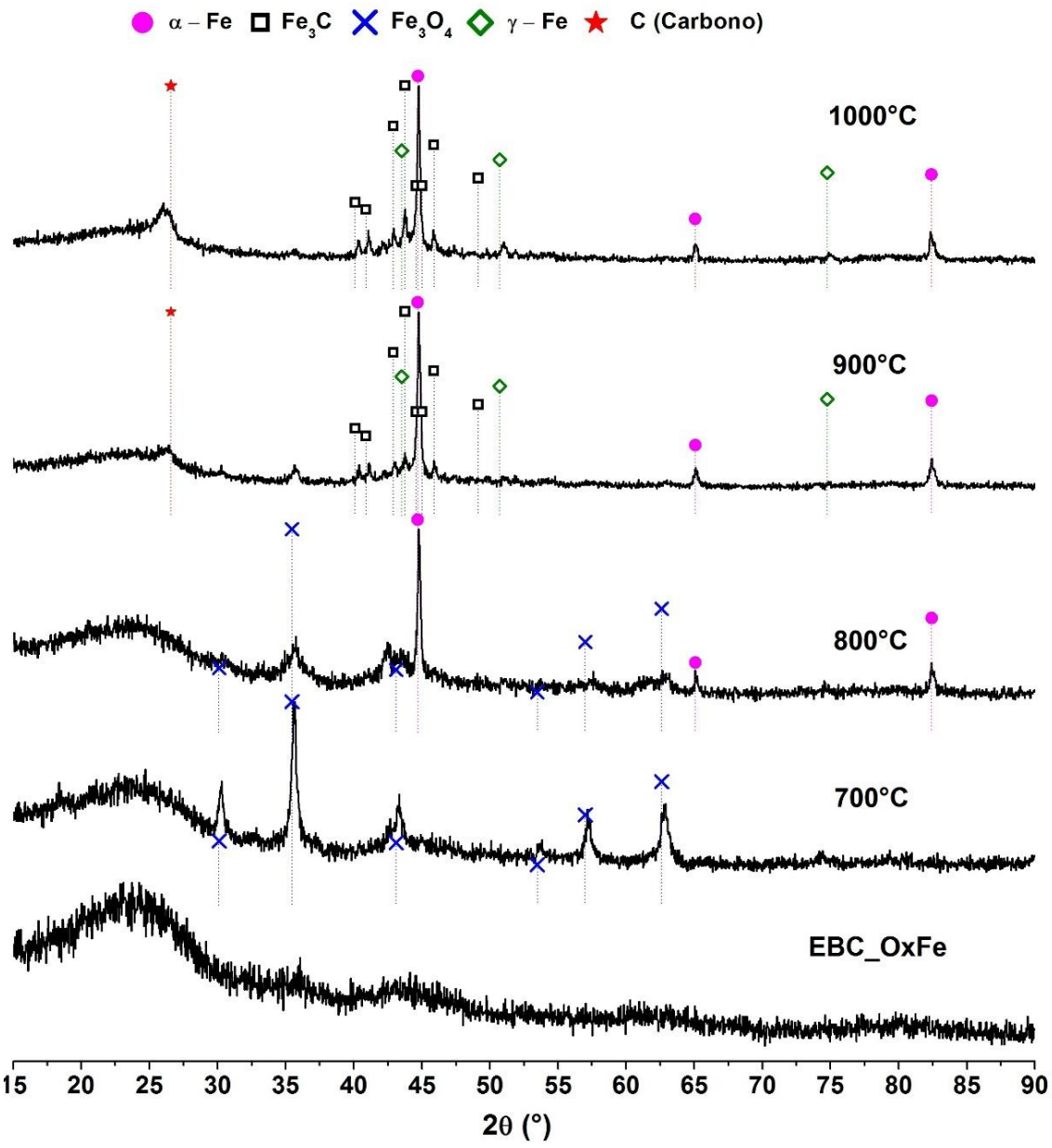

Figura 29: Difratogramas de raios-X registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas.

Tabela 5: Valores do parâmetro t (tamanho médio de cristalito) estimado a partir das análises de DRX.

Temperatura (°C)	Fase	t (nm) (±1nm)
700	Fe_3O_4	14
800	Fe_3O_4	13
	α-Fe	20
900	Fe_3O_4	14
	α-Fe	26
	γ-Fe(C)	27
	Fe_3C	20
1000	α-Fe	27
	γ-Fe(C)	30
	Fe_3C	27

Os espectros Mössbauer, Figura 30, foram adquiridos à temperatura ambiente. Os parâmetros hiperfinos de cada espectro estão sendo apresentados na Tabela 6. O espectro da amostra EBC_OxFe como preparada exibe um dubleto chamado de dubleto A. Esse perfil é típico de óxidos de ferro em estados para ou supermagnéticos [65,99] e o deslocamento isomérico $\delta = 0{,}67$mm/s é característico de átomos de ferro com estado de oxidação III [30]. Com o tratamento térmico, por volta de 700 °C há o surgimento de dois sextetos com B_{hf} de 46 e 49 T, correspondentes aos sítios tetraédricos (Fe^{2+}) e octaédricos (Fe^{3+}) da fase magnetita (Seção 1.1.4), respectivamente. O espectro obtido para a amostra tratada a 800 °C apresenta os dois sextetos da magnetita com uma área relativa muito reduzida (31 %) quando comparada à amostra tratada a 700 °C (49 %), em concordância com os resultados de DRX. Além da redução na contribuição da magnetita, observa-se o surgimento de três outras fases: um sexteto com $B_{hf} = 33$ T associado à fase α-Fe, um sexteto com $B_{hf} = 23$ T associado à cementita e um singleto associado à fase γ-Fe(C). As duas últimas fases cementita e γ-Fe(C) não foram detectadas pela técnica de difração de raios-X na temperatura de tratamento de 800°C, mas pela técnica de EM devido a sua seletividade e sensibilidade foram detectadas, e as suas porcentagens são apresentadas na Tabela abaixo. Na amostra tratada termicamente a 900 °C há um resíduo de magnetita com uma porcentagem pequena (21 %), o que não se

observa no espectro da amostra tratada a 1000 °C. Na comparação entre os espectros Mössbauer das amostras tratadas a 900°C e 1000°C, é possível observar uma redução da contribuição da fase α-Fe à medida que a temperatura de tratamento aumenta e um aumento das fases cementita e γ-Fe(C), de 18 para 43% e de 11 para 20%, respectivamente. Isso ocorre devido à reação entre a matriz de carbono e as partículas contendo Fe em altas temperaturas, com formação de carbeto de ferro e estabilização da fase γ-Fe(C) devida à incorporação de átomos de carbono na estrutura austenítica [100,101].

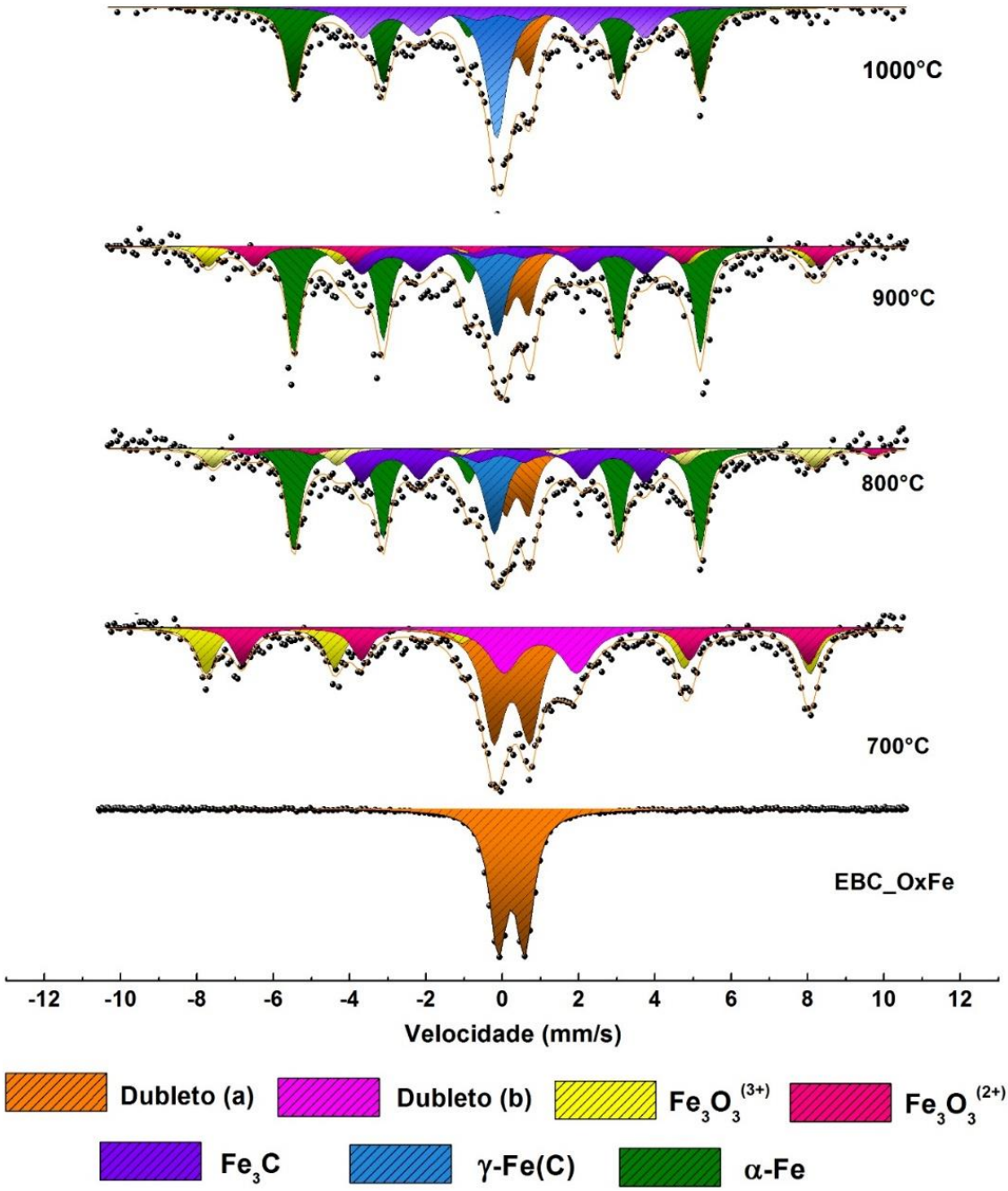

Figura 30: Espectros Mössbauer registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas.

Tabela 6: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas. δ - deslocamento isomérico, DQ - desdobramento quadrupolar, B_{hf} - campo magnético hiperfino e AR - área relativa de absorção Mössbauer.

Amostra	Componentes	B_{hf} (T) (±1T)	δ(mm/s) (±0,07mm/s)	DQ(mm/s) (±0,08mm/s)	AR(%) ±(1%)	Fase
EBC_OxFe	Dub_a	-	0,70	0,92	100	-
700°C	Dub_a	-	0,39	0,95	32	-
	Dub_b	-	1,14	1,90	19	
	Sexteto (Fe^{3+})	49	0,41	0,03	27	$Fe_3O_4^{(3+)}$
	Sexteto (Fe^{2+})	46	0,74	0,0	22	$Fe_3O_4^{(2+)}$
800°C	Dub_a	-	0,52	0,60	8	-
	Sexteto (Fe^{3+})	51	0,84	1,80	11	$Fe_3O_4^{(3+)}$
	Sexteto (Fe^{2+})	48	0,40	0,70	20	$Fe_3O_4^{(2+)}$
	Sexteto (Fe^{3+})	23	0,19	0,05	10	Fe_3C
	Sexteto	33	0,10	0,10	41	α-Fe
	Singleto	-	0,10	-	12	γ-Fe(C)
900°C	Dub_a	-	0,52	0,65	8	-
	Sexteto (Fe^{3+})	49	0,40	0,12	10	$Fe_3O_4^{(3+)}$
	Sexteto (Fe^{2+})	46	0,81	0,50	11	$Fe_3O_4^{(2+)}$
	Sexteto (Fe^{3+})	23	0,14	0,05	18	Fe_3C
	Sexteto	33	0,50	0,10	40	α-Fe
	Singleto	-	0,10	-	11	γ-Fe(C)
1000°C	Dub_a	-	0,52	0,60	14	-
	Sexteto (Fe^{3+})	23	0,15	0,05	43	Fe_3C
	Sexteto	33	0,60	0,10	23	α-Fe
	Singleto	-	0,05	-	20	γ-Fe(C)

4.2.2 Amostra EBC_P_OxFe

A imagem de MEV da amostra EBC_P_OxFe exibida na Figura 29 apresenta uma estrutura com muita irregularidade na sua superfície, o que é comum em materiais que sofreram tratamentos térmicos em temperaturas elevadas, [78] como é o caso da amostra EBC_P_OxFe. A análise de EDS foi realizada na região em vermelho destacada na micrografia, exibindo os picos centrados nas energias esperadas para os elementos carbono, silício e oxigênio, originários da matriz de carvão de endocarpo de babaçu, o fósforo do agente ativador, e o ferro presente nas nanopartículas sintetizadas.

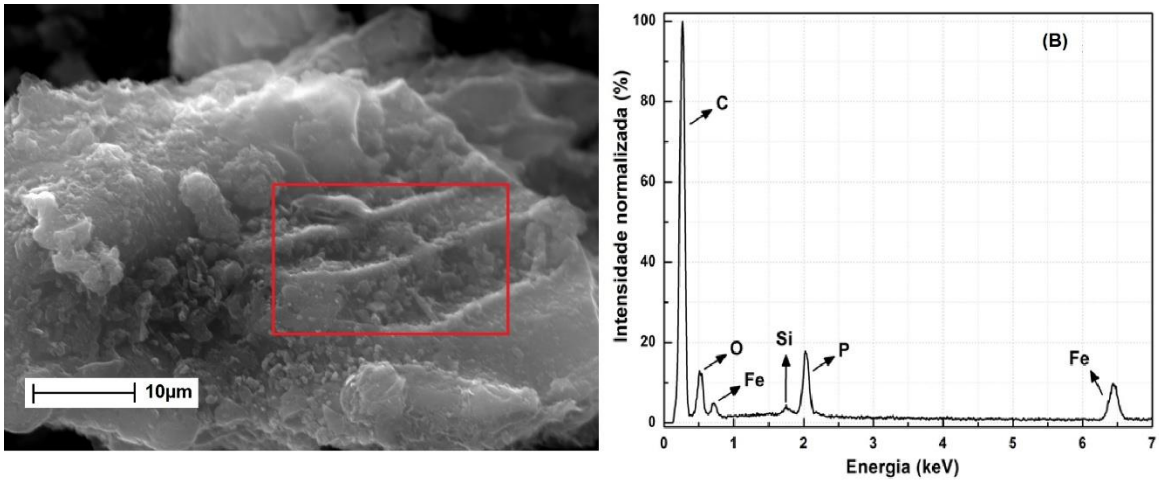

Figura 31: (A) Imagem de MEV da amostra EBC_P_OxFe. (B) Espectro de EDS da região demarcada em vermelho.

A Figura 32A apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra EBC_P_OxFe as quais exibem um perfil de uma isoterma do Tipo-I com traços de Tipo-IV, devido à histerese e à não ocorrência de saturação do volume de gás adsorvido para pressões relativas altas. Essas características são similares às observadas para a matriz utilizada (EBC_P) para a produção desse nanocompósito (sua descrição mais detalhada foi feita na Seção 4.1.2). A curva de distribuição de tamanho de poros (Figura 32B) indica a presença de uma larga faixa de tamanhos, com a distribuição estendendo-se desde a classe de microporos, por volta de 10 Å, até a classe mesoporos, 60 Å. O fato de haver essa distribuição do tamanho de poros tão heterogênea está associado à presença de nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas na superfície do carvão ativado produzido. O valor da ASE para essa amostra é de 1613 m^2/g um valor menor do que a sua matriz EBC_P 1940 m^2/g [98,102,103] .

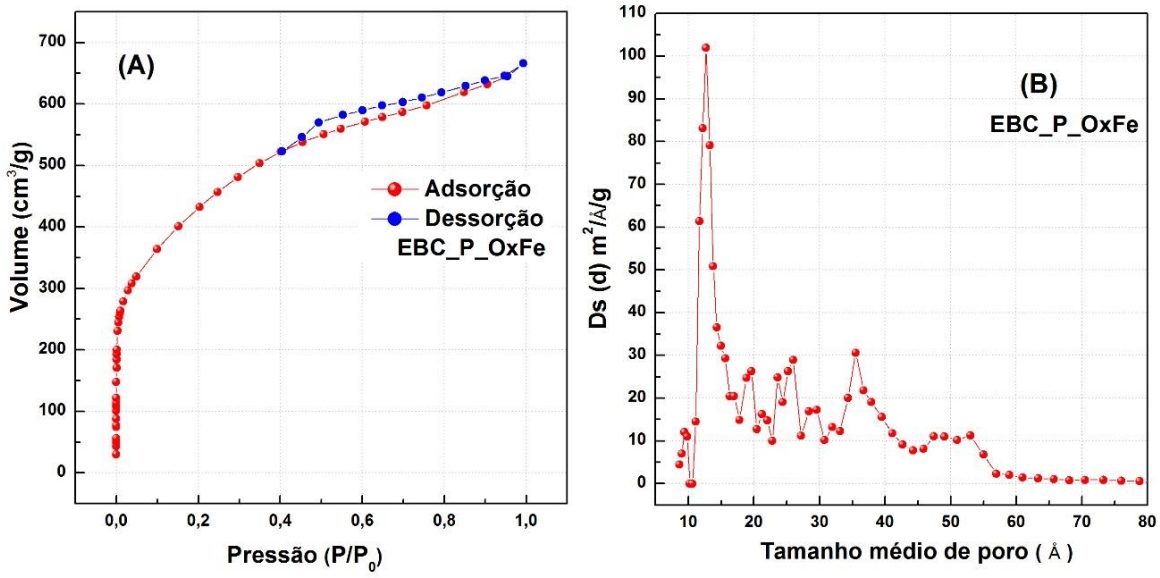

Figura 32: (A) Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 a 77 K registradas para a da amostra EBC_P_OxFe. (B) Distribuição da área em relação ao tamanho de poros obtida a partir dessa isoterma.

As curvas de TG/DTA registradas simultaneamente para a amostra EBC_P_OxFe sob fluxo de N_2 são mostradas na Figura 33. São observadas nessas curvas algumas características similares às anteriormente discutidas para o nanocompósito EBC_OxFe (Figura 27). Observa-se inicialmente uma uma perda de massa expressiva de aproximadamente 45 % até a temperatura de 150 °C. Esse elevado teor de umidade é justificado pelo fato de que a matriz carbonosa utilizada para o preparo da amostra apresentava cerca de 30% de umidade (Figura 24) e o acréscimo nesse teor deve portanto estar relacionado à presença de moléculas de água na estrutura das nanopartículas de óxido de ferro [102]. Com o aumento da temperatura até 850 °C, é possível observar uma perda de massa bem suave que é acompanhada por um pico endotérmico alargado indicando um processo de redução das nanopartículas. Por volta de 930 °C ocorre um processo de perda de massa acentuado acompanhado por um pico endotérmico na mesma faixa de temperatura, associado novamente à redução das nanopartículas [104].

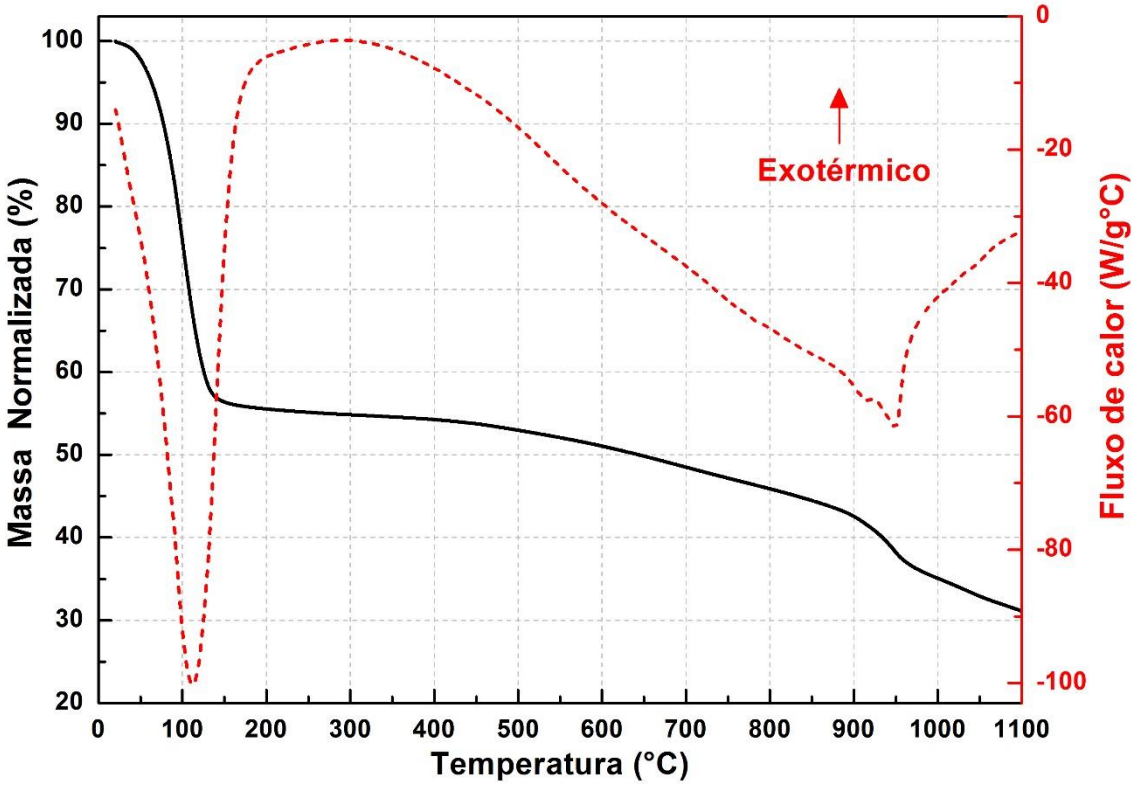

Figura 33: Curvas de TG/DTA da amostra EBC_P_OxFe registradas sob fluxo de N_2.

A curva de TG termograma registrada em condições oxidantes para a amostra EBC_P_OxFe como preparada é mostrada na Figura 34. Inicialmente observa-se uma perda de massa de 45 %, associada à perda de água adsorvida na superfície do carvão ativado e também de moléculas de água presentes na estrutura das nanopartículas de óxidos (ou óxi-hidróxidos) de ferro, como discutido na Figura 33. A próxima perda de massa, por volta de 420 °C, é relacionada à oxidação do carvão ativado e por volta de 900 °C há a formação de um patamar estável até a temperatura de 1000 °C, restando um resíduo de 14,5 %, na forma de um pó com coloração branca. É interessante observar que o resíduo da amostra EBC_OxFe tratada nas mesmas condições apresentou uma coloração avermelhada, característica da fase hematita [30]. Devido a essa observação, foi realizada uma análise de DRX (Figura 35) no pó residual da amostra EBC_P_OxFe. O difratograma de raios-X desse resíduo apresentou um conjunto de picos bem definidos relacionados à fase $FePO_4$ (ficha cristalográfica JCPDS-501635), mostrando que este é o composto formado majoritariamente por combustão do nanocompósito sintetizado.

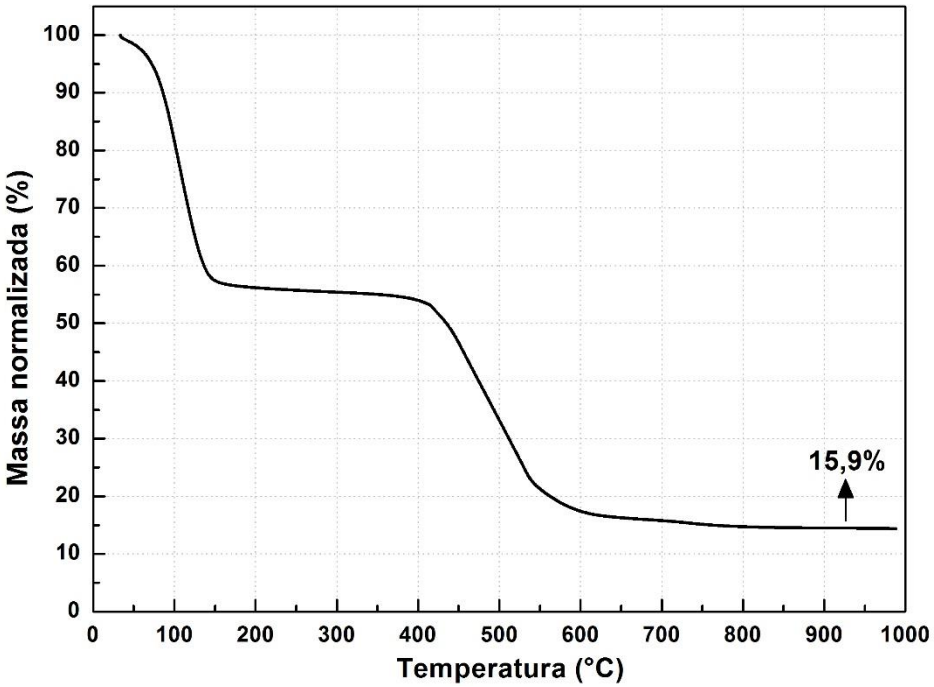

Figura 34: Curva de TG da amostra EBC_P_OxFe registrada sob fluxo de ar sintético.

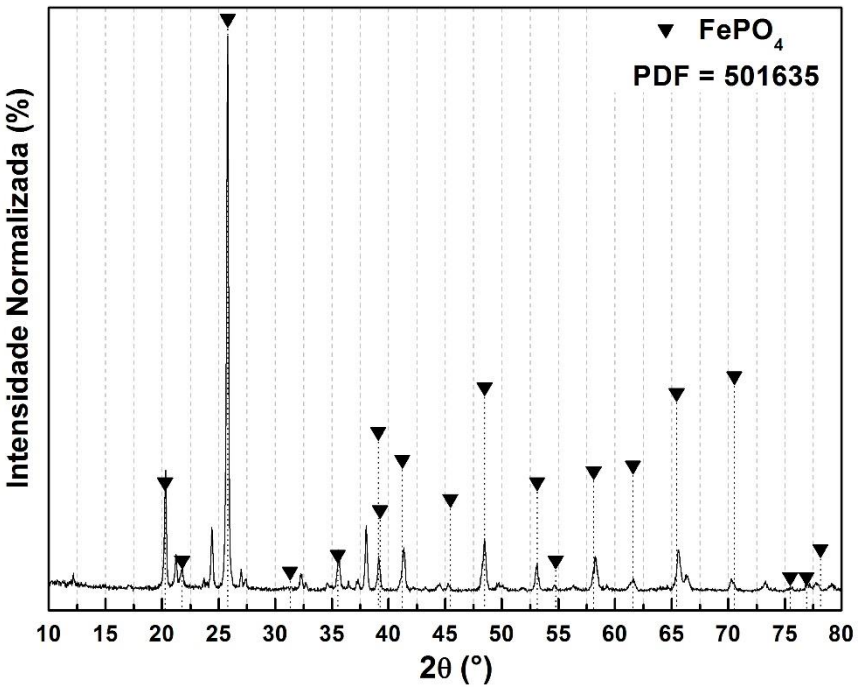

Figura 35: Difratograma de raios-X obtido após tratamento térmico sob atmosfera oxidante para a amostra EBC_P_OxFe.

As Figura 36 apresenta os difratogramas de raios-X registrados para a amostra EBC_P_OxFe como preparada e para os produtos obtidos após tratamento térmico dessa amostra em variadas temperaturas (700, 800, 900 e 1000 °C) sob

atmosfera de N_2 com uma taxa de aquecimento fixa em 5 °C/min. Além dos máximos alargados associados à estrutura turbostrática da matriz de carbono, o difratograma obtido para a amostra como preparada apresentou picos de baixa intensidade na faixa angular de 20-35°, os quais foram associados à fase SiP_2O_7 (ficha JCPDS-390189), como descrito em trabalhos anteriores sobre a ativação química do endocarpo de babaçu com H_3PO_4 [13,14]. De maneira geral, a ausência de picos de difração associados a compostos de ferro no difratograma indica que as partículas sintetizadas contendo ferro são amorfas ou possuem um tamanho muito reduzido, na ordem de nanômetros [59]. Com o aumento da temperatura até 900 °C o perfil do difratograma permanece essencialmente inalterado, sem nenhuma alteração que possa indicar alguma transição estrutural ou mudança de fase. Entretanto, o tratamento térmico realizado a 1000 °C provoca uma mudança brusca, com o surgimento no difratograma de vários picos de difração, os quais foram identificados em sua maioria com a fase Fe_2P no compósito (ficha JCPDS-271171). O ajuste desse difratograma foi realizado por refinamento de estrutura com o auxílio do *software* MAUD [82], como apresentado na Figura 39, onde pode ser observada a presença de um padrão de DRX devido à fase FeP (ficha JCPDS-390809). O difratograma simulado para o composto FeP possui o seu pico mais intenso na posição angular 48°, onde não há nenhum pico esperado para o composto Fe_2P; esse pico de fato foi observado no difratograma obtido para a amostra tratada a 1000 ºC, demonstrando que essa amostra é composta por uma mistura das duas fases (compostos Fe_2P e FeP). A partir do refinamento foi possível obter duas informações muito importantes: a porcentagem cristalina das duas fases (80 % de Fe_2P e 20 % de FeP) e os tamanhos médios de cristalitos para as fases Fe_2P e FeP, iguais a 80 e 40 nm, respectivamente. Esses resultados mostram que o evento endotérmico dominante observado em torno de 930 ºC nas curvas de TG/DTA (Figura 33) corresponde à formação da mistura de fosfetos cristalinos no nanocompósito tratado termicamente a 1000 ºC.

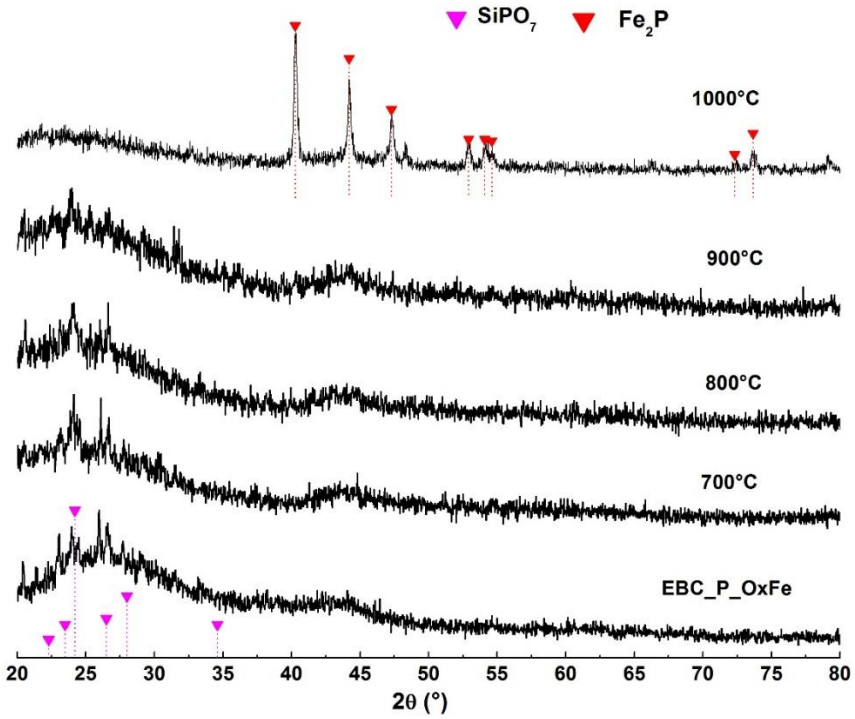

Figura 36: Difratogramas de raios-X registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_P_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas.

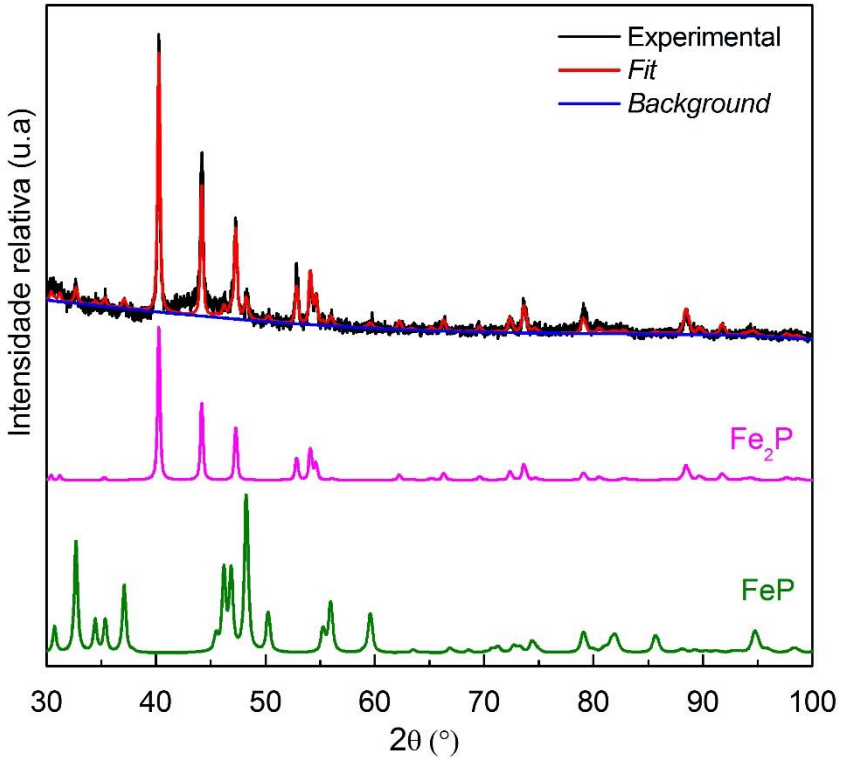

Figura 37: Refinamento de estrutura utilizado para ajuste do difratograma de raios-X da amostra EBC_P_OxFe tratada a 1000 °C. A curva preta mostra o difratograma experimental, as curvas em rosa e verde correspondem aos difratogramas simulados para as fases Fe_2P e FeP, respectivamente, e a curva em vermelho corresponde à soma dessas duas contribuições.

Os espectros Mössbauer registrados à temperatura ambiente para a amostra EBC_P_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos nas temperaturas pré-definidas 700, 800, 900 e 1000 °C são apresentados na Figura 38, com os parâmetros hiperfinos extraídos dos ajustes exibidos na Tabela 7. Todos os espectros obtidos para os nanocompósitos preparados em diferentes temperaturas apresentam dubletos típicos de materiais com caráter paramagnético ou superparamagnetico à temperatura ambiente [30]. A amostra como preparada possui um dubleto (Dub_a) com os seguintes parâmetros hiperfinos: δ = 0,44mm/s e DQ = 0,92mm/s. Esses parâmetros são característicos de óxidos de ferro com estado de oxidação Fe^{+3} [30,90,89]. Após o tratamento térmico a 700 °C, o espectro Mössbauer apresenta dois dubletos com parâmetros hiperfinos muitos diferentes; o primeiro dubleto, chamado de Dub_b, apresenta δ = 0,40mm/s e DQ= 0,87mm/s, enquanto que o segundo dubleto, chamado de Dub_c, apresenta δ = 1,13mm/s e DQ = 2,58mm/s. O Dub_b está associado ao composto fosfato de ferro ($FePO_4$) e o Dub_c ao pirofosfato de ferro ($Fe_2P_2O_7$) [61,105]. O tratamento térmico nas temperaturas de 800 e 900 °C não provocam alterações significativas nos perfis dos espectros Mössbauer e nem nos parâmetros hiperfinos correspondentes. A grande mudança que pode ser observada é nas áreas relativas dos dubletos b e c, como apresentado na Tabela 7 e na Figura 39, sendo constatado um expressivo crescimento na fração de $Fe_2P_2O_7$ em detrimento da contribuição de $FePO_4$. Essa transformação química ocorre devido à redução do Fe^{+3}, presente na fase $FePO_4$, para Fe^{+2}, na fase $Fe_2P_2O_7$, na presença da matriz rica em carbono, o que corrobora os resultados obtidos por TG/DTA (Figura 33). De fato, na curva de DTA foi observado um processo endotérmico gradual iniciando em 300 °C e prosseguindo até temperaturas em torno de 1000 °C.

O tratamento térmico conduzido a 1000 °C provoca uma mudança radical no perfil do espectro, como pode ser observado pelo surgimento de um singleto com δ = 0,25 mm/s e um dubleto com parâmetros hiperfinos δ = 0,64 mm/s e DQ = 0,40 mm/s. Esses parâmetros são associados a átomos de Fe em sítios tetraédricos (Dub_d) e em sítios piramidais (Dub_e) da fase Fe_2P. Tais resultados não são consistentes com os dados de DRX da amostra tratada termicamente a 1000 °C (Figura 39), pois a amostra possui em sua constituição uma mistura de Fe2P e FeP. De acordo com a literatura [40,61,106–110] para

temperaturas menores que 230 K é possível observar [87] dois sítios sextetos do composto Fe_2P com B_{hf} 12 e 18 T pertencentes aos sítios piramidal e tetraédrico, respectivamente. A Figura 40 apresenta o espectro Mössbauer registrado nas temperaturas de 300K [referente a Figura 39 (Dub_a)] e 15K para amostra EBC_P_OxFe_1000.O espectro Mössbauer a 15 K foi ajustado com 4 sub espectros sendo eles dois sextetos; o primeiro sexteto (hachurado em vermelho) com B_{hf} 11,7, δ = 0,41 mm/s e AR 40% o segundo sexteto (hachurado em azul) com B_{hf} 18,1 T, δ = 0,66 mm/s e AR 32%, referentes aos sítios piramidal e tetraédrico, respectivamente são associados a fase Fe_2P . Já os dois dubletos com parâmetros hiperfinos de δ = 0,26 mm/s, DQ = 0,30 mm/s e AR 12 % (hachurado em verde) e δ = 0,47 mm/s, DQ = 0,70 mm/s e AR 16 % (hachurado em rosa) correspondem a partículas pequenas de Fe_2P e a presença da fase FeP [105] percentuais das fases indicados pelos espectro Mössbauer corroboram com os resultados obtidos pelo refino de estrutura obtido pela técnica de DRX (Figura 37).

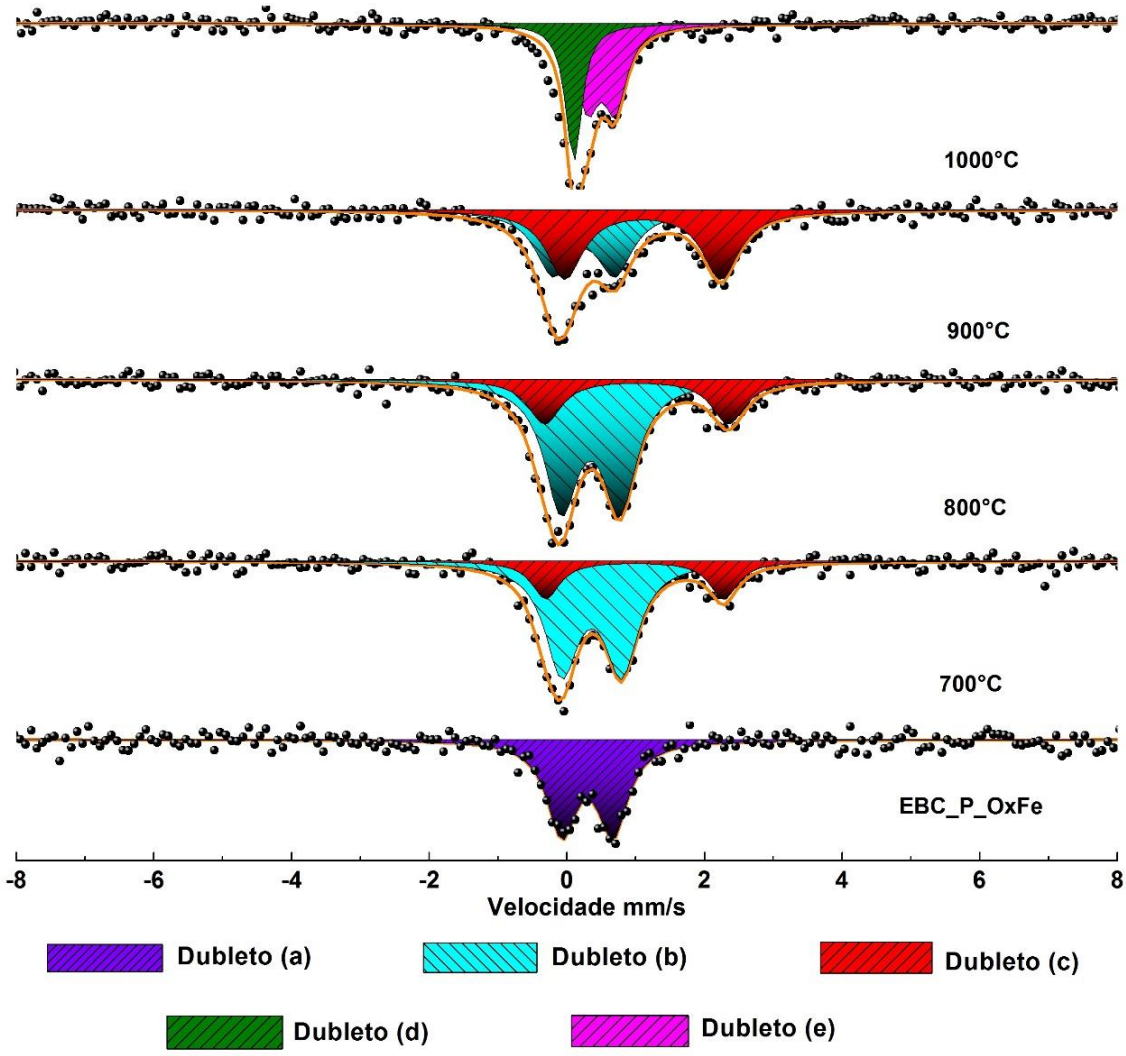

Figura 38: Espectros Mössbauer registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_P_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas.

Tabela 7: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer registrados em temperatura ambiente para a amostra EBC_P_OxFe e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas indicadas. δ - deslocamento isomérico, DQ - desdobramento quadrupolar, B_{hf} - campo magnético hiperfino e AR - área relativa de absorção Mössbauer.

Amostra	Componentes	δ(mm/s) (±0,07mm/s)	DQ(mm/s) (±0,08mm/s)	AR(%) ±(1%)	Fase
EBC_P_OxFe	Dub_a	0,44	0,92	100	Óxidos de Fe^{3+}
700°C	Dub_b	0,40	0,87	77	$FePO_4$
	Dub_c	1,13	2,58	23	$Fe_2P_2O_7$
800°C	Dub_b	0,48	0,59	74	$FePO_4$
	Dub_c	1,15	0,58	26	$Fe_2P_2O_7$
900°C	Dub_b	0,39	0,90	46	$FePO_4$
	Dub_c	1,25	2,27	54	$Fe_2P_2O_7$
1000°C	Dub_d	0,25	0,1	39	Fe_2P
	Dub_e	0,64	0,41	61	Fe2P

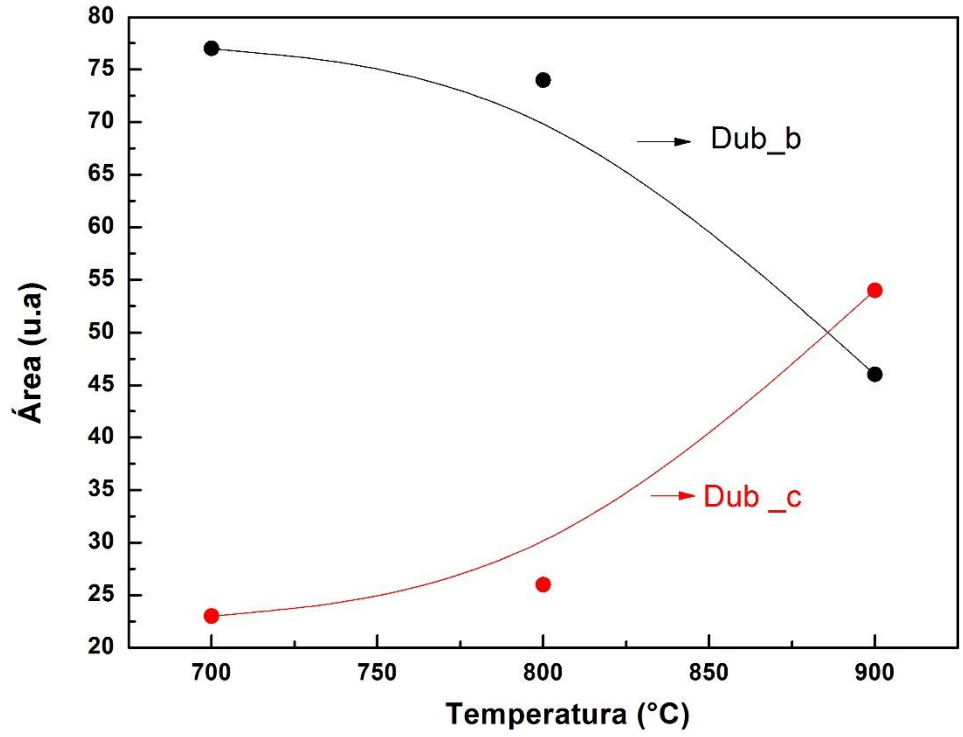

Figura 39: Variação com a temperatura das áreas relativas correspondentes aos dubletos A e B nos espectros Mössbauer dos nanocompósitos obtidos por tratamento térmico da amostra EBC_P_OxFe.

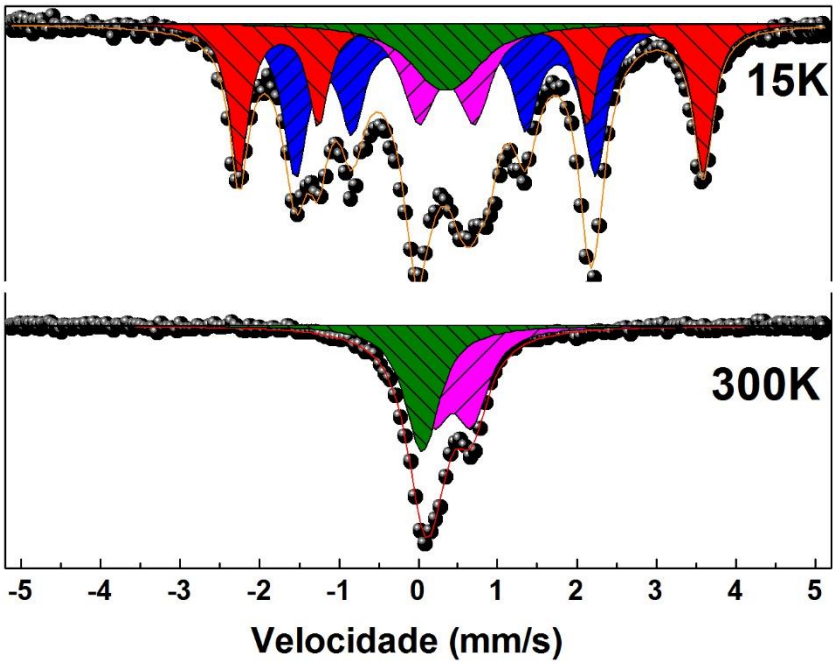

Figura 40: Espectros Mössbauer registrados nas temperaturas de 300K e 15K para a amostra EBC_P_OxFe_1000.

As medidas de propriedades magnéticas da amostra EBC_P_OxFe_1000°C são apresentadas nas Figura 41Figura 42, as quais exibem as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, chamada de M(H), e de magnetização versus temperatura, chamada de M(T), respectivamente. As curvas M(H) registradas nas temperaturas de 300 K e 10 K apresentaram comportamentos distintos. A curva M(H) registrada a 300 K possui um perfil típico de um material para ou superparamagnético, em completa concordância com a observação de um dubleto no espectro Mössbauer registrado na mesma temperatura. Já a curva registrada a 10 K exibe é típica de um material magneticamente ordenado (ferri ou ferromagnético). A partir dessa curva pode ser identificada uma alta coercividade para o material ($\mu_0 H_c \cong 1{,}2$ T, como indicado na Figura 36 pela seta em azul) e não é observada saturação da magnetização até o máximo campo magnético utilizado, o que são características típicas de materiais nanocristalinos magneticamente duros. [111,112] Na literatura, o composto Fe_2P é descrito como um material ferromagnético, com temperatura de Curie (T_C) no intervalo 215 a 235 K, dependendo das condições de preparação do material (que influenciam na concentração de defeitos, impurezas, etc.) [40,110]. Variações na estequiometria

geram profundas alterações nas características magnéticas de compostos $Fe_{2-x}P$; para $0,03 < x < 0,06$, é reportada a ocorrência de uma transição de fase metamagnética e a redução de T_C para valores em torno de 150 K [110]. As características magnéticas reveladas pelas curvas M(H) para a amostra EBC_P_OxFe tratada a 1000 ºC podem ser atribuídas à ocorrência de uma mistura de partículas de diferentes tamanhos contendo compostos $Fe_{2-x}P$ e FeP (em concordância com os resultados de difração de raios X). Como estes são, quando na forma macroscópica, materiais ferromagnéticos moles, a presença de partículas com tamanhos maiores pode explicar a observação das reduções bruscas na magnetização para baixos campos magnéticos (próximo do eixo H = 0), indicadas na Figura 41. Já a alta coercividade parece ser uma característica das nanopartículas de $Fe_{2-x}P$. De fato, medidas de M(H) realizadas em função da temperatura [113] mostram que a coercividade é progressivamente reduzida com o aumento da temperatura, tornando-se praticamente nula acima de 160 K, valor que concorda com a faixa de valores de T_C reportados para compostos $Fe_{2-x}P$ [40,110].

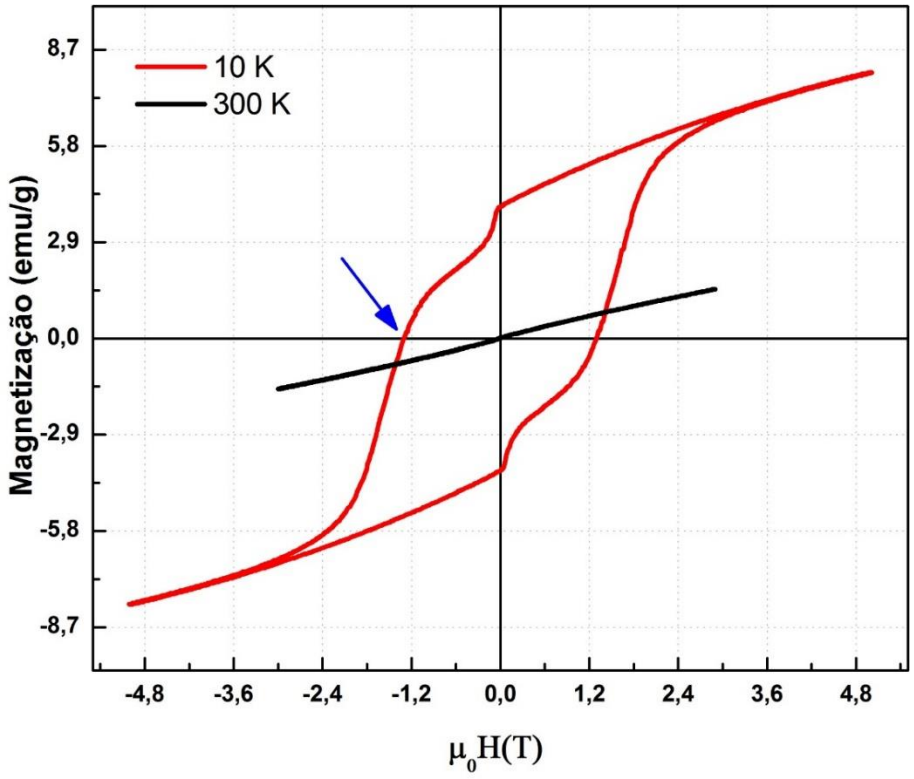

Figura 41: Curas de magnetização (M(H)) da amostra EBC_P_OxFe_1000°C registradas nas temperaturas de 300K (Preto) e 10 K (vermelho).

As curvas M(T) exibidas na Figura 42 para a amostra EBC_P_OxFe tratada a 1000 °C são compostas por dois ramos, o primeiro chamado de ZFC, no qual a amostra é resfriada até 10 K na ausência de um campo magnético e os momentos magnéticos das diferentes partículas, identificadas como superparamagnéticas em temperatura ambiente, ficam congelados em orientações aleatórias, levando um valor muito baixo de magnetização. Após a aplicação de um campo de baixa magnitude (500 Oe) a amostra é aquecida até 300 K e, dessa forma, a energia térmica fornecida ao sistema permite que os momentos magnéticos das nanopartículas se alinhem ao campo magnético aplicado, levando ao crescimento da magnetização até um. A temperatura associada a essa magnetização máxima é chamada de temperatura de bloqueio (T_B), cujo valor depende do tamanho das partículas em questão [111]. Entretanto, a curva M(T) ZFC obtida para a amostra EBC_P_OxFe tratada a 1000 °C não mostra um valor de T_B bem definido e sim uma faixa de temperaturas (150-200 K, aproximadamente) que pode ser associada ao regime de bloqueio dos momentos magnéticos das nanopartículas presentes na amostra, o que sugere uma vez mais a ocorrência de uma distribuição de partículas magnéticas com tamanhos variados nesse material. No ramo FC, a amostra é resfriada (a partir de 300 K) sob um campo magnético fixo (500 Oe), permitindo, assim, que as nanopartículas adquiram uma orientação preferencial na direção do campo H. Dessa forma, a magnetização tende a crescer progressivamente com a redução da temperatura. Novamente a curva M(T) confirma a natureza magnética das nanopartículas de $Fe_{2-x}P$ (fase majoritária) presentes no material, sendo observado um aumento expressivo na magnetização em baixas temperaturas, como seria esperado para materiais ferromagnéticos com T_C em torno de 230 K [40,114].

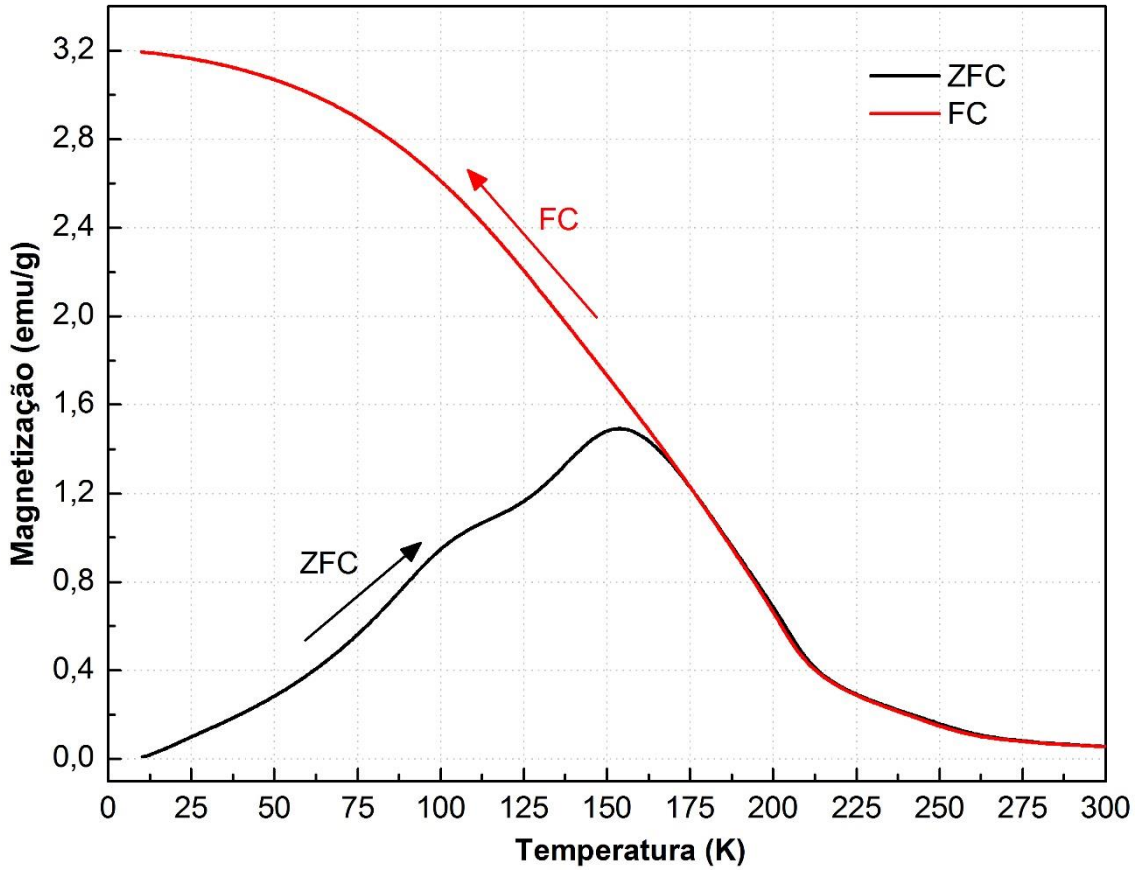

Figura 42: Curvas de magnetização em função da temperatura [M(T)] obtidas para a amostra EBC_P_OxFe tratada a 1000°C, registradas com o campo magnético de 500 Oe.

4.2.3 Análise Elementar e ASE dos nanocompósitos

Os resultados de analise elementar dos nanocompósitos sintetizados, assim como os seus produtos após tratamentos térmicos, são apresentados na Tabela 8. As amostras EBC_OxFe e EBC_P_OxFe apresentaram uma tendência similar à observada para as matrizes EBC e EBC_P (Tabela 4) no que diz respeito aos teores de C, H, N e O. Algumas diferenças observadas nos teores de C e O serão destacadas a seguir. A primeira está relacionada com o teor de carbono que diminuiu com a inserção das nanopartículas, o que já era esperado devido ao acréscimo das nanopartículas ricas em ferro causar uma redução da fração em massa do elemento carbono. Já o teor de oxigênio da amostra EBC_P_OxFe teve um aumento quando comparado com a matriz EBC_P, aumentando de 39% para 52%. Esse aumento substancial está relacionado com a possível formação de nanopartículas de óxi-hidróxidos de ferro na superfície do carvão [62]. A curva de TG (Figura 33) é consistente com esse comportamento, sendo observada

uma perda de massa de aproximadamente 45 %, atribuída à liberação de água. Os valores de ASE para as amostras EBC_OxFe e EBC_P_OxFe foram reduzidos, quando comparados às matrizes carbonosas livres (isto é, sem as nanopartículas). Este fato é devido à possível obstrução de uma parte dos poros pelas nanopartículas, além da redução na fração em massa associada à matriz de carbono (que é o material com maior porosidade). Dessa forma, o valor de ASE do nanocompósito tende a ser reduzido, como pode ser observado na Tabela 6. Para a amostra EBC_OxFe os valores de ASE apresentaram pequena redução (11 %), passando de 393 para 350 m^2/g. Já para a amostra EBC_P_OxFe, o valor de ASE foi reduzido de 1940 para 1613 m^2/g, equivalente a 17 %. Esta diferença no valor de ASE de uma amostra para outra pode estar relacionada aos tipos de poros produzidos em cada tipo de matriz. Como a amostra EBC só foi carbonizada, há uma tendência de formação microporos (diâmetro < 2 nm) [71,12,115]. Já o processo de ativação com o H_3PO_4 pode criar poros com dimensões de 2 a 20 nm (mesoporos) [13,116]. Esses comportamentos são observados nas Figura 26 Figura 32, respectivamente. Como o tamanho médio das partículas sintetizadas é da ordem de algumas dezenas de nanômetros, este fato contribui para uma maior obstrução dos poros em um material carbonoso que apresenta a classe de mesoporos [16,12]. Os teores de cinzas apresentados na Tabela 8 foram obtidos a partir curvas termogravimétricas registadas sob atmosfera oxidante até a temperatura de 1000 °C. Algumas amostras foram escolhidas para a realização de três análises de TG consecutivas para a determinação da incerteza nos valores médios. Os valores encontrados na determinação do teor de cinzas possuíam uma variação menor do que 5 % o, que indica que as amostras possuem uma boa homogeneidade na sua composição. Após a determinação dos teores de cinzas de todas as amostras foi realizada uma subtração do teor de cinzas das matrizes precursoras (EBC e EBC_P). Esse artificio foi utilizado para que a discursão seja feita de forma mais clara, ou seja, os dados obtidos na Tabela 8 já foram descontados o teor de cinzas das matrizes precursoras. Os valores encontrados para as amostras EBC_OxFe e EBC_P_OxFe foram de 10,3 e 7,3 %, respectivamente. A amostra EBC_OxFe quando tratada termicamente em condições oxidantes tem como fase final a hematita [99]. Já amostra EBC_P_OxFe tem como produto final a fase $FePO_4$, como já foi relatado

anteriormente (Figura 35). Os teores de ferro de todas as amostras foram determinados pela técnica de absorção atômica, como descrito na Seção 5.1. Os valores encontrados para as amostras EBC_OxFe e EBC_P_OxFe foram de 7,0 e 5,7 %, respectivamente. Estão um pouco abaixo quando comparados com os valores nominais adicionados nas sínteses (7,2 e 6,0 %, respectivamente). Essa pequena diferença pode estar relacionada com processo de precipitação das nanopartículas e a filtração.

As amostras tratadas termicamente até a temperatura de 900 °C a partir da amostra EBC_OxFe apresentaram um aumento do teor de carbono e uma redução nos teores de H, N e O e isso pode estar relacionado com as perdas de água adsorvida na superfície do carvão ativado e das nanopartículas de oxi-hidroxidos. Já a 1000 °C ocorre um diminuição no teor de carbono devido ao processo de redução das nanopartículas de óxido de ferro para as fases α-Fe e γ-Fe(C) e a liberação de compostos voláteis como CO e CO_2 (Figura 27) [90,89,104]. Os teores de cinzas dessas amostras exibiram um aumento sucessivo nos seus valores devido à perda de massa que a amostra sofre quando tratada termicamente nas temperaturas citadas, o que pode ser observado na curva de TG (Figura 27). Isso ocorre pelo fato de haver uma redução da fração em massa dos elementos carbono e oxigênio e o elemento ferro, principal componente das cinzas, não sofre nenhuma alteração, com seu teor seguindo a mesma tendência de aumento do teor de cinzas. Em outras palavras, o percentual de ferro na amostra aumentou de 7,0% para 8,0% para a amostra EBC_OxFe tratada termicamente na temperatura de 1000°C (EBC_P_OXFe_1000°C).

Já os valores de ASE apresentaram uma oscilação quando a amostra foi submetida a tratamentos térmicos em temperaturas variadas. A amostra EBC_OxFe apresentou uma ASE de 352 m^2/g (Figura 26). Para as amostras tratadas termicamente a 700, 800, 900 e 1000 °C só foi realizada a determinação da ASE pelo método BET. As amostras EBC_OxFe e EBC_OXFe_700 apresentaram pequena diferença no valor da ASE, que aumentou de 352 para 362 m^2/g com o tratamento térmico. Essa pequena diferença, insignificante considerando as incertezas envolvidas, é compreensível, considerando que a temperatura a que o nanocompósito foi tratado é a mesma temperatura de tratamento térmico utilizada para preparação da matriz carbonosa que deu

origem ao nanocompósito. Entretanto, a amostra tratada a 800 °C apresentou a maior ASE (495 m^2/g) e os tratamentos a 900 e a 1000 °C causaram diminuição da ASE para 430 e 312 m^2/g, respectivamente. Essa diminuição está relacionada com a coalescência dos poros formados devido à alta temperatura a que a amostra foi submetida [13,18,78].

Os resultados da análise elementar para a amostra EBC_P_OxFe tratada nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C apresentaram um aumento no teor de carbono, ao passo que os teores de H, N e O diminuíram, de forma similar ao discutido para a amostra EBC_OxFe. Dentro desse grupo de elementos que tiveram essa redução, podemos destacar o elemento oxigênio, que teve um grande decréscimo, partindo de 52 % para a amostra EBC_P_OxFe para 11,4 % para a amostra tratada termicamente a 1000 °C. Essa redução é mais acentuada para esse conjunto de amostras devido à ASE da matriz utilizada (EBC_P) ser muito elevada (1940 m^2/g) quando comparada com a matriz carbonizada (EBC, igual a 393 m^2/g). O teor de cinzas para esse conjunto de amostra teve um grande aumento quando comparamos o nanocompósito sintetizado (EBC_P_OxFe) que possui um teor de cinzas de 7,3% com o nanocompósito tratado termicamente a 1000 °C com um teor de cinzas de 19,9%. Essa grande diferença está diretamente relacionada com a quantidade de água presente na amostra EBC_P_OxFe que é de 45% (Figura 33). O teor de ferro teve pequenas alterações com uma diferença máxima de 0,2 %, que pode estar associada a algum erro de preparação da amostra para a determinação do teor de ferro. Já na ASE, houve uma grande oscilação nos valores determinados pelo método BET, sendo mais pronunciado o aumento da ASE para a amostra tratada a 1000 °C, que alcançou o valor de 1975 m^2/g, ao passo que amostra EBC_P_OxFe possui um valor de ASE de 1613 m^2/g. Essa diferença corresponde um aumento de 23 % e pode estar relacionada à formação da fase Fe_2P, que só é observada acima de 900 °C como discutido anteriormente na análise dos resultados de DRX e espectroscopia Mössbauer (Figura 36 e 38).

Os teores de fósforo foram estimados para a amostra EBC_P_OxFe tratada nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000°C a partir dos teores de cinzas obtidos pela análise termograviemtrica sob uma atmosfera oxidante que apresentou um pó branco característico da fase $FePO_4$ como pode ser observado no difratograma de raios-X apresentado na **Figura 35**. Os valores encontrados são

de 1,5, 3,7, 3,6, 4,0 e 4,1, respectivamente.

Tabela 8: Resultados de análise elementar, teores de cinzas (valores percentuais em massa) e valores de ASE (método BET) dos nanocompósitos sintetizados em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Amostras	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	Cinzas(%)(▪)	Fe(%)	ASE(m^2/g)
EBC_OxFe	71(2)	1,0(1)	0,9(1)	13,5(6)	10,3	7,0	352
EBC_OxFe_700	77(1)	0,7(2)	1,0(2)	9,8(2)	9,9	7,5	362
EBC_OxFe_800	78(2)	0,5(1)	0,83(5)	6,4(5)	10,9	7,5	495
EBC_OXFe_900	81(1)	0,4(1)	0,65(3)	3,9(3)	12,4	7,9	430
EBC_OxFe_1000	78(2)	0,3(1)	0,52(2)	5,2(4)	12,5	8,0	312
EBC_P_OxFe	34,7(5)	5(1)	1,3(1)	52(3)	7,3	5,7	1613
EBC_P_OxFe_700	64(1)	0,4(1)	1,5(2)	14,7(9)	18,2	5,5	1756
EBC_P_OxFe_800	65(2)	0,6(2)	1,2(1)	15,5(8)	17,7	5,6	1630
EBC_P_OxFe_900	66(1)	0,4(1)	1,0(2)	14,6(6)	19,4	5,8	1422
EBC_P_OxFe_1000	68(2)	0,5(1)	0,6(1)	11,4(7)	19,9	5,5	1975

(▪) Teor de cinzas obtido pela subtração do teor de cinzas das matrizes precursoras de cada grupo de amostra (EBC e EBC_P).

4.3 Adsorção em fase líquida

Os testes de adsorção em fase líquida foram realizados com o corante azul de metileno e suas características foram físico químicas forma descristas na Secão 1.7, assim como a sua utilização na indústria.

Os testes de adsorção foram realizados a partir de seis amostras selecionadas: EBC, EBC_P, EBC_OxFe, EBC_P_OxFe, EBC_OXFe_1000 e EBC_P_OxFe_1000. Essas amostras foram escolhidas devido às suas diferenças físicas, químicas e estruturais, que foram abordadas e discutidas de forma ampla neste trabalho. Foi preparada uma solução de azul de metileno com concentração $8,0 \times 10^{-5}$ mol/L e dessa solução foram retiradas alíquotas de 100 mL, as quais foram adicionadas a quatro *Erlenmeyers* (Figura). A cada E*rlenmeyer* foram adicionadas massas diferentes, rigorosamente pesadas, da mesma amostra para avaliar a capacidade de adsorção, e esses valores de massa foram: 10, 15, 20 e 30 mg. Após a adição dos adsorventes, as amostras

foram colocadas em agitação por 10 minutos em temperatura ambiente, com o auxílio de um agitador com frequência de rotação fixada em 120 rpm. Logo após o termino dessa etapa (agitação), as amostras foram filtradas com o auxílio de um filtro de papel à pressão atmosférica e os filtrados foram transferidos para tubos do tipo *Falcon*, como mostra a Figura 5. A amostra utilizada para a ilustração mostrada na Figura 5 foi a amostra EBC_P. É possível observar visualmente uma mudança radical na coloração das soluções à medida em que a massa de carvão ativado adicionado aumentou, chegando a alcançar uma coloração muito próxima à da água utilizada para o preparo das soluções. Para fins de comparação, é também exibido na Figura 5 o tubo chamado de SE (solução estoque), correspondendo à solução à qual não foi adicionado qualquer adsorvente.

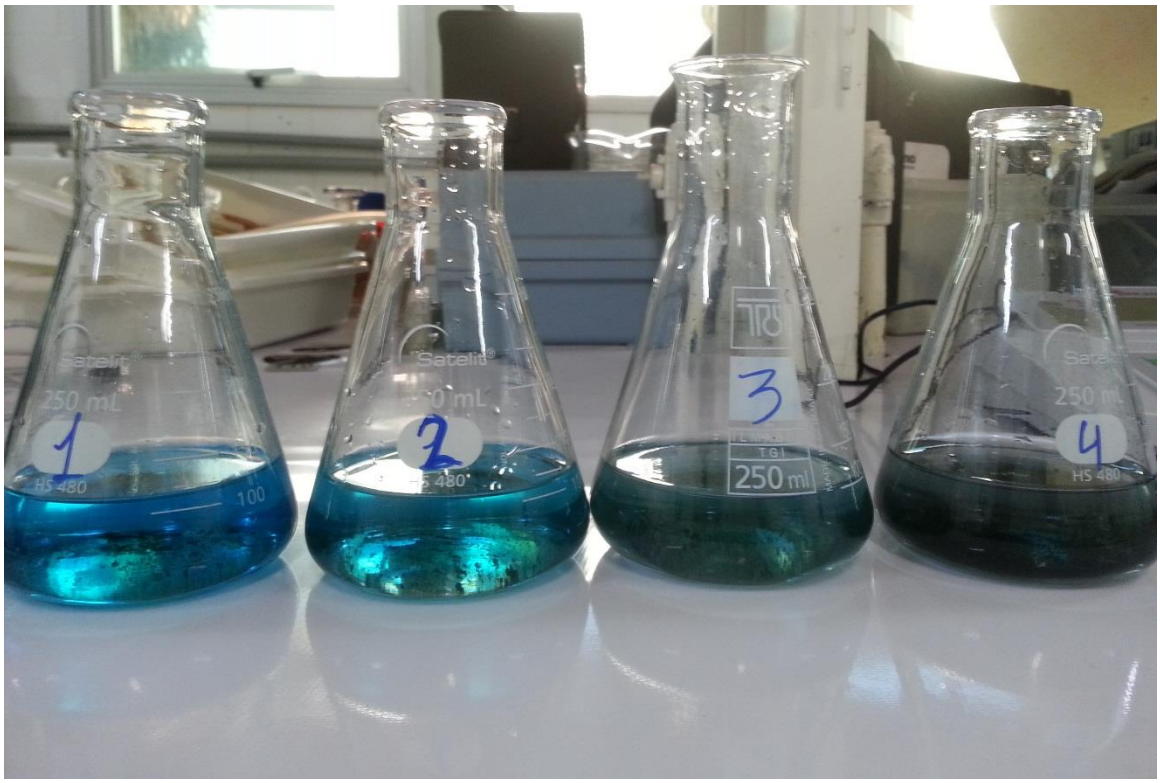

Figura 44: Imagens das misturas de solução de azul de metileno com diferentes massas da amostra EBC_P para realização dos testes de adsorção, antes da agitação.

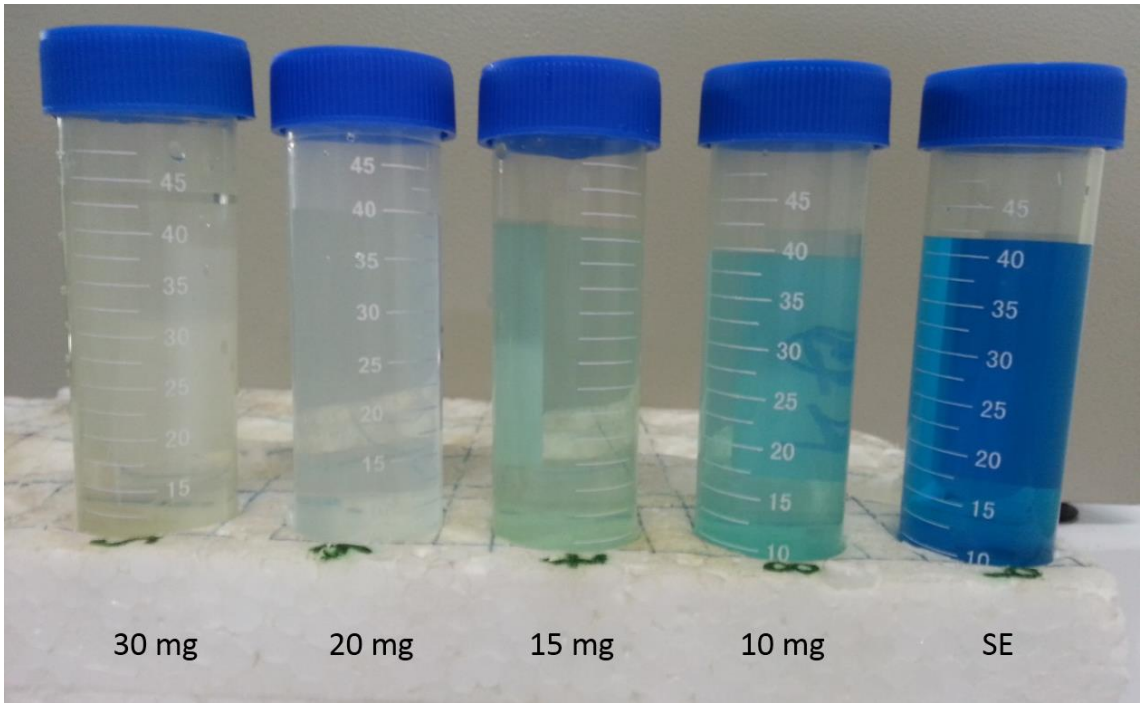

Figura 45: Imagens das misturas de solução de azul de metileno com diferentes massas da amostra EBC_P utilizadas nos testes de adsorção, após agitação e filtragem. O frasco indicado como SE corresponde à solução estoque (sem adsorvente).

Para avaliar quantitativamente os resultados dos ensaios de adsorção, as soluções foram submetidas a análises de espectroscopia no UV-Vis na região que compreende o pico com uma absorção máxima (comprimento de onda de 665 nm) para o azul de metileno [58,117]. Os resultados dessas análises são apresentados nas Figuras 46 e 47 para os dois conjuntos de amostras utilizados nesses ensaios.

A Figura 46 exibe os resultados das análises de espectroscopia no UV-Vis para as misturas de solução de azul de metileno com as amostras EBC, EBC_OxFe e EBC_OxFe_1000, após os ensaios de adsorção. A linha em corresponde à absorbância máxima da SE, a qual possui um valor nominal de 1,54 correspondente à concentração de $8{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L. De maneira geral, esse grupo de amostras apresentou a mesma tendência de adsorção para diferentes quantidades de cada amostra. Com 30,0 mg de cada amostra a absorbância alcançada foi de 1,05 para a amostra EBC_OxFe_1000, de 1,13 para a amostra EBC_OxFe e 1,20 para EBC. Esses resultados mostram que a amostra EBC_OxFe possui maior capacidade de adsorção quando comparada à amostra EBC, mesmo que o carvão EBC tenha maior ASE (Tabela 4) do que a amostra EBC_OxFe (Tabela 8). Este fato pode ser explicado devido à presença de duas

classes de poros na amostra, a classe de microporos formados devido ao processo de carbonização e a classe de mesoporos, associada à formação das nanopartículas [15,90].

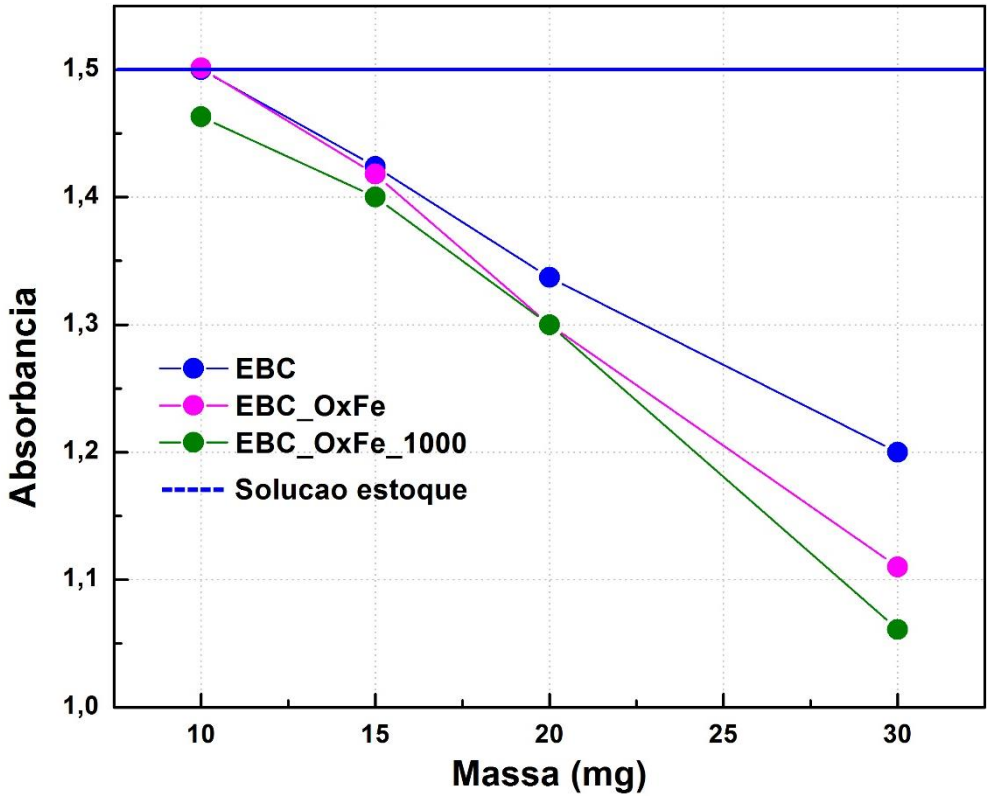

Figura 46: Variação da absorbância (no comprimento de onda 665 nm) das misturas de solução de azul de metileno com os diferentes adsorventes indicados (amostras EBC, EBC_OxFe e EBC_OxFe_1000), após os ensaios de adsorção.

A Figura 47 apresenta os resultados correspondentes ao segundo grupo de amostras que foram utilizadas como adsorventes: EBC_P, EBC_P_OxFe e EBC_P_OxFe_1000. Diferente do mostrado na Figura 46, na qual a absorbância da solução estoque foi utilizada como padrão de comparação, nessa figura foi apresentado o valor de absorbância do branco (água destilada) pela linha em vermelho com absorbância igual a 0,43. Esse artificio foi usado para otimizar gráfico apresentado, pois essas amostras apresentaram alto poder de adsorção, deixando as soluções após adsorção e filtragem com um aspecto translúcido, como pode ser observado na Figura 15. As três amostras apresentaram um comportamento similar na adsorção do corante com o aumento da massa do adsorvente, chegando a alcançar valores de absorbância muito próximos ao do

branco, caracterizando grande capacidade desse tipo de carvão ativado em adsorver o corante empregado. A amostra EBC_P_OxFe apresentou uma capacidade de adsorção menor quando comparada às outras duas amostras desse grupo. Isso pode estar relacionado com o fato de que a ASE dessa amostra é menor em comparação com as outras, o que pode acarretar em uma menor quantidade de poros acessíveis às moléculas do corante. Uma conclusão importante que pode ser obtida a partir desse estudo é que a adição de 20 mg do adsorvente EBC_P para os 100 mL da solução contendo o corante já foi suficientemente capaz de levar a uma ótima eficácia na adsorção, com a absorbância chegando próximo ao valor obtido na análise em branco.

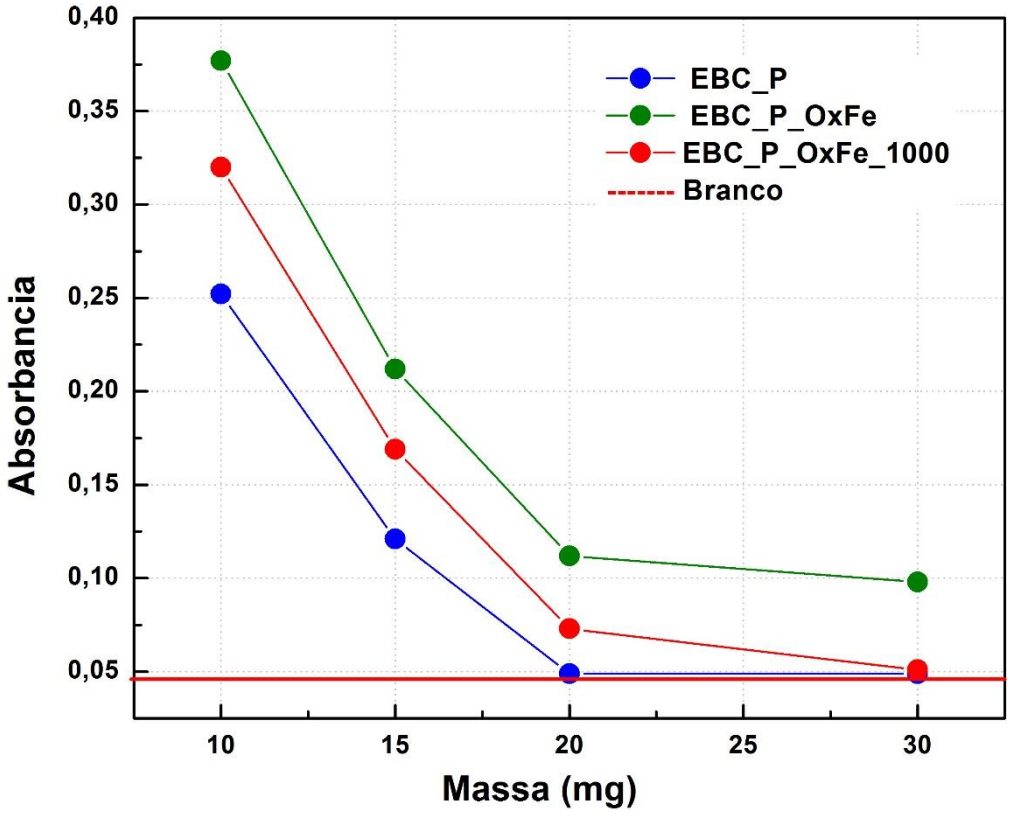

Figura 47: Variação da absorbância (no comprimento de onda 665 nm) das misturas de solução de azul de metileno com os diferentes adsorventes indicados (amostras EBC_P, EBC_P_OxFe e EBC_P_OxFe_1000), após os ensaios de adsorção. O valor de absorbância correspondente à análise em branco é também indicado.

5 Conclusão

O objetivo central deste trabalho foi a síntese de nanopartículas de óxidos ou outros compostos de ferro suportadas em materiais carbonosos porosos derivados do endocarpo de babaçu, com especial ênfase nas transformações físicas e químicas causadas por tratamentos térmicos e no seu potencial como adsorvente em fase líquida.

As análises de MEV/EDS realizadas nas matrizes utilizadas como suportes (amostras EBC e EBC_P) revelaram um material com características típicas de um carvão ativado e com inclusões caracterizadas como regiões ricas em óxido de silício. Os compósitos EBC_OxFe e EBC_P_OxFe exibiram características típicas de carvões ativados, com as nanopartículas de óxidos (ou oxi-hidróxidos) de ferro dispersas de maneira homogênea pela estrutura porosa das respectivas matrizes. A amostra EBC_P_OxFe, obtida a partir de um carvão ativado com H_3PO_4, apresentou na sua superfície dois compostos de fósforo e oxigênio alocados nos poros do carvão ativado, indicando que o processo simples de lavagem não foi suficiente para a retirada dos compostos formados pelo agente ativante.

Com relação ao desenvolvimento de porosidade, observou-se que a ASE e a distribuição dos tamanhos dos poros dos produtos foi fortemente influenciada pela ativação química que produziu carvões ativados com ASE de até 1940 m^2/g e com distribuição de tamanho de poros muito larga, compreendendo a região de microporos e mesoporos. Já o material carbonizado (amostra EBC) exibiu uma ASE muito menor, 356 m^2/g, e com uma distribuição de tamanho de poros mais estreita, na região de microporos. Com a formação das nanopartículas, os valores de ASE diminuíram e houve o surgimento de uma classe de mesoporos nos nanocompósitos, associada à contribuição das nanopartículas. A partir do tratamento térmico em atmosfera controlada, os valores de ASE dos nanocompósitos apresentaram tendências diferentes. Os nanocompósitos que foram produzidos com a matriz carbonizada apresentaram um decréscimo nos valores de ASE, ao passo que os nanocompósitos formados a partir do carvão ativado quando tratado termicamente a 1000 °C apresentou um aumento da ASE Os resultados de difração de raios-X e de espectroscopia Mössbauer

possibilitaram uma maior compreensão das características químicas e estruturais dos nanocompósitos formados. Os nanocompósitos não tratados termicamente apresentaram características de materiais nanoestruturados, com a ausência de fases cristalinas com ordem de longo alcance nos difratogramas de raios-X. Os espectros Mössbauer dessas amostras apresentaram dubletos bem definidos, caracterizando partículas muito pequenas (com tamanho na ordem de nanômetros) em um estado superparamagnetico em temperatura ambiente. Com o tratamento térmico foi possível diferenciar novamente os dois grupos de nanocompósitos devido às características das matrizes carbonosas precursoras. Os nanocompósitos preparados a partir da matriz apenas carbonizada apresentaram as fases Fe_3O_4, Fe_3C, α-Fe e γ-Fe(C), dependendo da temperatura de tratamento térmico. Por outro lado, os nanocompósitos formados por tratamentos térmicos em diferentes temperaturas a partir do carvão ativado apresentaram as fases $FePO_4$, $Fe_2P_2O_7$, Fe_2P e FeP. Todas as fases formadas são estáveis à temperatura ambiente e os tamanhos médios de cristalito estão na ordem de nanômetros. Com um refino de estrutura a partir do difratograma de raios-X do produto obtido após o tratamento térmico da amostra EBC_P_OxFe a 1000 ºC, foi possível calcular de forma mais precisa os tamanhos médios de cristalito correspondentes às fases FeP e Fe_2P, os quais foram avaliados em 40 e 80 nm, respectivamente. Desta forma esses experimentos apresentaram de forma consistente a sequência de modificações estruturais e químicas sofridas por esses dois grupos de amostras, indicando que é possível controlar o tamanho médio de partícula e a composição química das fases formadas por meio da temperatura em que a amostra é tratada termicamente.

As medidas de propriedades magnéticas foram realizadas somente na amostra EBC_P_OxFe_1000. Curvas de magnetização do tipo M(H) e M(T) evidenciaram a característica típica de um sistema superparamagnetico à temperatura ambiente, em concordância com os resultados de espectroscopia Mössbauer. A temperatura de bloqueio, determinada a partir da curva M(T) no regime ZFC, encontra-se na faixa de 150-180 K. Na temperatura de 10 K o material possui características de um sistema ferromagnético, revelada pela curva M(H), com elevada coercividade característica de um material nanocristalino magneticamente duro.

Os testes de adsorção em fase líquida demostraram-se muito eficientes para a remoção do corante azul de metileno. As amostras que foram produzidas a partir da matriz apenas carbonizada apresentaram uma eficiência menor quando compradas às amostras produzidas a partir do carvão ativado quimicamente. Isso se deve ao fato da ASE do material carbonizado ser muito menor do que o material ativado.

Para prosseguimento na pesquisa relatada neste trabalho, pode ser feita uma investigação mais aprofundada sobre o processo de lavagem dos carvões ativados e nanocompósitos com diferentes métodos, como, por exemplo, sob refluxo e em condições ácidas ou alcalinas, buscando investigar a possível alteração na ASE desses materiais pela retirada dos resíduos contendo fósforo; a retirada do fósforo poderá ser monitorada, por exemplo, pela técnica de fluorescência de raios-X.

Em relação aos nanocompósitos formados a partir de tratamentos térmicos nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C, pretende-se realizar medidas de análise textural com registro de isotermas de adsorção / dessorção para caracterizar a distribuição de tamanhos de poros e investigar se houve algum processo de alteração na porosidade causada pela redução das nanopartículas de óxido de ferro, com oxidação da matriz rica em carbono e liberação de compostos como CO e CO_2. Essa possível alteração na distribuição de tamanhos de poros causada pelos tratamentos térmicos poderia ser uma explicação para a diferença na capacidade de adsorção desses materiais verificada nos ensaios de adsorção do corante azul de metileno.

Como perspectivas de trabalhos futuros, pretende-se estudar a produção de nanocompósitos com diferentes teores de ferro para avaliar a existência de uma segregação na matriz carbonosa e determinar a razão em massa C/Fe ideal para o tipo de adsorção desejada visando aplicações especificas para as nanopartículas produzidas como reações do tipo Fenton.

Testes preliminares realizados com outros resíduos, como o chorume e o resíduo da indústria de sucos, obtiveram resultados satisfatórios. Tendo em vista a alta carga de matéria orgânica presente nestes resíduos e a simplicidade do processo de adsorção empregado.

A produção de outros carvões ativados a partir de outros precursores de origem vegetal e de nanocompósitos derivados também será objeto de análise de

viabilidade. Dentre os possíveis precursores, podemos citar a palha de café e a casca de coco, que são resíduos lignocelulósicos de culturas bem difundidas no Estado do Espírito Santo. A partir desses materiais é possível produzir carvões ativados e novos nanocompósitos, que podem ser formados a partir de alguns sais como $Ni(NO_3).9H_2O$ e o $Co(NO_3).9H_2O$, avaliando as mudanças químicas, físicas e estruturais ocorridas com tratamentos térmicos em atmosfera controlada.

6 Referências

[1] Anjaneyulu, Y.; Sreedhara Chary, N.; Samuel Suman Raj, D., Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review, **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.** 4 (2005) 245–273.

[2] ONU, Resumo do Relatório do Desenvolvimento Humano 2006, **Programa Das Nações Unidas Para O Desenvolv.** (2006) 1–52.

[3] Morais, L.C.; Freitas, O.M.; Gonçalves, E.P.; Vasconcelos, L.T.; González Beça, C.G., Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define the process, **Water Res.** 33 (1999) 979–988.

[4] Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. a M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, **Water Res.** 34 (2000) 927–935.

[5] Chiou, M.S.; Li, H.Y., Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, **Chemosphere**. 50 (2003) 1095–1105.

[6] Pérez, M.A.A.; Fernández, M.; Carrera, M., Adsorcion de dioxido de carbono y amoniaco en un carbonizado de cascaron de coco, **Ciencias Químicas**. 34 (2003) 97–99.

[7] Schneider, E.L., Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

[8] Manocha, S.M., Porous carbons, **Sadhana**. 28 (2003) 335–348.

[9] Montagnaro, F.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F.; Erto, A.;Balsamo, M., Post-combustion CO2 adsorption on activated carbons with different textural properties, **Microporous Mesoporous Mater.** 209 (2015) 157–164.

[10] Schettino Junior, M.Â., Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH, Programa de Pós Graduação em Física Univerisdade Federal do Espírito Santo, 2004.

[11] LOWELL, S.; SCHIELDS, J.E.; M., T., **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**, Dordrecht: kluwer Academic Publishers, 2004.

[12] Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, **Activated carbon**, Elsevier, Amsterdam, 2006.

[13] Honorato, H.A., Estudo de RMN no estado sólido sobre a ocorrência de fósforo em materias carbonosos obtidos por tratamentos térmicos na presença de ácido fosfórico, Programa de Pós Graduação em Química Univerisdade Federal do Espírito Santo, 2012.

[14] Jagtoyen, M.; Derbyshire, F., Activated carbons from yellow poplar and white oak by H3PO4 activation, **Carbon** 36 (1998) 1085–1097.

[15] Gonçalves, M.; Guerreiro, M.C.; Bianchi, M.L.; Oliveira, L.C.A.; Pereira, E.I.; Dallago, R.M., Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso, **Ciência E Agrotecnologia**. 31 (2007) 1386–1391.

[16] Franklin, R.E., The structure of graphitic carbons, **Acta Crystallogr.** 4 (1951) 253–261.

[17] Gonçalves, D.B., Mar de cana, deserto verde? Dilemas do desenvolvimento sustentável na produção canaviera paulista, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção Univerisdade Federal de São Carlos, 2005.

[18] Emmerich, F.G.; Luengo, C. a., Babassu charcoal: A sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking, **Biomass and Bioenergy**. 10 (1996) 41–44.

[19] Abdalla, A.L.; Silva Filho, J.C. Da; Godoi, A.R.; Carmo, C.D.A.; Eduardo, L.J.D.P., Revista Brasileira de Zootecnia, **Rev. Bras. Zootec.** 37 (2008) 260–258.

[20] Rousset, P.; Aguiar, C.; Volle, G.; Anacleto, J.; De Souza, M., Torrefaction of Babassu: A potential utilization pathway, **BioResources**. 8 (2013) 358–370.

[21] Krehula, S.; Musić, S., Influence of aging in an alkaline medium on the microstructural properties of α-FeOOH, **J. Cryst. Growth**. 310 (2008) 513–520.

[22] Krehula, S.; Popovi, S.; Musić, S., Synthesis of acicular α-FeOOH particles at a very high pH, **Mater. Lett.** 54 (2002) 108–113.

[23] Cauqui, M. a.; Rodríguez-Izquierdo, J.M., Application of the sol-gel methods to catalyst preparation, **J. Non. Cryst. Solids**. 147-148 (1992) 724–738.

[24] Arbain, R.; Othman, M.; Palaniandy, S., Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling, **Miner. Eng.** 24 (2011) 1–9.

[25] Zhang, M.; He, F.; Zhao, D.; Hao, X., Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter, **Water Res.** 45 (2011) 2401–2414.

[26] Jiang, C.; Wang, R.; Ma, W., The effect of magnetic nanoparticles on Microcystis aeruginosa removal by a composite coagulant, **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** 369 (2010) 260–267.

[27] Schwarz, J. a.; Contescu, C.; Contescu, A., Methods for Preparation of Catalytic Materials, **Chem. Rev.** 95 (1995) 477–510.

[28] Konyushenko, E.N.; Kazantseva, N.E.; Stejskal, J.; Trchová, M.; Kovářová, J.; Sapurina, I., Ferromagnetic behaviour of polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes containing nickel nanoparticles, **J. Magn. Magn. Mater.** 320 (2008) 231–240.

[29] Huang, J.; Jiang, T.; Gao, H.; Han, B.; Liu, Z., Pd nanoparticles immobilized on molecular sieves by ionic liquids: Heterogeneous catalysts for solvent-free hydrogenation, **Angew. Chemie - Int. Ed.** 43 (2004) 1397–1399.

[30] Cornell, R.M.; Schwertmann, U., **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses**, 2003.

[31] Sreeja, V.; Joy, P. a., Microwave-hydrothermal synthesis of γ-Fe_2O_3 nanoparticles and their magnetic properties, **Mater. Res. Bull.** 42 (2007) 1570–1576.

[32] Rodriguez, a; Kim, J.-Y.; Hanson, J.C.; Sawhill, S.J.; Bussell, M.E., Physical and Chemical Properties of MoP , Ni_2P , and MoNiP Hydrodesulfurization Catalysts : Time-Resolved X-ray Diffraction , Density Functional , and Hydrodesulfurization Activity Studies, **J. Phys. Chem. B**. 107 (2003) 6276–6285.

[33] Wang, Y.; Wang, Y.; Zhang, L.; Li, H.; Jiao, L.;Yang, X., Solid state synthesis of Fe_2P nanoparticles as high-performance anode materials for nickel-based rechargeable batteries, **J. Power Sources**. 253 (2014) 360–365.

[34] Bellavance, D.; Mikkelsen, J.; Wold, A., Preparation and properties of Fe_2P, **J. Solid State Chem.** 2 (1970) 285–290.

[35] Perera, S.C.; Fodor, P.S.; Tsoi, G.M.; Wenger, L.E.; Brock, S.L., Application of De-silylation Strategies to the Preparation of Transition Metal Pnictide Nanocrystals: The Case of FeP, **Chem. Mater.** 15 (2003) 4034–4038.

[36] Wang, M.; Xue, Y.; Zhang, K.; Zhang, Y., Synthesis of $FePO_4 \cdot 2H_2O$ nanoplates and their usage for fabricating superior high-rate performance LiFePO4, **Electrochim. Acta**. 56 (2011) 4294–4298.

[37] Guo, S.; Zhang, G.; Yu, J.C., Photo-Fenton degradation of rhodamine B

using graphene oxide – amorphous FePO 4 as effective and stable heterogeneous catalyst, **J. Colloid Interface Sci.** 448 (2015) 460–466.

[38] Tavares, L., Estudo sobre composição de fases e propriedades do $FePO_4$ processado em altas pressões, Programa de Pós Graduação em Física Univerisdade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

[39] Park, J.; Koo, B.; Hwang, Y.; Bae, C.; An, K.; … Hyeon, T., Novel synthesis of magnetic Fe_2P nanorods from thermal decomposition of continuously delivered precursors using a syringe pump, **Angew. Chemie - Int. Ed.** 43 (2004) 2282–2285.

[40] Fujii, H.; Hokable, T.; Kamigaichi, T., Magnetic properties of Fe_2P single crystal, **J. Phys. Soc. Japan**. 43 (1977) 41–46.

[41] Fujii, H.; Uwatoko, Y.; Motoya, K.; Ito, Y.; Okamoto, T., Neutron scattering investigation of itinerant electron system Fe2P, **J. Phys. Soc. Japan**. 57 (1988) 2143–2153.

[42] Hendricks B, S.; Kosting Pe, R., The crystal structure of Fe_2P, Fe_2N, Fe_3N and feB., **Cryst. Mater.** 74 (1970) 511–520.

[43] Fujii, H.; Hōkabe, T.; Kamigaichi, T.; Okamoto, T., Magnetic Properties of Fe 2 P Single Crystal, **J. Phys. Soc. Japan**. 43 (1977) 41–46.

[44] Hubsch, J.; Gavoille, G., First order magnetic phase transition in $GeCo_2O_4$, **J. Magn. Magn. Mater.** 66 (1987) 17–22.

[45] Hon, D.; Nobuo, S., **Wood and cellulosic chemistry**, CRC Press, 2000.

[46] Bellieni, G.; Marques, L, S.; Melfi, J, A.; Nardy, R, J, A., Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): Geological, Mineraligical and Petrochemical Relationships, **J. Petrol.** 27 (1985) 915–944.

[47] Tristão, J., Materias nanoestruturados Magnéticos a base de ferro recobertos por carbono: Síntese, caracterização e aplicações, Tese de Doutorado Programa de Pós Graduação em Química Universidade Federal de Minas Gerais, 2000.

[48] David, L., **Handbook of Chemistry and Physics**, 2000.

[49] Kittel, C.; Fong, C., **Quantum theory of solids**, Wiley New York, New York, 1963.

[50] Letterman, R.D., **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**, 1999.

[51] Fendorf M.J. AU3 - Grossl, P. AU4 - Sparks, D.L., S.A.-E., Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. Environ. Sci. Technol., v. 31,

p. 315-320., 31 (1997) 315–320.

[52] Hristovski, K.D.; Westerhoff, P.K.; Möller, T.; Sylvester, P., Effect of synthesis conditions on nano-iron (hydr)oxide impregnated granulated activated carbon, **Chem. Eng. J.** 146 (2009) 237–243.

[53] Hitz, R, H.; Huber, W.; Reed, H, R., Publication sponsored by ETAD the adsorption of dyes on activated sludge, **Soc. Colour.** 94 (1978) 71–76.

[54] Deng, B.; Fang, J.; Gu, Z., Preparation and Evaluation of Adsorbents for Arsenic Removal, **Environ. Sci. Technol.** 39 (2005) 3833–3843.

[55] Babuponnusami, A.; Muthukumar, K., A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, **J. Environ. Chem. Eng.** 2 (2014) 557–572.

[56] Chys, M.; Declerck, W.; Audenaert, W.T.M.; Van Hulle, S.W.H., UV/H_2O_2, O3 and (photo-) Fenton as treatment prior to granular activated carbon filtration of biologically stabilized landfill leachate, **J. Chem. Technol. Biotechnol.** (2014).

[57] Wang, Y.; Zhao, H.; Zhao, G., Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants, **Appl. Catal. B Environ.** 164 (2015) 396–406.

[58] Fungaro, A.D.; Bruno, M., Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes, **Quim. Nova**. 32 (2009) 955–959.

[59] Cullity, B., **Elements of X-ray diffraction**, Prentice hall Upper Saddle River, Massachustts, 2001.

[60] Klug, P.H.; Alexander, E.L., X-ray diffraction procedures for polycrystal-line and amorphous materials, **Acta Metall.** 4 (1956) 102.

[61] Takahashi, S.; Kobayashi, S.; Kikuchi, H.; Kamada, Y., Relationship between mechanical and magnetic properties in cold rolled low carbon steel, **J. Appl. Phys.** 100 (2006).

[62] Machala, L.; Zboril, R.; Gedanken, A., Amorphous iron(III) oxide a review., **J. Phys. Chem. B**. 111 (2007) 4003–4018.

[63] Schettino Junior, M.Â., Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro, Programa de Pós Graduação em Física Univerisdade Federal do Espírito Santo, 2009.

[64] Rodríguez, V. a P.; Marcatoma, J.Q.; Andrade, J.M.A.; Baggio-Saitovitch, E.M.; Caytueros Villegas, a.; Passamani, E.C., Influence of milling

container internal geometry on the mechanical alloying process of the Fe75Si15B10 system, **Mater. Sci. Eng. A**. 429 (2006) 261–265.

[65] Greenwood, N.N.; Gibb, T.C., **Mössbauer spectroscopy**, Chapman & , Londom, 1971.

[66] Gibb, T.C.; Greenwood, N.N., Chemical applications of the Mössbauer effect. Parte IV compounds containing Tin-Metal bonds, **Inor. Phys. Theor**. (1966) 44–46.

[67] Dickson, D.; Berry, F., **Mössbauer spectroscopy**, Cambride U, London, 2005.

[68] Bowen, L.H., Mössbauer spectroscopy: An introduction for inorganic chemists and geochemists, **J. Magn. Reson.** 21 (1976) 155–156.

[69] Gregg, J.S.; Sing, W.S.K.; Salzberg, W.H., Adsorption surface area and porosity, **J. Electrochem Soc**. 11 (1967) 114–125.

[70] Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S., The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins, **Quim. Nova**. 24 (2001) 808.

[71] Włodarczyk-Stasiak, M.; Jamroz, J., Specific surface area and porosity of starch extrudates determined from nitrogen adsorption data, **J. Food Eng.** 93 (2009) 379–385.

[72] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E., Gases in Multimolecular Layers, **J. Am. Chem. Soc.** 60 (1938) 309–319.

[73] Brunauer, S.; Skalny, J., Adsorption on nonporous solids, **J. Colloid Interface Sci.** 30 (1969) 546–552.

[74] Webb, P.; Orr, C., **Analytical methods in fine particle technology**, Micromerit, USA, 1997.

[75] Jaroniec, M.; Choma, J.; Swiatkowski, a.; Radeke, K.H., Application of isotherm equation associated with gamma micropore-size distribution for characterizing activated carbons, **Chem. Eng. Sci.** 43 (1988) 3151–3156.

[76] Vinje, K., Characteriazation of porous solids III, **Appl. Catal.** 121 (1995) 23–28.

[77] Freitas, J.C.C., Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais, Programa de Pós Graduação em Física Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2000.

[78] Emmerich, F.G., Modelo granular, percolação-resistividade, RSE e módulo

de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200 °C, Programa de Pós Graduação em Física Universidade Estadual de Campinas, 1987.

[79] Suzuki, K., Characterisation of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS, **Atmos. Environ.** 40 (2006) 2626–2634.

[80] Leite, F., **Validação em Análises Químicas**, Editora Átomo, 2000.

[81] PCPDFWIN, **International Center For Diffraction Data**, Version 1.20 JCPDS-ICCD, 1996.

[82] Benslim, N.; Mehdaoui, S.; Aissaoui, O.; Benabdeslem, M.; Bouasla, a.; … Portier, X., XRD and TEM characterizations of the mechanically alloyed CuIn0.5Ga0.5Se2 powders, **J. Alloys Compd.** 489 (2010) 437–440.

[83] Brand, R., Normos Mossbauer fit programa, Laboratorium fur Angewandte Physik, Duisburg, 1990.

[84] Takeuchi, Y.A., **Técnicas de medidas magnéticas**, Editora livraria da Física, 2010.

[85] Tsoumis, G., **Science and tecnology of wood: structure, properties, utilization**, Chapman & Hall, New York, 1991.

[86] Williams, D.; Barry, C., **The transmission electron microscope**, Springer, 1996.

[87] Benaddi, H.; Bandosz, T.J.; Jagiello, J.; Schwarz, J. a., Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, **Carbon N. Y.** 38 (2000) 669–674.

[88] Welham, N.J.; Berbenni, V.; Chapman, P.G., Effect of extended ball milling on graphite, **J. Alloys Compd.** 349 (2003) 255–263.

[89] Schettino, M.A.; Freitas, J.C.C.; Morigaki, M.K.; Nunes, E.; Cunha, A. G.; Passamani, E.C., High-temperature XRD study of thermally induced structural and chemical changes in iron oxide nanoparticles embedded in porous carbons, **J. Nanoparticle Res.** 12 (2010) 3097–3103.

[90] Gonçalves, G.R.; Schettino, M.A.; Morigaki, M.K.; Passamani, E.C.; Baggio-Saitovitch, E.; Freitas, J.C.C., Synthesis of nanostructured iron oxides dispersed in carbon materials and in situ XRD study of the changes caused by thermal treatment, **J. Nanoparticle Res.** 17 (2015) 303.

[91] Rouquerol, J.; Rodríguez-Reinoso, K..; Unger, K.., **Characterization of porous solids III**, 1993.

[92] Jagtoyen, M.; Derbyshire, F., Some considerations of the origins of porosity

in carbons from chemically activated wood, **Carbon** 31 (1993) 1185–1192.

[93] Jagtoyen, M.; Thwaites, M.; Stencel, J.; McEnaney, B.; Derbyshire, F., Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation, **Carbon** 30 (1992) 1089–1096.

[94] Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Caturla, F.; Sellés, M.J., Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation, **Carbon** 34 (1996) 457–462.

[95] Hartmann, P.; Jana, C.; Vogel, J.; Jäger, C., ^{31}P MAS and 2D exchange NMR of crystalline silicon phosphates, **Chem. Phys. Lett.** 258 (1996) 107–112.

[96] Oyama, S.T., Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides, **J. Catal.** 216 (2003) 343–352.

[97] Bleam, W.F.; Pfeffer, P.E.; Frye, J.S., ^{31}P and ^{27}Al solid-state nuclear magnetic resonance study of taranakite, **Phys. Chem. Miner.** 16 (1989) 809–816.

[98] Li, Z.Z.; Li, K., One-step synthesis of mesoporous two-line ferrihydrite for effective elimination of arsenic contaminants from natural water, **Dalt. Trans**. 40 (2011) 2062–2066.

[99] Gonçalves, R.G., Estudo de caracteríStivas químicas e estruturais de nanopartículas de óxido de ferro, Programa de Graduação em Química Univerisdade Federal do Espírito Santo, 2013.

[100] Inagaki, M.; Okada, Y.; Miura, H.; Konno, H., Preparation of carbon-coated transition metal particles from mixtures of metal oxide and polyvinylchloride, **Carbon** 37 (1999) 329–334.

[101] Sajitha, E.P.; Prasad, V.; Subramanyam, S. V.; Eto, S.; Takai, K.; Enoki, T., Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon, **Carbon** 42 (2004) 2815–2820.

[102] Shipley, H.J.; Engates, K.E.; Guettner, A.M., Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic, **J. Nanoparticle Res.** 13 (2011) 2387–2397.

[103] Oliveira, L.C. a; Rios, R.V.R. a; Fabris, J.D.; Sapag, K.; Garg, V.K.; Lago, R.M., Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, **Appl. Clay Sci.** 22 (2003) 169–177.

[104] Yao, Z.; Hai, H.; Lai, Z.; Zhang, X.; Peng, F.; Yan, C., A novel carbothermal synthesis route for carbon nanotube supported Fe_2P nanoparticles, **Top. Catal.** 55 (2012) 1040–1045.

[105] Felcher, G..; Smith, F.A., Magnetic Structure of iron monophosphide, **Phys. Rev. B**. 3 (1971) 3046–3052.

[106] Kelly, A.T.; Rusakova, I.; Ould-Ely, T.; Hofmann, C.; Lüttge, A.; Whitmire, K.H., Iron phosphide nanostructures produced from a single-source organometallic precursor: Nanorods, bundles, crosses, and spherulites, **Nano Lett.** 7 (2007) 2920–2925.

[107] Ou, Z.Q.; Zhang, L.; Dung, N.H.; van Eijck, L.; Mulders, a. M.; … Brück, E., Neutron diffraction study on the magnetic structure of Fe_2P-based $Mn_{0.66}Fe_{1.29}P_{1-x}Si_x$ melt-spun ribbons, **J. Magn. Magn. Mater.** 340 (2013) 80–85.

[108] Bailey, R.E.; Duncan, J.F., Mossbauer and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Several Iron Phosphides, **Inorg. Chem.** 481 (1966) 1444–1447.

[109] Ericsson, T.; Et Al., Mossbauer Spectroscopic Study of Fe_2P with Cu Impurities, **Phys. Scr.** 21 (1980) 212.

[110] Kobayashi, H.; Umemura, J.; Zhang, X.-W.; Uwatoko, Y., single-crystal under multi-extreme conditions, **J. Phys. Conf. Ser.** 121 (2008) 032009.

[111] Passamani, E.C.; Segatto, B.R.; Larica, C.; Cohen, R.; Greneche, J.M., Magnetic hysteresis loop shift in NiFe2O4 nanocrystalline powder with large grain boundary fraction, **J. Magn. Magn. Mater.** 322 (2010) 3917–3925.

[112] Haggstrgm, L.; Narayanasamy, A., Mössbauer study of the magnetic struture of FeP, **J. Magn. Magn. Mater.** 30 (1982) 249–256.

[113] Viali, G..; Gonçalves G.R; Passamani, E.C.; Freitas, J.C.C.; Schettino, M.A.; … Larica, C., Magnetic and hyperfine properties of Fe2P nanoparticles dispersed in a porous carbon matrix, **J. Magn. Magn. Mater.** (n.d.).

[114] Hansen, M.; Merup, S., Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles, **J. Magn. Magn. Mater.** 184 (1998) 262–274.

[115] Lowell, S.; JE, S.; Thomas, M.; Thommes, M., **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**, Kluwer Academic Publishers, 2006.

[116] Haimour, N.M.; Emeish, S., Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, **Waste Manag.** 26 (2006) 651–660.

[117] Gonçalves, M.; Castro, S..; Oliveira, L.C.A., Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água, **Quim. Nova**. 32 (2009) 1723–1726.