

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

**Síntese de nanopartículas de Ni em matriz de carvão  
ativado para a adsorção de azul de metileno**

**Wanderson de Souza e Silva**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória**

**2016**

Wanderson de Souza e Silva

**Síntese de nanopartículas de Ni em matriz de carvão  
ativado para a adsorção de azul de metileno**

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(a). Dr(a). Priscilla Paiva Luz

Co-orientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas

**VITÓRIA  
2016**

**Síntese de nanopartículas de Ni em matriz de carvão ativado  
para a adsorção de azul de metileno**

**Wanderson de Souza e Silva**

**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.**

**Aprovado em 28/11/2016 por:**

---

**Profa. Dra. Priscilla Paiva Luz  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador**

---

**Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Co-orientador**

---

**Prof. Dr. Paulo Sergio Calefi  
Instituto Federal de São Paulo**

**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Vitória, Novembro de 2016**

Dedico este trabalho a minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

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

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração do coco de babaçu. (a) corte transversal e (b) corte longitudinal. As letras a, b, c e d correspondem ao epicarpo, mesocarpo, endocarpo e à amêndoa, respectivamente. <sup>21</sup> .....	19
Figura 2. Classificação das isotermas de adsorção. <sup>32</sup> .....	25
Figura 3. Estrutura química do corante azul de metileno. ....	28
Figura 4. Relação entre a concentração de átomos e o tempo de reação durante os processos de nucleação e crescimento. $C_{min}$ : concentração mínima para a formação dos núcleos. <sup>67</sup> .....	31
Figura 5. Estabilização das partículas por (a) carga e (b) efeito estérico. <sup>67</sup> .....	31
Figura 6. Forno usado nos tratamentos térmicos. ....	34
Figura 7. Curva de calibração do forno construído no LMC do gradiente de temperatura vertical (A) e do gradiente horizontal (B). A linha em vermelho corresponde à temperatura medida na posição da amostra e a linha em preto a temperatura programada. Os símbolos em vermelho correspondem à calibração horizontal do forno na temperatura de 800°C e o símbolo em azul é a calibração na temperatura de 400°C. ....	35
Figura 8. Cadinho de quartzo usado no tratamento térmico dos materiais sintetizados. ....	35
Figura 9. Esquematização do sistema de ativação empregado neste trabalho. ....	36
Figura 10. Imagens do babaçu <i>in natura</i> (A), de um corte transversal no babaçu (B) e do endocarpo de babaçu granulado (C). ....	37
Figura 11. Imagens do ensaio de adsorção do azul de metileno. a) alíquota da solução concentrada de 80 ppm mais a amostra contendo 10 % de Ni em pH 12 e b) solução de azul de metileno após 30 min de tratamento, onde as partículas (pH 12 e 10 % de Ni) estão sendo removidas pelo imã. ....	42
Figura 12. Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K, para as amostras: a) EB, b) EB-8,0%_pH7, c) EB-12,8%_pH12, d) EB-22,7%_pH7, e) EB-23,4%_pH12, f) EB-28,9%_pH7 e g) EB-27,4%_pH12. ....	47
Figura 13. Distribuição do volume de poros em relação ao tamanho de poros obtida a partir da isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K para as amostras: a) EB, b) EB-8,0%_pH7, c) EB-12,8%_pH12, d) EB-22,7%_pH7, e) EB-23,4%_pH12, f) EB-	

28,9%_pH7 e g) EB-27,4%_pH12.....	49
Figura 14. Decrescimento da ASE em relação ao aumento do teor de níquel. ....	50
Figura 15. Curvas termogravimétricas em atmosfera de O <sub>2</sub> com fluxo de 50 mL·min <sup>-1</sup> e uma taxa de aquecimento de 10 °C·min <sup>-1</sup> para as amostras preparadas, sendo: a) EB e as amostras à pH7 b) EB e as amostras à pH12.....	52
Figura 16. Curvas termogravimétricas em atmosfera de Ar com fluxo de 50 mL·min <sup>-1</sup> e uma taxa de aquecimento de 10 °C·min <sup>-1</sup> para as amostras preparadas, sendo: a) EB e as amostras à pH7 b) EB e as amostras à pH12.....	54
Figura 17. Imagens de MEV para o a) e b) EB puro, sendo que c) corresponde ao espectro EDS para a área destacada pelo quadrado na Figura 17b.....	55
Figura 18. Imagem de MEV para a amostra a) EB-8,0%_pH7 e b) corresponde ao espectro EDS para a área destacada pelo quadrado na Figura 18a.....	57
Figura 19. Imagens de MEV para as amostras a) EB-22,7%_pH7, b) EB-28,9%_pH7. ....	58
Figura 20. Imagem de MEV para a amostra a) EB-12,8%_pH12 e b) corresponde ao espectro EDS para a área destacada pelo quadrado na Figura 20a.....	59
Figura 21. Imagens de MEV para as amostras a) EB-23,4%_pH12 e b) EB-27,4%_pH12.....	61
Figura 22. Imagem de TEM registrada para a amostra EB. ....	62
Figura 23. Imagens de TEM para as amostras preparadas em pH 7. a) EB-8,0%_pH7, b) EB-22,7%_pH7 e c) EB-28,9%_pH7. ....	63
Figura 24. Imagens de TEM para as amostras preparadas em pH 12. a) EB-12,8%_pH12, b) EB-23,4%_pH12 e c) EB-27,4%_pH12. ....	64
Figura 25. Difratogramas de raios X das amostras preparadas em a) pH 7 e b) pH 12. O EB puro também foi analisado para atuar como padrão.....	66
Figura 26. Comparação da estabilidade das fases de Ni e NiO para a amostra como preparada 12,8 % de níquel em pH 12.....	67
Figura 27. Ajuste DRX realizado para a amostra como preparada 12,8 % de níquel em pH 12.....	68
Figura 28. Representação esquemática de um material ferromagnético com domínios magnéticos. a) monodomínio magnético, b) multidomínios magnéticos na ausência de um campo magnético externo, c) multidomínios magnéticos na presença de um campo magnético externo H. <sup>53</sup> .....	70
Figura 29. Curva de magnetização para as amostras como preparadas em pH 12..	71

Figura 30. Imagens das misturas de solução de azul de metileno com diferentes teores de níquel utilizados nos testes de adsorção, após a remoção do carvão. O frasco indicado como SE corresponde à solução estoque (sem adsorvente). .....72

Figura 31. Curva de adsorção do azul de metileno, onde a ordenada representa a concentração do analito por grama de adsorvente por litro de solução. ....73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor teórico e experimental de Ni suportado na matriz de EB. ....	45
Tabela 2. Valores do parâmetro t (Tamanho médios das partículas) estimado a partir das análises de DRX para o Ni e NiO. ....	69
Tabela 3. Teor de Ni total estimado por FAAS, teor de Ni ferromagnético estimado pelo ajuste do DRX, magnetização de saturação ( $M_s$ ) e força de campo coercivo ( $H_c$ ). ....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

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

TG – Termogravimetria

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\theta$  - Ângulo de incidência dos raios-X

$S_t$  – Área superficial total

$H_c$  – Campo coercivo

$\lambda$  – Comprimento de onda

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

$H$  – Intensidade magnética

$P$  – Pressão de equilíbrio

$P_0$  – Pressão de vapor de saturação do adsorvato

SE – Solução Estoque

$t$  – Tamanho médio de cristalito

$V_m$  – Volume necessário para cobertura de uma monocamada

## RESUMO

O objetivo desse trabalho foi a síntese de nanopartículas metálicas de níquel em matriz de carvão ativado para a adsorção do corante azul de metileno. Para isso, o carvão ativado, oriundo do endocarpo de babaçu, foi sintetizado através do método de ativação física e, posteriormente, usado como estabilizante na síntese de nanopartículas metálicas de níquel. Condições de síntese das nanopartículas foram testadas, variando o pH e a porcentagem de níquel utilizada. Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas de análise textural, termogravimetria, absorção atômica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e medida de suas propriedades magnéticas, e posteriormente empregados em testes de adsorção do azul de metileno em solução aquosa, cuja eficiência foi avaliada por absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível. Os materiais sintetizados apresentam teores de níquel da ordem de 8,0, 22,7 e 28,9% para as amostras preparadas em pH7 e de 12,8, 23,4 e 27,4% em pH 12. Todas as amostras apresentaram uma boa microporosidade e áreas superficiais específicas variando de 500 a 850 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, além de possuir uma elevada estabilidade térmica que cresce de acordo com o aumento do teor de níquel. Ainda, as microscopias de MEV e MET mostraram que as partículas estão dispersas de forma homogênea na superfície da matriz carbonosa e apresentam uma morfologia esférica e tamanho aproximado de 100 nm. Os DRX mostram que há duas fases cristalinas, uma de óxido de níquel e outra de níquel metálico e ambas apresentam um arranjo cúbico de face centrada. Além disso as propriedades magnéticas medidas para as amostras preparadas em pH12 mostraram que o material apresenta características ferromagnéticas devido ao níquel metálico. Por fim, os ensaios de adsorção mostraram que a amostra de carvão puro obteve a maior eficiência na remoção do azul de metileno, cerca de 2,7 g L<sup>-1</sup> de adsorvato por 1,0 g de adsorvente, e a amostra a 8,0%- pH7 apresentou a segunda melhor eficiência com remoção de 2,5 g L<sup>-1</sup> de adsorvato por 1,0 g de adsorvente.

**Palavras-chave:** Adsorção. Carvão ativado. Nanopartículas metálicas de níquel.

## ABSTRACT

The objective of this work was the synthesis of metallic nanoparticles of nickel in activated carbon matrix for the adsorption of the methylene blue dye. For this, the activated carbon, originating from the babassu endocarp, was synthesized through the physical activation method and later used as a stabilizer in the synthesis of nickel metal nanoparticles. Synthesis conditions of the nanoparticles were tested, varying the pH and percentage of nickel used. The obtained materials were characterized by techniques of textural analysis, thermogravimetry, atomic absorption, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy and measurement of their magnetic properties, and later used in adsorption tests of methylene blue in aqueous solution. Whose efficiency was evaluated by electronic absorption in the ultraviolet-visible region. The synthesized materials had nickel contents of 8.0, 22.7 and 28.9% for the samples prepared at pH7 and 12.8, 23.4 and 27.4% at pH 12. All the samples presented good microporosity and specific surface areas varying from 500 to 850 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. They also show high thermal stability that grows according to the increase of the nickel content. Moreover, the SEM and TEM microscopies showed that the particles are homogeneously dispersed on the surface of the carbonaceous matrix and have a spherical morphology and approximate size of 100 nm. The XRDs show that there are two crystalline phases, one of nickel oxide and the other of metallic nickel and both have a cubic face center arrangement. In addition the measured magnetic properties for the samples prepared in pH12 showed that the material presents ferromagnetic characteristics due to metallic nickel. Finally, the adsorption tests showed that the pure coal sample obtained the highest efficiency in the removal of methylene blue, about 2.7 g L<sup>-1</sup> of adsorbate per 1.0 g of adsorbent, and the 8.0% - pH7 sample had the second best efficiency with removal of 2.5 g L<sup>-1</sup> of adsorbate per 1.0 g of Adsorbent.

**Keyword:** Adsorption. Activated Carbon. Metallic Nickel Nanoparticles.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	17
1.1 Relevância do tema.....	17
1.2 Carvão ativado .....	18
1.2.1 Considerações gerais.....	18
1.2.2 Produção.....	20
1.3 Adsorção .....	23
1.3.1 Adsorção de gás em carvão ativado .....	24
1.3.2 Adsorção de microcontaminantes em carvão ativado .....	27
1.4 Nanomateriais .....	28
1.2.1 Métodos Físicos .....	29
1.2.2 Métodos Químicos .....	30
2. OBJETIVOS .....	33
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.1 Calibração do forno utilizado nos tratamentos térmicos.....	34
3.3 Preparação das Amostras de Carvão Ativado .....	36
3.4 Preparação das Nanopartículas .....	38
3.4.1 Síntese das nanopartículas de Ni em carvão ativado .....	38
3.5 Técnicas de Caracterização .....	39
3.5.1 Espectrometria de Absorção Atômica.....	39
3.5.2 Análise Textural .....	39
3.5.3 Termogravimetria.....	40
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
3.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	41
3.5.6 Propriedades Magnéticas.....	41
3.5.7 Difractometria de raios-X .....	41

3.6 Adsorção do azul de metileno .....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1 Produção de carvão ativado .....	44
4.2 Nanopartículas de Ni sintetizadas em carvão ativado .....	44
4.2.1 Determinação do Teor de Níquel por Espectrometria de Absorção Atômica 44	
4.2.2 Análise Textural .....	46
4.2.3 Análise Termogravimétrica .....	51
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	54
4.2.5 Microscopia eletrônica de Transmissão .....	62
4.2.6 Difração de raios-X .....	65
4.2.7 Propriedades Magnéticas .....	69
4.2.8 Adsorção em Fase Líquida .....	72
5. CONCLUSÃO .....	75
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Relevância do tema

A água é um recurso de elevado 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 preocupante para o meio ambiente. <sup>1</sup> Dados do relatório da Organização das Nações Unidas (ONU) de desenvolvimento humano de 2016 alertam para a urgência em reformas abrangentes no sistema de produção de água potável e no saneamento básico. <sup>1,2</sup>

Em 2015 aproximadamente 6,6 bilhões, ou 91% da população mundial tiveram acesso a uma fonte de água potável comparado com os 87% no ano de 2000. <sup>2</sup> Embora tenha ocorrido um aumento significativo na distribuição, o mundo tem atingido resultados aquém dos que são necessários no processo do tratamento de água, especialmente nos países mais pobres. Ainda, em 2015 cerca de 663 milhões de pessoas estão ingerindo água imprópria ao consumo e 946 milhões de pessoas estão vivendo sem nenhuma condição de saneamento básico. <sup>2</sup>

No Brasil, dados do Plano Nacional de Saneamento Básico (PLANSAB) relatam que em 2010 aproximadamente 59,4% da população tiveram fornecimento adequado de água potável, 33,9% possuíam um atendimento precário e 6,8% não possuíam atendimento algum. Já o tratamento de esgoto sanitário com qualidade abrangia somente a 39,7% da população, sendo que 50,7% da população tinha atendimento precário e os 9,6% restantes não possuíam acesso ao tratamento de esgoto. <sup>3</sup>

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, 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. <sup>4,5</sup>

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 <sup>5</sup> e da queda da qualidade das águas dos mananciais, torna-se

necessário o uso de tratamentos que removam esses microcontaminantes das águas de abastecimento. Assim sendo, a literatura destaca numerosos métodos que têm sido utilizados para o tratamento de efluentes, tais como: adsorção, eletrocoagulação, filtração lenta, floculação, flotação, processos de separação por membranas, processos oxidativos avançados, entre outros.<sup>6-10</sup> Dentre estes, destaca-se a técnica de adsorção que é amplamente utilizada para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos na água, além de utilizar materiais de baixo custo como as argilas, alumina, sílicas mesoporosas, zeólitas e carvão ativado como adsorventes.<sup>6,11-13</sup> Sendo que a adsorção com o carvão ativado 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.<sup>11,14-17</sup>

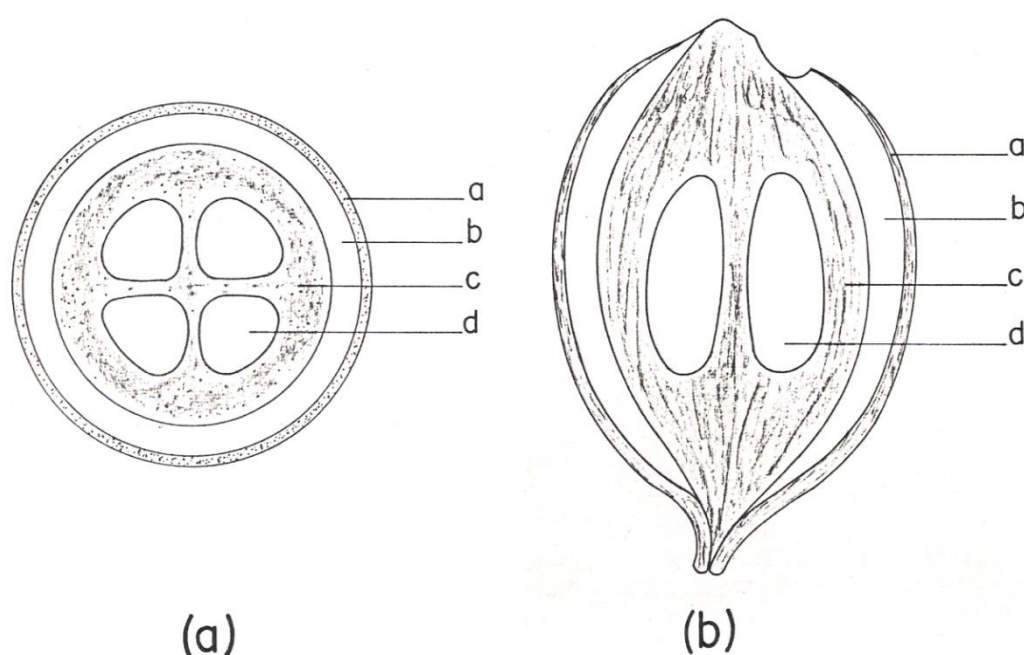
## **1.2 Carvão ativado**

### **1.2.1 Considerações gerais**

Embora o carbono esteja amplamente distribuído na natureza, especialmente em formas combinadas, podemos encontrá-lo apenas em pequenas quantidades na sua forma livre ou elementar. É o principal constituinte de toda a matéria animal, vegetal, carvão mineral, petróleo e gás natural, podendo, também, ser encontrado em alguns minérios que se apresentam na forma de carbonatos como o calcário, a dolomita e a magnesita.<sup>18</sup>

Devido à grande abundância de vida vegetal em nosso planeta e associado com a ação do homem, incontáveis rejeitos agrícolas são gerados como o bagaço de cana-de-açúcar, o sabugo e a casca de milho, palha de café, casca de arroz, endocarpo de babaçu, entre outros.<sup>19</sup> Estes rejeitos são ocasionados direta e indiretamente durante os processos de colheita, transporte e armazenagem. Normalmente, estes materiais são lançados no meio ambiente com pouco, ou nenhum, aproveitamento. Além de representar um impacto ao meio ambiente, a não utilização desses materiais incursiona um desperdício de energia, uma vez que estes representam potencial energético considerável. A utilização dos rejeitos agrícolas representa assim um grande potencial para geração de energia sustentável e de baixo custo. Dentre estes rejeitos agrícolas podemos destacar o

babaçu (*Orbignya phalerata* Martius) proveniente da exploração dos babaçuais, que constitui uma importante atividade econômica em muitas regiões do norte-nordeste do Brasil, principalmente no que diz respeito ao aproveitamento da amêndoa, pois grande interesse tem sido destinado nos últimos anos às investigações sobre a extração do óleo para a produção de biodiesel.<sup>20</sup> Além disso, vale ressaltar que o coco de babaçu é constituído por quatro partes, como mostra o desenho esquemático na Figura 1.



**Figura 1.** Ilustração do coco de babaçu. (a) corte transversal e (b) corte longitudinal. As letras a, b, c e d correspondem ao epicarpo, mesocarpo, endocarpo e à amêndoa, respectivamente.<sup>21</sup>

A distribuição média de cada componente do babaçu em relação ao seu peso total é: amêndoa (7%); epicarpo (12%), mesocarpo (24%) e o endocarpo (57%).<sup>21</sup> Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil teve uma produção de aproximadamente 78 mil toneladas de amêndoas no ano de 2015, sendo o Estado do Maranhão responsável por 94,5 % da produção nacional, já os outros 5,5 % estão distribuídos em outros estados das regiões do norte-nordeste do país.<sup>22</sup> Assim sendo, uma quantidade enorme de rejeito agrícola foi originada, e estes materiais (em especial o seu endocarpo) podem ser utilizados principalmente para a fabricação de carvão vegetal ou carvão ativado (CA) devido ao seu baixo custo e aos evidentes benefícios ambientais.

### 1.2.2 Produção

O CA pode ser produzido a partir de inúmeras matérias-primas que tenham um alto teor carbonáceo, como madeira, coque de petróleo, rejeitos agrícolas no geral, etc. Sua composição pode ser definida em sua maioria por carbono, oxigênio e hidrogênio e os mais comercializáveis apresentam área superficial específica da ordem de 800 a 1500 m<sup>2</sup>/g. Além disso, a sua enorme via reticular de poros (estrutura porosa) é responsável por sua elevada área superficial e o seu emprego como adsorvente, uma vez que o CA apresenta diversas aplicações, tais como: tratamento de efluentes possibilitando a adsorção de impurezas em líquidos, catálise de reações, peneira molecular permitindo a adsorção seletiva de moléculas de tamanhos específicos, separação e armazenagem de gases, entre outras.<sup>23-29</sup>

A capacidade de adsorção do CA é determinada por suas características físicas, tais como: a área superficial e estrutura porosa, bem como a estrutura química da superfície. A estrutura porosa do carvão determina a sua capacidade de adsorção, enquanto a estrutura química afeta a interação com adsorvatos polares e apolares. Os sítios ativos determinam as reações químicas entre a superfície e heteroátomos (átomos que não são carbono e nem hidrogênio). Deste modo, o comportamento da adsorção em carvões ativados não pode ser descrita apenas pela área superficial e pela distribuição de tamanho de poros.<sup>30,31</sup> Além disso, vale ressaltar que as suas propriedades como adsorvente dependem sobretudo da geometria e dos tamanhos de seus poros. Um CA segundo a IUPAC<sup>32</sup> pode apresentar poros do tipo cilíndrico, fenda ou ambos, os quais podem ser classificados com base nas suas dimensões, sendo mais fundos que largos. Tem-se assim:

- Macroporos: Diâmetro superior a 50 nm.
- Mesoporos: Diâmetro entre 2 e 50 nm.
- Microporos: Diâmetro inferior a 2 nm.

A literatura destaca que a porosidade do CA está intrinsecamente ligada à natureza do seu precursor e a sua forma de fabricação.<sup>31,33</sup> Usualmente a produção do CA, em geral, envolve duas etapas: a carbonização do material de partida (precursor) e em seguida a ativação do produto carbonizado. Entretanto, resultados encontrados na literatura demonstram-se que se obtêm áreas superficiais específicas

mais elevadas ao se iniciar o processo de ativação em conjunto com a etapa de carbonização do precursor.<sup>33-35</sup>

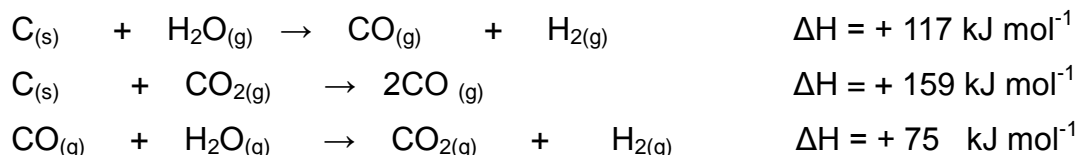
A carbonização consiste no tratamento térmico do material carbonoso em uma atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio) em temperaturas de 400 a 900 °C. Esta é a etapa de preparação do material onde os componentes voláteis e gases leves (monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)) são removidos, produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária, onde posteriormente se iniciará o processo de ativação. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o tempo de tratamento, o fluxo do gás de arraste e a natureza da matéria prima.<sup>31,33-36</sup>

A ativação se baseia em submeter o material carbonizado ou o material cru a reações secundárias, visando promover o aumento da área superficial. Além do mais, é uma etapa de extrema importância na qual será promovido o aumento significativo da porosidade do carvão. Neste processo, deseja-se o controle das características básicas do material (área superficial específica, volume de poros, distribuição do tamanho de poros, resistência mecânica, etc.) de acordo com a função requerida para a sua aplicabilidade.<sup>31,33-36</sup>

O processo de ativação pode ser realizado por duas vias distintas, conhecidas como: ativação física e ativação química.

### ➤ **Ativação Física**

A ativação física geralmente se divide em duas etapas: inicialmente ocorre a carbonização do precursor, rejeito agrícola, em atmosfera inerte a temperaturas pré-determinadas seguida da etapa de gaseificação com gases oxidantes, tais como: CO<sub>2</sub>, vapor de água, ou mistura de ambos. Experimentos com grafite demonstraram que a taxa de reação do vapor de água é 8 vezes maior que a do dióxido de carbono. Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C.<sup>37-45</sup> Deste modo, o processo de ativação ocorre através da reação de oxidação da matriz carbonosa com o oxigênio dissolvido na água. Porém, há diversas reações endotérmicas paralelas e indesejáveis que se processam simultaneamente na ativação física, a saber:



Onde C representa a matriz carbonosa.

Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, os pedaços de carvão devem ser mantidos em contato íntimo com os gases oxidantes e o sistema deve ser aquecido além da temperatura de reação desejada. Abaixo de 800 °C a taxa de reação é drasticamente reduzida, visto que o monóxido de carbono e o gás hidrogênio gerados nas reações paralelas diminuem a taxa das reações de ativação, e o processo de ativação cessa para fins práticos.<sup>37</sup>

### ➤ Ativação Química

Ao contrário da ativação física, o processo de ativação do material carbonáceo por via química é relativamente mais fácil, uma vez que o precursor é impregnado com substâncias desidratantes, tais como: ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Após a impregnação é realizada a carbonização na presença de gás inerte e com temperaturas na faixa de 400 a 800 °C.<sup>31,36,46,47</sup>

Na ativação química, os agentes ativadores por serem desidratantes influenciam na decomposição pirolítica, favorecendo assim o processo de ativação que pode ser realizado em temperaturas menores, além de ter um rendimento superior e uma estrutura porosa mais ordenada se comparado com o processo por rota física. Do mesmo modo, o produto de ativação oriundo da rota química vem acompanhado com diferentes substâncias derivadas do agente ativador utilizado, tais substâncias são caracterizadas como resíduos que irão influenciar na estrutura química da superfície do CA. Assim, se faz necessária uma etapa posterior para a remoção de tais resíduos, onde o tratamento mais adequado a ser empregado depende do agente ativador usado.<sup>48-51</sup>

Vale ressaltar que no processo por rota física uma grande quantidade de massa de carbono é eliminada para se obter uma boa estrutura porosa, sendo o rendimento da ativação bem baixo. Por outro lado, o seu produto de ativação vem

isento de resíduos uma vez que os agentes de ativação usados são o CO<sub>2</sub> e o vapor de água, e se porventura estas substâncias forem adsorvidas nos poros do carvão, elas podem ser eliminadas através de um processo de purga, onde a amostra é aquecida sob atmosfera controlada para eliminar os voláteis.

Seja por qual método é realizada a ativação, todas se baseiam na remoção de material orgânico menos organizado da matriz carbonosa, tornando-a assim mais porosa e conseqüentemente aumentando a sua área superficial.

### 1.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície decorrente da aderência de moléculas de um componente presente em fase fluida (líquida ou gasosa) sobre a superfície de um sólido. O material sólido capaz de adsorver é chamado de adsorvente, enquanto o material da fase fluida capaz de ser adsorvido é chamado de adsorvato. Do mesmo modo é necessário ressaltar que a capacidade de adsorção de um adsorvente é função da temperatura e da pressão quando o adsorvato é um gás ou da concentração quando o adsorvato se encontra em fase líquida.<sup>52</sup>

O processo de adsorção pode ser físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). A adsorção física (fisissorção) é um estado de interação entre o adsorvato e a matriz adsorvente através de forças muito fracas, do tipo forças de Van der Waals, e que não comprometem quimicamente os elementos envolvidos nesta ligação. Estas forças resultam da rápida flutuação na densidade eletrônica de um átomo ou molécula induzindo um momento dipolar no segundo átomo ou molécula, o que pode favorecer a formação de multicamadas de cobertura nas paredes do adsorvato.<sup>53</sup>

Em contrapartida, na adsorção química (quimissorção) existe uma ligação química presente entre o adsorvato e a superfície do sólido, adsorvente. Conseqüentemente, a adsorção química não ocorre entre quaisquer elementos, dependendo de uma afinidade para formar a ligação. Ainda, a adsorção química acontece apenas em uma única camada de cobertura no sólido. Em virtude destas razões, a adsorção física ocorre mais comumente do que a adsorção química.<sup>53</sup>

### 1.3.1 Adsorção de gás em carvão ativado

Para a caracterização dos carvões ativados dispomos dos métodos de análises texturais, que são usados para determinar as propriedades do mesmo, tais como área superficial específica (ASE), volume de poros e distribuição de tamanhos de poros. Estes são determinados através da construção de isotermas de adsorção e/ou dessorção, geralmente de gases, as quais reportam a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido à temperatura constante em função da pressão relativa 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 a pressão é expressa pela pressão relativa  $P/P_0$ , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho ( $P$ ) e a pressão de vapor do gás ( $P_0$ ) na temperatura utilizada.<sup>53</sup>

No decorrer dos processos de adsorção e dessorção obtém-se uma isoterma que é definida por fatores intrínsecos da amostra e que pode ser classificada de acordo com um dos modelos teóricos (Figura 2) sugeridas por Brunauer e colaboradores em 1938. Nessas isotermas podemos obter informações sobre a classe de poros e seus tipos, sendo cilíndrico ou fenda, seu tamanho, volume e a área superficial do material.<sup>32,54,55</sup>

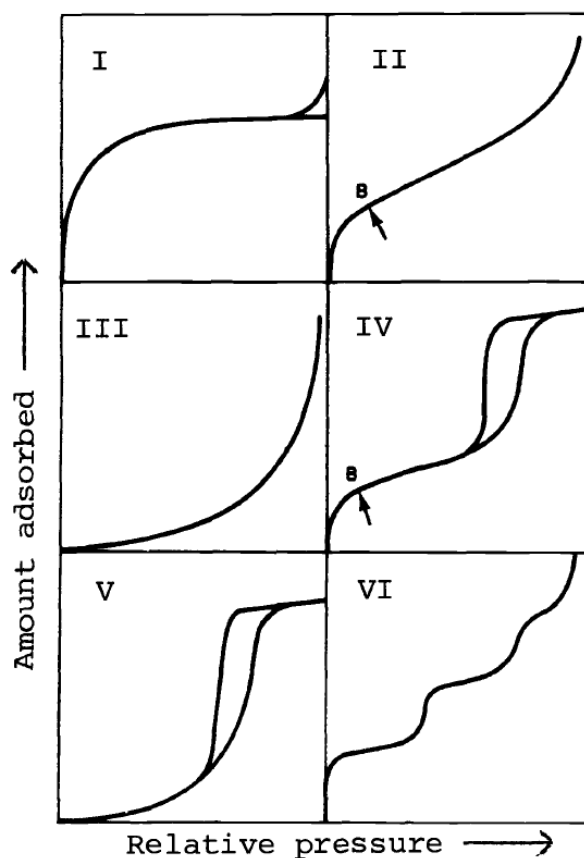
A isoterma do tipo I é característica de um sólido microporoso devido à facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores a 2 nm. Após o preenchimento desses poros não há uma adsorção significativa na isoterma.<sup>32,54,55</sup>

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 (diâmetro entre 2 e 50 nm), ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm), onde, o ponto de inflexão B 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 aos mesoporos.<sup>32,54,55</sup>

As isotermas do tipo III e V ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Sendo assim, as moléculas desse gás têm mais afinidade umas com as outras do que com a

superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade. 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.<sup>32,54,55</sup>

Com o objetivo de obter informações sobre as características de adsorção no CA, vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos teóricos e experimentais, a seguir será feita uma breve introdução sobre o modelo proposto por Brunauer e colaboradores.



**Figura 2.** Classificação das isotermas de adsorção.<sup>32</sup>

- Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) utiliza as mesmas hipóteses de Langmuir (teoria das monocamadas)<sup>30</sup>, mas há uma generalização para outras camadas (teoria de multicamadas) com a consideração de 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 e

colaboradores estenderam a teoria de Langmuir e obtiveram a Equação 1 que é conhecida como equação de BET.<sup>54</sup>

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

Onde:

$P$  = corresponde à pressão de equilíbrio;

$P_0$  = corresponde à pressão de vapor de saturação do adsorvato;

$V_m$  = corresponde à quantidade de gás necessário para cobertura de uma monocamada;

$V$  = corresponde ao volume de gás adsorvido por unidade de massa de adsorvente à pressão relativa  $P / P_0$ ;

$C$  = corresponde a uma constante que depende dos calores de condensação e liquefação do adsorvato e da temperatura absoluta.

A partir das medidas de adsorção de gases em baixas temperaturas, como a adsorção do gás  $N_2$  a 77 K, é possível construir um gráfico linear do tipo  $\frac{P}{V(P_0-P)}$  versus  $\frac{P}{P_0}$ , que permite, através do coeficiente angular (a) e do ponto de interseção (b), a obtenção da área superficial total ( $St$ ), que dividida pela massa da amostra ( $m$ ) fornece área superficial específica (ASE), Equação 2.<sup>54</sup>

$$ASE = \frac{V_m N_A \sigma_{N_2}}{m} \quad (2)$$

Onde:

$\sigma_{N_2}$  = corresponde à área da secção transversal da molécula de nitrogênio que é igual a  $1,62 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ;

$N_A$  = o número de Avogadro;

$V_m$  = é calculado a partir de (a) e (b);

$m$  = massa da amostra (adsorvente);

### 1.3.2 Adsorção de microcontaminantes em carvão ativado

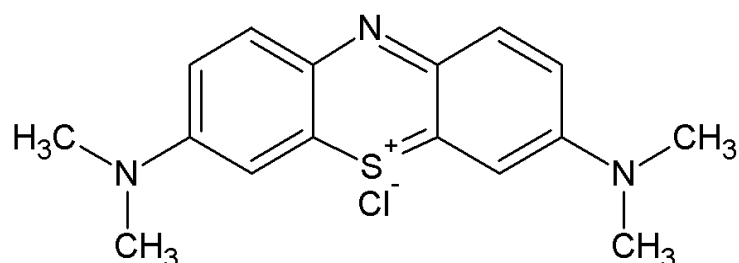
O resíduo gerado pelos diversos processos têxteis é função direta dos vários tipos de fibras, corantes e produtos finalizantes que geram efluentes de grande complexidade química apresentando frequentemente pH alcalino, cor intensa, elevadas cargas orgânicas e presença de metais. Ainda, quando não são tratados de forma eficaz, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar. Além de apresentar um potencial risco para saúde dos seres humanos, devido a exposição destes produtos com à pele e/ou ao sistema respiratório, acarretando problemas como a sensibilização da pele (dermatites) e/ou das vias respiratórias. Entretanto, o maior risco se dá pela ingestão oral destes compostos, isto porque, corantes se catalisados por enzimas específicas do organismo, podem gerar substâncias com propriedades cancerígenas e/ou mutagênicas.<sup>56</sup>

Geralmente os adsorventes mais utilizados na adsorção dos corantes utilizados na indústria têxtil, 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.<sup>57</sup> 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.<sup>58</sup>

Além disso, o processo de adsorção de microcontaminantes em materiais sólidos é uma alternativa para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos de meios aquosos. Estudos recentes evidenciam que as nanopartículas demonstraram ser bastante promissoras na remoção de microcontaminantes em sistemas aquosos. Por exemplo, o trabalho de Taghizadeh e colaboradores<sup>59</sup> utilizaram nanopartículas de Ni e Zn em leito de carvão ativo para o tratamento de águas contaminadas com arsenazo-III, sendo esta substância altamente resistente à biodegradação e tóxica para os organismos vivos. Ainda, Nekouei e colaboradores<sup>60</sup> obtiveram uma boa eficiência na remoção do verde de malaquita em sistema aquoso ao aplicarem um

carvão ativado modificado quimicamente com a presença de nanocompósitos de hidróxido de níquel. Há também os resultados promissores do trabalho de Ghaedi e colaboradores <sup>61</sup>, onde foram empregadas nanopartículas de sulfeto de níquel impregnado em carvão ativo para a avaliação da remoção competitiva entre os corantes catiônicos azul de metileno e sulfranin-O.

Tendo em vista todo o cenário que foi apresentado os testes de adsorção descritos neste trabalho foram realizados utilizando como adsorvato o azul de metileno (Figura 3), que é um composto aromático heterocíclico, muito solúvel em água, sendo utilizado na indústria como corante orgânico catiônico, desinfetante e antisséptico, dentre outras aplicações. <sup>62</sup>



**Figura 3.** Estrutura química do corante azul de metileno.

## 1.4 Nanomateriais

Durante os últimos sessenta anos, pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica ( $10^{-9}$  m) têm se tornado muito popular em várias áreas, tais como: física (supercondutores)<sup>57</sup>, química (catálise)<sup>63</sup>, ciência dos materiais (cerâmicas)<sup>57</sup> e biologia (*drug delivery*)<sup>64</sup>. Assim, estes materiais são multidisciplinares e têm atraído o interesse da comunidade científica para esse ramo da ciência.

A redução do tamanho dos materiais para dimensões em nanoescala, sem alterar a composição química em relação aos materiais na macroescala, pode proporcionar a melhoria de determinada propriedade ou até o aparecimento de novas propriedades. 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, por exemplo, um ganho significativo na reatividade, desempenhando assim um papel notável em processos químicos. Por exemplo, na construção de eletrodos modificados com

níquel para atuação como sensor eletroquímico e na catálise, onde nanopartículas de níquel tem demonstrado boa eficiência na catálise heterogênea, dentre outros.<sup>65-67</sup>

A literatura ainda destaca o uso promissor dos nanomateriais na descontaminação ambiental, notadamente na remediação de solos e no tratamento de efluentes. No caso da remediação dos solos as nanopartículas de ferro (Fe) são o material mais empregado por diminuir a toxicidade de solos contaminados com cromo (Cr), pela redução de  $\text{Cr}^{6+}$  para  $\text{Cr}^{3+}$ , bem como na redução de compostos organoclorados.<sup>57</sup> Já no caso do tratamento de efluentes, há relatos do uso das nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalisador para a fotodegradação de compostos orgânicos.<sup>57</sup>

Raramente nanomateriais são adicionados diretamente a meios fluidos contaminados, pois as partículas necessitam ser removidas antes do descarte do efluente, o que encarece o processo de descontaminação. Assim, estes nanomateriais são usados principalmente na forma suportada sobre diferentes superfícies como polímeros, sílica mesoporosa, carvão ativado, entre outros.<sup>63,68,69</sup> Destaque especial para o carvão ativado que além de suportar as nanopartículas, também serve como um adsorvente de alta qualidade, removendo as impurezas nocivas para o homem e o meio ambiente.<sup>57,59,70</sup>

A obtenção de amostras nano estruturadas próximas a um sistema modelo é extremamente difícil, assim sendo uma etapa fundamental no estudo de nanopartículas está relacionada com a síntese desses materiais. Para a obtenção de nanopartículas, geralmente, podemos utilizar dois grandes métodos de síntese que se classificam em métodos físicos e métodos químicos.

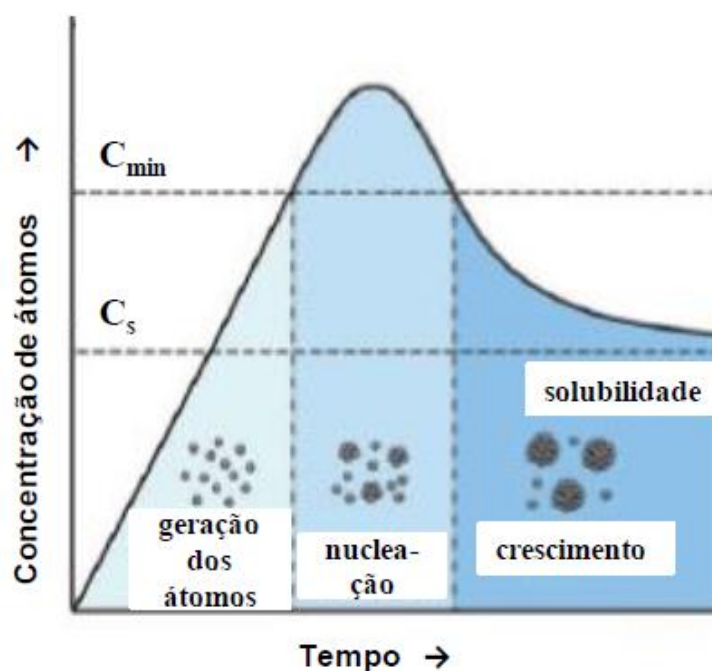
### 1.2.1 Métodos Físicos

Os métodos físicos são também conhecidos como *top down*, e são aqueles em que se manipula o material em escala macro e através de processos físicos, quebram-se as partículas até que estas fiquem em escala nanométrica. Nanolitografia é um exemplo deste método de preparação. Além da litografia, temos a sonólise e outros métodos físicos incluem a evaporação seguida da condensação, gerando nanopartículas do material precursor tal como a ablação por laser. Apesar dos avanços obtidos e do elevado potencial para a síntese de nanomaterias, os

métodos físicos geralmente necessitam de equipamentos complexos e caros, além de apresentarem baixa reprodutibilidade e dificuldade de controle da distribuição de tamanhos das partículas.<sup>66,67,71</sup> Por este e outros motivos, os métodos químicos têm se apresentado mais vantajosos.

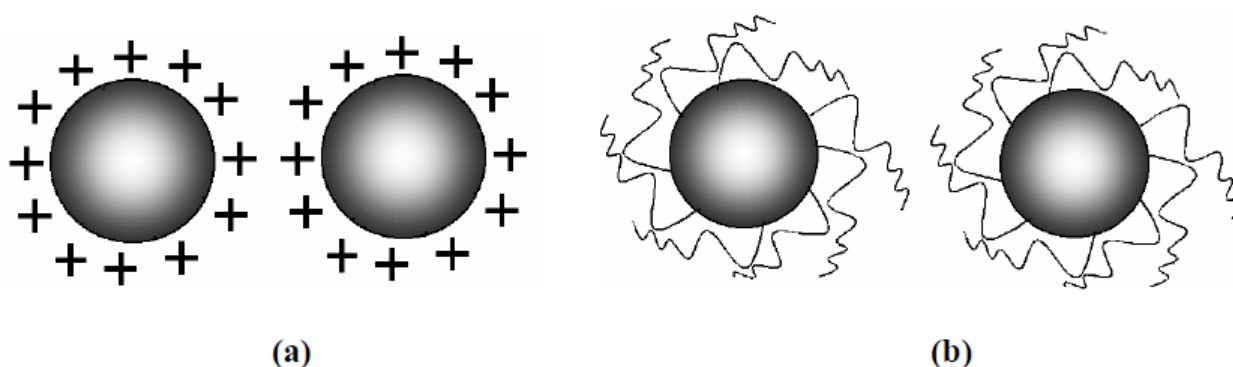
### 1.2.2 Métodos Químicos

Os métodos químicos também conhecidos como *bottom up* são diferentes dos métodos físicos, pois se fundamentam na síntese química do nanomaterial. Durante a síntese, dois processos básicos ocorrem: a nucleação e o crescimento. De acordo com o mecanismo proposto por LaMer e colaboradores,<sup>66,67</sup> numa primeira etapa um pequeno número de átomos formadores do material se unem para gerar os primeiros núcleos. A formação destes núcleos só ocorre após uma condição de supersaturação destes átomos no meio. A partir destes núcleos acontece o segundo processo, onde novos átomos serão aderidos à superfície destes núcleos e ocorre o crescimento primário (crescimento a partir da solução), ou os próprios núcleos podem coalescer e ocasionar o crescimento secundário (maturação de Ostwald), gerando partículas cada vez maiores. O crescimento primário ocorre até quando a concentração dos átomos formadores da partícula em solução for maior que a concentração de saturação (Cs). Após esta concentração ser alcançada, o crescimento das partículas se dá apenas pelo coalescimento das mesmas. Estes processos podem ser observados na Figura 4.<sup>66,67</sup>



**Figura 4.** Relação entre a concentração de átomos e o tempo de reação durante os processos de nucleação e crescimento.  $C_{min}$ : concentração mínima para a formação dos núcleos.<sup>67</sup>

A tendência do sistema após a etapa de nucleação seria o crescimento descontrolado dos núcleos, visando diminuir a área superficial e, conseqüentemente, aumentar a estabilidade das partículas ao final da reação. É nesta etapa que os métodos químicos atuam de forma a impedir este crescimento descontrolado. Isto pode ser feito de duas formas: i) estabilização por cargas e ii) da estabilização por efeito estérico. Estes dois tipos de estabilização estão demonstrados na Figura 5.<sup>66,67</sup>



**Figura 5.** Estabilização das partículas por (a) carga e (b) efeito estérico.<sup>67</sup>

Outro ponto importante neste tipo de síntese de nanomateriais é que a etapa de nucleação deve ser curta (formação de poucos núcleos) para que sejam obtidas partículas monodispersas. Dentre as duas formas de estabilização relatadas, a

estabilização por efeito estéreo tem sido utilizada em um maior número de trabalhos. A principal vantagem deste mecanismo de estabilização consiste da possibilidade de precipitar a amostra, secá-la e dispersá-la novamente, sem que haja coalescimento das partículas. Diversas espécies podem atuar como estabilizantes, tais como tensoativos, macromoléculas, polímeros, substratos, moléculas orgânicas de cadeia curta ou longa contendo determinados grupos funcionais, entre outros. Entretanto, a escolha do passivante a ser utilizado bem como a metodologia a ser empregada depende do nanomaterial visado e das características morfológicas e estruturais que este deverá apresentar.<sup>72</sup>

Tendo em vista tal cenário, o número de metodologias de obtenção de nanomateriais de modo controlado tem crescido a cada ano. Dentre os procedimentos mais estudados de obtenção de materiais nanoestruturados (nanotubos, nanofios, nanopartículas de semicondutores, nanopartículas metálicas, dentre outros) podemos evidenciar: o método de precipitação, sol-gel, moagem, estabilizados por micelas, além de outros métodos químicos e físicos.<sup>67,72,73</sup>

Deste modo, a síntese e caracterização dessas partículas magnéticas, por métodos de via úmida, vêm sendo amplamente investigadas devido ao seu baixo custo de produção e a sua estabilidade química e física. Assim sendo, compreender as etapas da produção dessas partículas magnéticas é um importante passo para a otimização dos métodos de preparação desses materiais, obtendo assim um material que possa ser utilizado em diversas aplicações.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese de nanopartículas metálicas de níquel suportado em carvão ativado e a avaliação da aplicabilidade deste material na remoção do azul de metileno de solução aquosa.

### 2.2 Objetivos específicos

i) produzir CA a partir de endocarpo de babaçu empregando o método físico de ativação.

ii) sintetizar nanopartículas de Ni em uma matriz de carvão ativado.

iii) estudar a influência do pH (pH 7 e pH 12) e da variação dos teores de níquel (10%, 20% e 30%) nas nanopartículas formadas.

iv) caracterizar o CA e as nanopartículas de Ni suportadas por: absorção atômica por chama (*FAAS*), análise textural (área superficial específica, distribuição de tamanho de poros e volume de poros), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão, propriedades magnéticas e difração de raios-X (DRX),

v) Avaliar a eficiência dos materiais sintetizados na remoção do azul de metileno, empregando a espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-vísivel (espectroscopia UV-vis) para quantificação.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

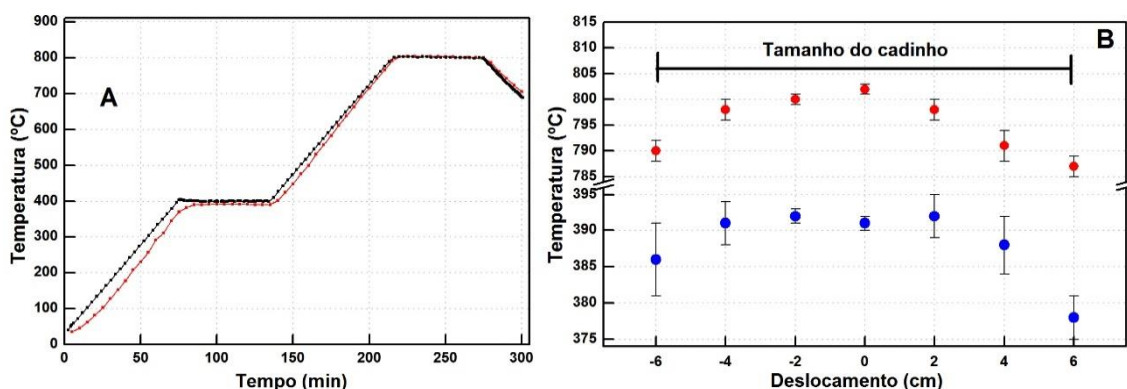
#### 3.1 Calibração do forno utilizado nos tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos necessários para a preparação dos carvões ativados e para as modificações químicas e estruturais nos nanocompósitos foram realizados no forno horizontal tubular resistivo com 1,7 kW de potência mostrado na Figura 6. O forno foi construído pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Carbonos e Cerâmicos (LMC) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) e alcança temperaturas de até 1000 °C com taxa de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup>. Em seu interior encontra-se um tubo de alumina de 4,0 cm de diâmetro interno. No interior do tubo de alumina, no centro do forno, é posicionado um cadinho de quartzo com a amostra a ser tratada, este tem dimensões aproximadas de 15 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro. Devido às dimensões reduzidas do tubo de alumina, pequenas quantidades de amostras podem ser tratadas por processo. A temperatura da amostra é medida com o auxílio de um termopar e registrada por um programa de microcomputador, por meio do qual é efetuado, também, o controle da taxa de aquecimento do forno, da temperatura de tratamento térmico e do tempo de residência.

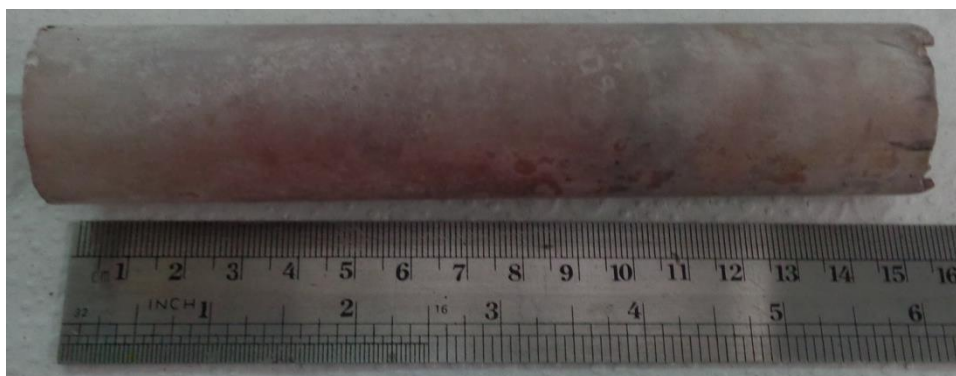


**Figura 6.** Forno usado nos tratamentos térmicos.

A calibração do forno construído no LMC é apresentada na Figura 7. A Figura 7A 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. O forno construído apresenta uma pequena diferença de aproximadamente 5 °C entre a temperatura programada e a medida nos patamares selecionados de 400 e 800 °C. Ainda, o termopar externo foi colocado na posição central do forno e sua posição variada em intervalos de 2 cm, assim foram medidos os valores de temperatura que são mostrados através do gradiente horizontal apresentado na Figura 7B, e o cadinho utilizado para tratar termicamente os nano compósitos sintetizados possui aproximadamente 16,0 cm, Figura 8, possuindo um gradiente máximo de 15 °C ao longo do de seu comprimento, como pode ser observado na Figura 7B nas duas temperaturas selecionadas para esse mapeamento 400 e 800 °C.



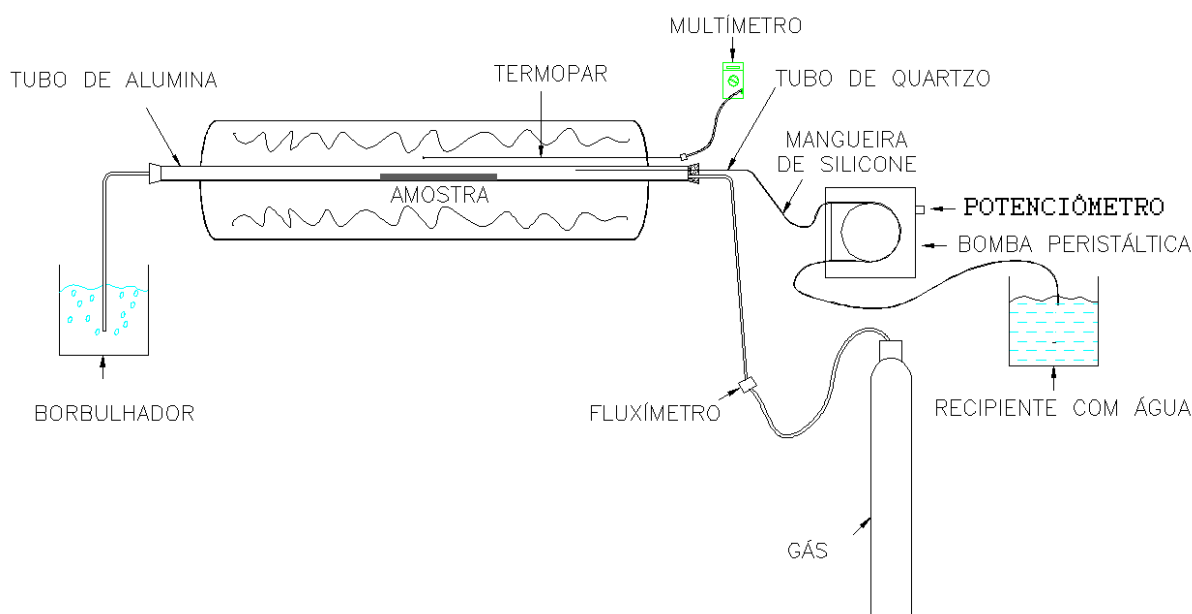
**Figura 7.** Curva de calibração do forno construído no LMC do gradiente de temperatura vertical (A) e do gradiente horizontal (B). A linha em vermelho corresponde à temperatura medida na posição da amostra e a linha em preto a temperatura programada. Os símbolos em vermelho correspondem à calibração horizontal do forno na temperatura de 800°C e o símbolo em azul é a calibração na temperatura de 400°C.



**Figura 8.** Cadinho de quartzo usado no tratamento térmico dos materiais sintetizados.

### 3.2 Sistema de ativação

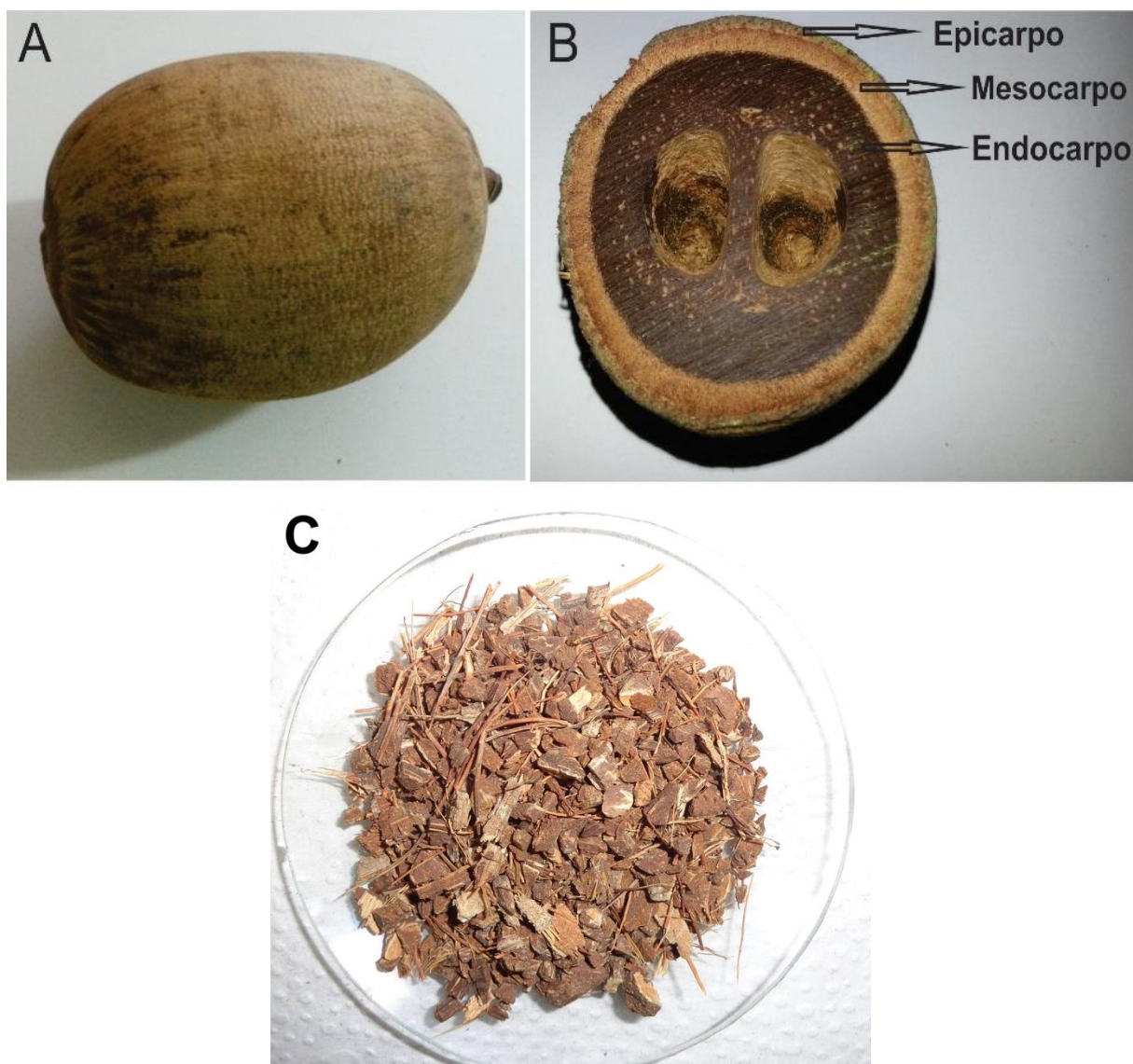
A Figura 9 apresenta a composição do sistema de ativação, que é constituído pelo forno apresentado na Figura 6. Ao lado do forno encontra-se um cilindro de gás contendo argônio (gás de arraste) e uma bomba peristáltica por meio da qual serão injetados o gás de arraste e a água diretamente no forno através de caminhos distintos conforme mostrado na Figura 9. O argônio sai do cilindro passando por um fluxímetro que permite o controle manual da vazão e segue direto para o forno, encontrando-se com a água que é expelida pela bomba através de um tubo de quartzo.



**Figura 9.** Esquematização do sistema de ativação empregado neste trabalho.

### 3.3 Preparação das Amostras de Carvão Ativado

O material de biomassa utilizado neste trabalho para a produção dos carvões ativados foi o fruto do babaçu exibido na Figura 10A. A Figura 10B exibe os componentes do babaçu, dos quais somente o endocarpo foi utilizado nesse trabalho. Após um processo mecânico de retirada da casca (epicarpo) e do mesocarpo, o endocarpo de babaçu foi levado a um moinho de facas para o ser triturado, como pode ser observado na Figura 10C.



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

Nos passos iniciais do processo de ativação aproximadamente 30,0 g de endocarpo de babaçu triturado foram colocados no cadinho de quartzo e inseridos no forno tubular, onde o forno foi ligado passando apenas argônio pela amostra de endocarpo triturado. Quando a temperatura do forno atingiu 300 °C a bomba peristáltica foi ligada e o processo de ativação com vapor de água foi iniciado. Foi necessário que a injeção de água líquida no forno se iniciasse em 300 °C, porque assim, o forno se encontrava quente o suficiente para evaporar a água que foi carregada pelo argônio e entrou em contato com a amostra, promovendo assim a ativação do material carbonoso.

Após o início da injeção de água no forno, teve-se a elevação da temperatura até o patamar de 800 °C e neste patamar ficou durante um tempo de 3h, sendo que em todo o processo a taxa de aquecimento foi de 5 °C·min<sup>-1</sup>. Ao final das 3h no patamar de 800 °C a bomba peristáltica e o forno foram desligados, porém o gás inerte ainda continuou passando pela amostra até a temperatura do forno chegar a 300 °C novamente. Os parâmetros supracitados utilizados neste processo de ativação já foram estudados em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do LMC.  
74,75

Por fim, as amostras ativadas foram maceradas em um gral de ágata e passadas por peneira com porosidade de 212 µm (ou 70 Mesh). O processo de ativação que possui um rendimento de 15 – 18% foram efetuados várias vezes nas mesmas condições para se conseguir uma massa de carvão de aproximadamente 20 g que posteriormente foi usada na síntese das nanopartículas de níquel metálico e nos testes de adsorção.

### **3.4 Preparação das Nanopartículas**

Para a síntese das nanopartículas de níquel foram utilizados o nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) da Vetec 98% e o hidróxido de sódio (NaOH) da QM 97%. As nanopartículas foram sintetizadas utilizando o carvão ativado do endocarpo de babaçu como suporte estabilizante, preparado no item 3.3.

#### **3.4.1 Síntese das nanopartículas de Ni em carvão ativado**

Nesta etapa foi utilizado o carvão ativado preparado anteriormente por ativação física a partir do endocarpo de babaçu, conforme descrito no item 3.3. Neste procedimento de preparação das nanopartículas de Ni foram utilizados cerca de 2,0 g de carvão ativo e Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O em quantidade necessária para obter Ni metálico nos teores de 10%, 20% e 30% m/m (massa de Ni/massa de carvão). Assim, foram preparados dois lotes de amostras de maneira em que o pH final das sínteses do primeiro lote fosse neutro e do segundo lote alcalino, ou seja, dois lotes de amostras distintos cujos pH das sínteses foram 7 e 12, respectivamente.

Inicialmente, o sal de níquel foi solubilizado em 200,0 mL de água destilada e, em seguida, aproximadamente 25,0 g do carvão ativado foi adicionado. A mistura

final ficou agitando a 100 rpm durante 1h em temperatura ambiente (25 °C). Posteriormente, NaOH 0,1 mol·L<sup>-1</sup> foi adicionado à mistura com o auxílio de uma bomba peristáltica operando com uma vazão de 0,319 mL·min<sup>-1</sup>, de modo que a quantidade de base foi a necessária para precipitar quantitativamente os íons níquel. Ao término da adição do NaOH, a mistura permaneceu agitando por mais 1h e posteriormente foi filtrada. Os carvões impregnados com hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>) foram secos em dessecador a temperatura ambiente por 24h.

Alíquotas secas de, aproximadamente, 1,4 g dos carvões impregnados com o (Ni(OH)<sub>2</sub>) foram submetidas a tratamento térmico a 800 °C com taxa de aquecimento de 5°C·min<sup>-1</sup> em atmosfera de argônio, onde posteriormente foram submetidas a vários testes de caracterização, a serem descritos no item 3.5.

### **3.5 Técnicas de Caracterização**

#### **3.5.1 Espectrometria de Absorção Atômica**

Inicialmente foram realizadas medidas de absorção atômica por chama para quantificar o teor real de níquel presente nos materiais sintetizados no item 3.4. Para a extração do níquel, aproximadamente 0,0250 g de cada amostra foi tratada com 4,0 mL de água régia. As misturas foram submetidas a aquecimento em bloco digestor por 4 h, a uma temperatura de 100 °C. Em seguida, o sobrenadante e o sólido residual foram transferidos para um tubo, o volume foi ajustado com água Milli-Q para 50 mL, e centrifugou-se a 5000 rpm por 5 min. Em seguida, apenas o sobrenadante foi transferido para outro tubo e o volume foi ajustado para 50 mL com água Milli-Q. Por fim, a determinação de níquel foi conduzida no espectrômetro AAnalyst 800 da PerkinElmer<sup>®</sup>, no comprimento de onda de 232,0 nm. Além disso, foram utilizados fluxos de ar comprimido (oxidante) e de acetileno com vazões de 17 L·min<sup>-1</sup> e 2 L·min<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas análises foram realizadas no laboratório coordenado pela prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marcia Andréia Mesquita Silva da Veiga, localizado no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP.

#### **3.5.2 Análise Textural**

Inicialmente, uma massa de aproximadamente 35 mg das amostras foram submetidas a um processo de purga para a eliminação dos voláteis. Este processo

foi realizado sob vácuo com uma temperatura de 150 °C durante 3h. Em seguida, a análise textural foi realizada por meio do registro de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K usando o equipamento Autosorb-1<sup>®</sup> da Quantachrome Instruments localizado no LMC. Assim sendo, foi possível determinar as áreas das amostras usando o método BET de 7 pontos e os cálculos da distribuição de poros foram realizados utilizando como modelo matemático o método *Non-Local Density Functional Theory (NLDFT)*, que pode ser encontrado na literatura.<sup>55</sup>

### 3.5.3 Termogravimetria

A investigação termogravimétrica foi realizada no LMC em um equipamento da marca SHIMADZU<sup>®</sup>, modelo TGA-50H, com capacidade para até 200 mg de amostra e temperatura máxima de aquecimento equivalente a 1500 °C. Nos ensaios realizados utilizou-se cadinho de platina e haste de quartzo, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 1000 °C, atmosfera de O<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> e com uma massa de amostra de aproximadamente 13,0 mg. Também foram feitas análises nas mesmas condições experimentais de temperatura, taxa de aquecimento, faixa de temperatura e fluxo de gás, porém em atmosfera de Ar. As curvas geradas foram registradas automaticamente e analisadas com uso de um programa computacional fornecido pelo fabricante do equipamento.

### 3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas utilizando o equipamento da marca SHIMADZU<sup>®</sup> do modelo SSX-550, disponível no Laboratório de Plasma Térmico (LPT) da UFES. As imagens foram registradas aplicando uma tensão de 15 kV em diferentes ampliações e usando os detectores de elétrons secundários. Também foram registrados espectros de energia dispersiva de raios-X (EDS) para algumas amostras impregnadas com as nanopartículas de níquel metálico. Os espectros de EDS mostram informações sobre a composição elementar local da amostra e foram obtidos com uso do módulo SHIMADZU<sup>®</sup> SEDX-500 que acompanha o MEV.

### 3.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas através do equipamento da marca JEOL<sup>®</sup> JEM 1400, localizado no Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR), UFES. As imagens foram registradas aplicando uma tensão de 200 kV.

### 3.5.6 Propriedades Magnéticas

As medidas destinadas à caracterização das propriedades magnéticas dos materiais produzidos foram realizadas no Laboratório de Magnetometria da UFES, em um equipamento PPMS (*Physical Property Measurement System*) modelo 6000, da Quantum Designs<sup>®</sup>. Foram somente analisadas as amostras de pH 12, onde a massa aproximada foi de 0,60 g e as isotermas de magnetização versus campo,  $M(H)$ , foram registradas na temperatura fixa de 300 K, com campo magnético aplicado de até 6,0 kOe.

### 3.5.7 Difractometria de raios-X

As análises de difração de raios-X das amostras foram realizadas em temperatura ambiente em um difratômetro de raios-X de pó SHIMADZU<sup>®</sup> XRD-6000, disponível no LMC, com radiação Cu -  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com o ângulo de difração ( $2\theta$ ) variando de 15 a 80° em intervalos de 0,002°, voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA. Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) do *International Centre for Diffraction Data*, disponíveis no software PCPDFWIN versão 2.3. Além disso, os difratogramas de raios-X obtidos foram ajustados utilizando o *software* MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) (*freeware*). Esse ajuste é realizado para determinar o tamanho médio de partícula e calcular o percentual das fases cristalinas presentes na amostra.

## 3.6 Adsorção do azul de metileno

Nos ensaios de adsorção em fase líquida foi avaliado o potencial de adsorção de sete amostras: o EB puro e as seis amostras de EB contendo partículas de Ni impregnadas, obtidas a partir das reações realizadas em pH 7 ou pH 12 e com as

concentrações teóricas de Ni utilizado de 10, 20 e 30 %. O adsorvato estudado foi o azul de metileno da marca Dinâmica 99%.

Inicialmente, foi preparada uma solução de 80 ppm ( $80 \text{ mg L}^{-1}$ ) de azul de metileno em água destilada. Em seguida, uma alíquota de aproximadamente 30 mL da solução foi transferida para cada um dos sete erlenmeyers, onde se adicionou aproximadamente 20 mg de cada amostra adsorvente Figura 11a. As misturas foram agitadas e depois deixadas em repouso por 30 min para a ocorrência da adsorção. Ao término dos 30 min, as partículas foram removidas da solução para quantificação espectroscópica do azul de metileno remanescente, ou seja, não adsorvido. Assim, as amostras de EB impregnado com as nanopartículas metálicas de Ni foram removidas da solução com o auxílio de um ímã de neodímio, Figura 11b. Já no caso da amostra de EB puro, a mistura foi transferida para um tubo Falcon<sup>®</sup> de 50 mL e centrifugada por 20 min a 4000 rpm, tornando possível a separação das partículas de carvão da solução.

a)



b)



**Figura 11.** Imagens do ensaio de adsorção do azul de metileno. a) alíquota da solução concentrada de 80 ppm mais a amostra contendo 10 % de Ni em pH 12 e b) solução de azul de metileno após 30 min de tratamento, onde as partículas (pH 12 e 10 % de Ni) estão sendo removidas pelo ímã.

O corante azul de metileno remanescente nas soluções foi quantificado por espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (espectroscopia uv-vis) empregando o espectrofotômetro modelo Lambda 45 da

PerkinElmer<sup>®</sup>, existente no Núcleo de Competência em Química do petróleo (NCPQ) da UFES. Para a quantificação foi construída uma curva padrão do azul de metileno, registrando o valor da absorbância em 665 nm, comprimento de onda correspondente à máxima absorção do azul de metileno.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Produção de carvão ativado**

Inicialmente, podemos destacar que no método de ativação física uma grande quantidade de massa de carbono foi eliminada para se obter uma boa estrutura porosa, o que ocasionou um baixo rendimento da ordem de 15% no processo de ativação do endocarpo de babaçu. Assim, foram indispensáveis repetições do processo de ativação para conseguirmos a massa necessária para os ensaios de impregnação do carvão ativado com o níquel, e posteriormente a produção das nanopartículas metálicas, caracterizações e testes de adsorção.

Ainda, podemos ressaltar que a rota de ativação física garantiu um produto de ativação isento de resíduos contaminantes, uma vez que o agente de ativação usado foi o vapor de água, e caso tenha havido adsorção destas moléculas nos poros do carvão, estas foram eliminadas facilmente através de um processo de purga. Além disso, as caracterizações do carvão ativado puro serão apresentadas em conjunto com os outros materiais impregnados com as nanopartículas de níquel, efetuando assim uma comparação entre o material puro e os impregnados com níquel.

### **4.2 Nanopartículas de Ni sintetizadas em carvão ativado**

Podemos destacar que a síntese de nanopartículas por métodos de via úmida vem sendo amplamente investigada devido ao seu baixo custo de produção e a sua estabilidade química e física. Assim sendo, compreender as etapas da produção dessas partículas é um importante passo para a otimização dos métodos de preparação desses materiais, obtendo um material que possa ser utilizado em diversas aplicações.<sup>57,63,64,68</sup> Portanto, neste trabalho variamos o pH e os teores de níquel nas sínteses para avaliarmos as suas influências na morfologia das nanopartículas de níquel metálico.

#### **4.2.1 Determinação do Teor de Níquel por Espectrometria de Absorção Atômica**

A Tabela 1 reporta os valores teóricos e os valores experimentais estimados pela técnica de absorção atômica por chama para as nanopartículas de níquel

depositadas na matriz de carvão ativado. Por estes dados, podemos observar que a amostra de carvão pura, EB, não apresenta nenhuma quantidade de níquel como esperado. Porém há uma disparidade se compararmos os dois lotes de amostras em pH 7 e 12, onde algumas amostras apresentam valores abaixo (EB-8,0%\_pH7, EB-28,9%\_pH7 e EB-27,4%\_pH12) e acima (EB-22,7%\_pH7, EB-12,8%\_pH12 e EB-23,4%\_pH12) do valor teórico esperado de 10, 20 e 30% de níquel metálico.

Essas variações do teor real de níquel encontrado nas amostras frente ao teórico podem ser provenientes da etapa de síntese das nanopartículas. Uma fração dos íons níquel pode ter permanecido em solução e posteriormente ter sido descartada durante a filtração da mistura de carvão e hidróxido de níquel. Além disso, a falta de homogeneidade das misturas de carvão e hidróxido de níquel após a filtração indica outro fator que pode ter contribuído para as alterações nos valores reais, sendo que apenas uma alíquota de cada material foi submetida ao tratamento térmico para a redução do hidróxido de níquel a níquel metálico, de modo que foram estes os materiais utilizados no ensaio de absorção atômica.

Assim, os diferentes teores de níquel encontrando em ambos os lotes pode vir a causar algumas diferenças significativas na sua eficiência de adsorção.

**Tabela 1.** Teor teórico e experimental de Ni suportado na matriz de EB.

Amostras	Teor teórico (%m/m Ni)	Teor real (%m/m Ni)
EB	0,0	0,0
pH7	10	8,0
	20	22,7
	30	28,9
pH12	10	12,8
	20	23,4
	30	27,4

Para facilitar a compreensão dos resultados, as amostras sintetizadas com diferentes quantidades de precursor de Ni e em dois pHs distintos foram identificadas por códigos, a saber:

EB: carvão ativado puro

EB-8,0%\_pH7: carvão ativado, 8,0% de Ni e pH 7

EB-22,7%\_pH7: carvão ativado, 22,7% de Ni e pH 7

EB-28,9%\_pH7: carvão ativado, 28,9% de Ni e pH 7

EB-12,8%\_pH12: carvão ativado, 12,8% de Ni e pH 12

EB-23,4%\_pH12: carvão ativado, 23,4% de Ni e pH 12

EB-27,4%\_pH12: carvão ativado, 27,4% de Ni e pH 12

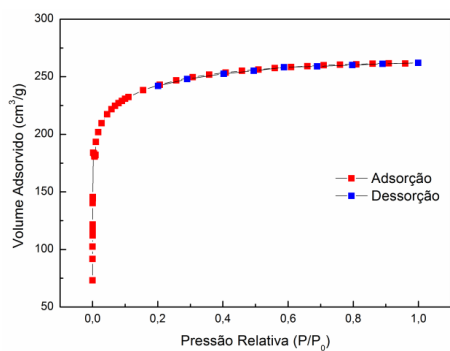
A seguir serão apresentados os resultados das análises referentes ao EB e estes serão comparados com os resultados obtidos nas análises dos materiais impregnados com diferentes teores de níquel em pH 7 e em pH 12.

#### 4.2.2 Análise Textural

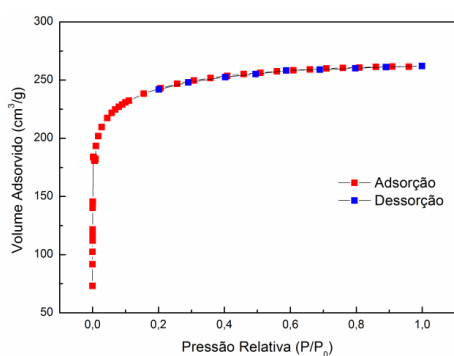
As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K para as amostras EB, EB-8,0%\_pH7, EB-22,7%\_pH7, EB-28,9%\_pH7, EB-12,8%\_pH12, EB-23,4%\_pH12 e EB-27,4%\_pH12 são apresentadas na Figura 12. O primeiro aspecto que deve ser analisado é o tipo de isoterma que cada sistema apresenta, ou seja, a sua classificação de acordo com a IUPAC<sup>32</sup>, 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.

As curvas obtidas para as amostras supracitadas assemelham-se ao formato da isoterma do Tipo I devido ao aumento abrupto na quantidade de  $N_2$  adsorvido em baixas pressões relativas, o que é característico exclusivamente de materiais microporoso.<sup>32,55</sup> Entretanto, a curva obtida para a amostra EB-12,8%\_pH12, Figura 12c, exibiu pequenas características da isoterma do Tipo IV que é indicada pela presença da histerese que é causada devido a um entroncamento (*bottleneck*) no poro, ou seja, o corpo do poro é mais largo que a sua entrada e por isso a histerese pode ser associada a presença de mesoporos. Ainda, a curva obtida para a amostra EB-22,7%\_pH7, Figura 12d, apresentou pequenas características da isoterma do Tipo II que é caracterizado pelo ponto de inflexão na curva e sugere à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material, além de também sugerir a presença de mesoporos.<sup>32,55</sup>

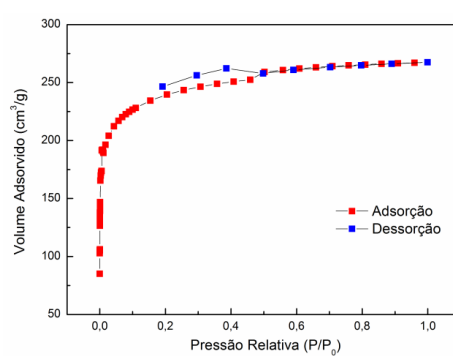
a)



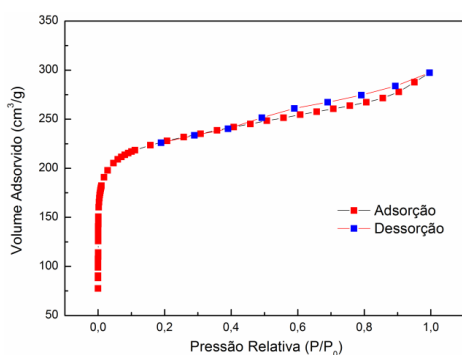
b)



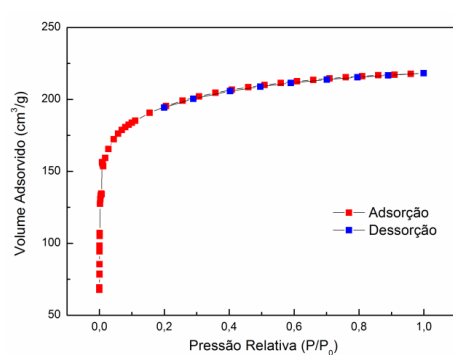
c)



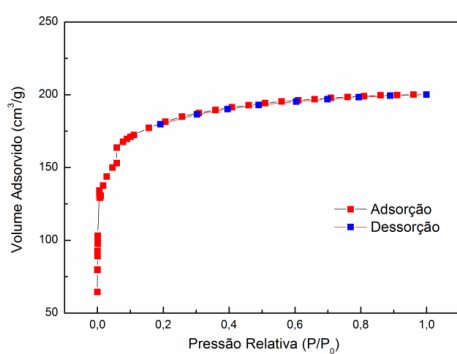
d)



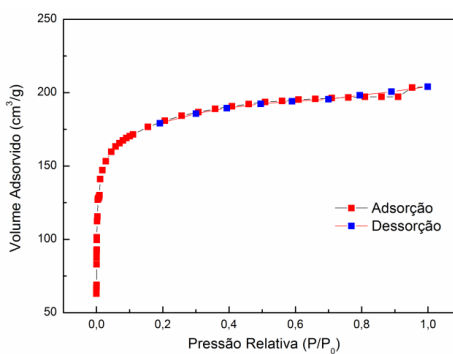
e)



f)



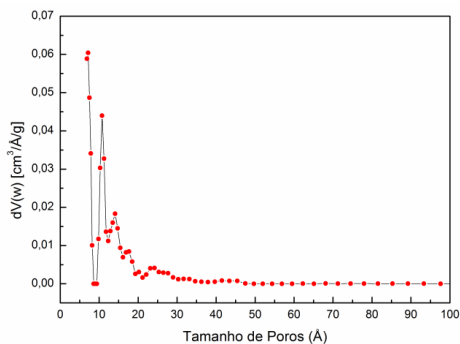
g)



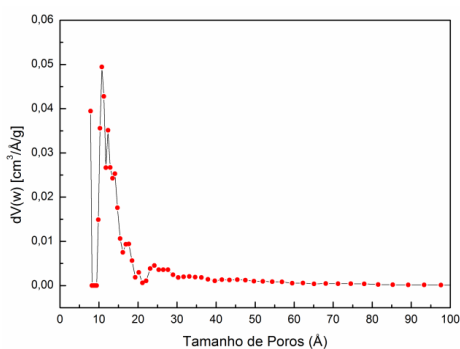
**Figura 12.** Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K, para as amostras: a) EB, b) EB-8,0%\_pH7, c) EB-12,8%\_pH12, d) EB-22,7%\_pH7, e) EB-23,4%\_pH12, f) EB-28,9%\_pH7 e g) EB-27,4%\_pH12.

As curvas de distribuição de volume em relação ao tamanho de poros foi obtida com o método NLDFT<sup>32,55</sup> e os poros foram assumidos como fendas para a realização do ajuste da curva teórica aos pontos experimentais obtidos na isoterma de adsorção. As distribuições obtidas para as amostras são mostradas na Figura 13, revelando uma distribuição de poros restrita na região de microporos, como já era esperado para uma isoterma do tipo I.<sup>32</sup> Contudo todas as amostras apresentaram também uma pequena quantidade de mesoporos acima de 20 Å, a qual está associada a presença das nanopartículas de níquel dispersas na matriz carbonosa<sup>32,76</sup>, conforme havia sido demonstrado nas respectivas isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K.

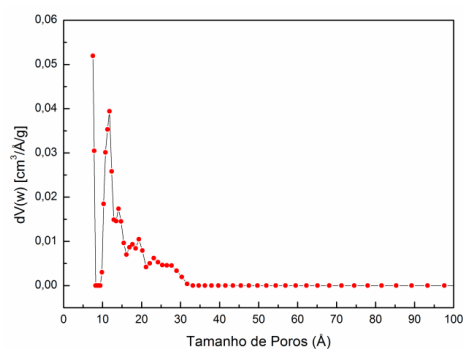
a)



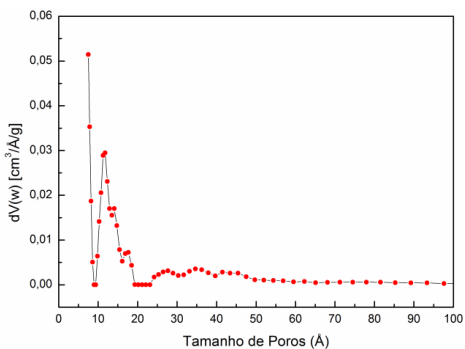
b)



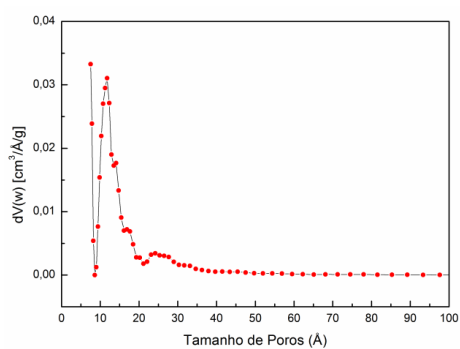
c)



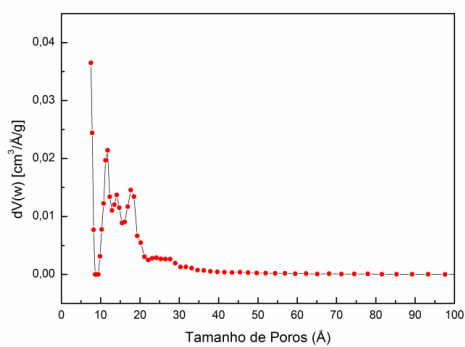
d)



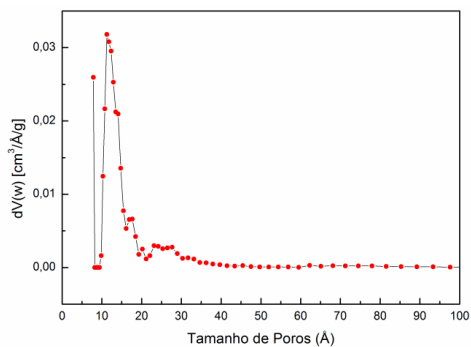
e)



f)

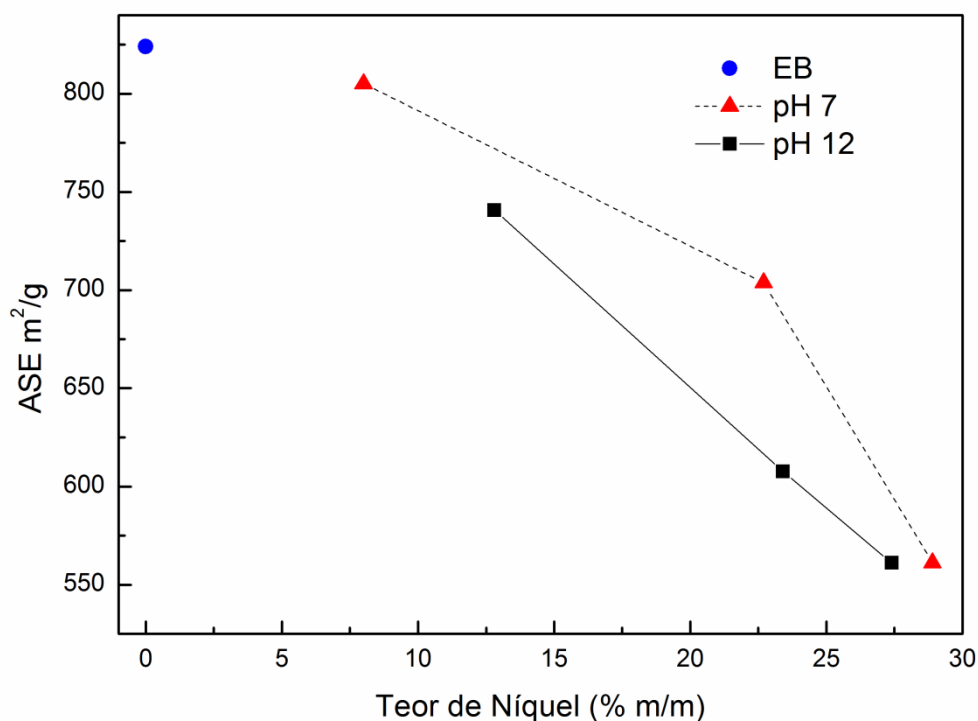


g)



**Figura 13.** Distribuição do volume de poros em relação ao tamanho de poros obtida a partir da isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K para as amostras: a) EB, b) EB-8,0%\_pH7, c) EB-12,8%\_pH12, d) EB-22,7%\_pH7, e) EB-23,4%\_pH12, f) EB-28,9%\_pH7 e g) EB-27,4%\_pH12.

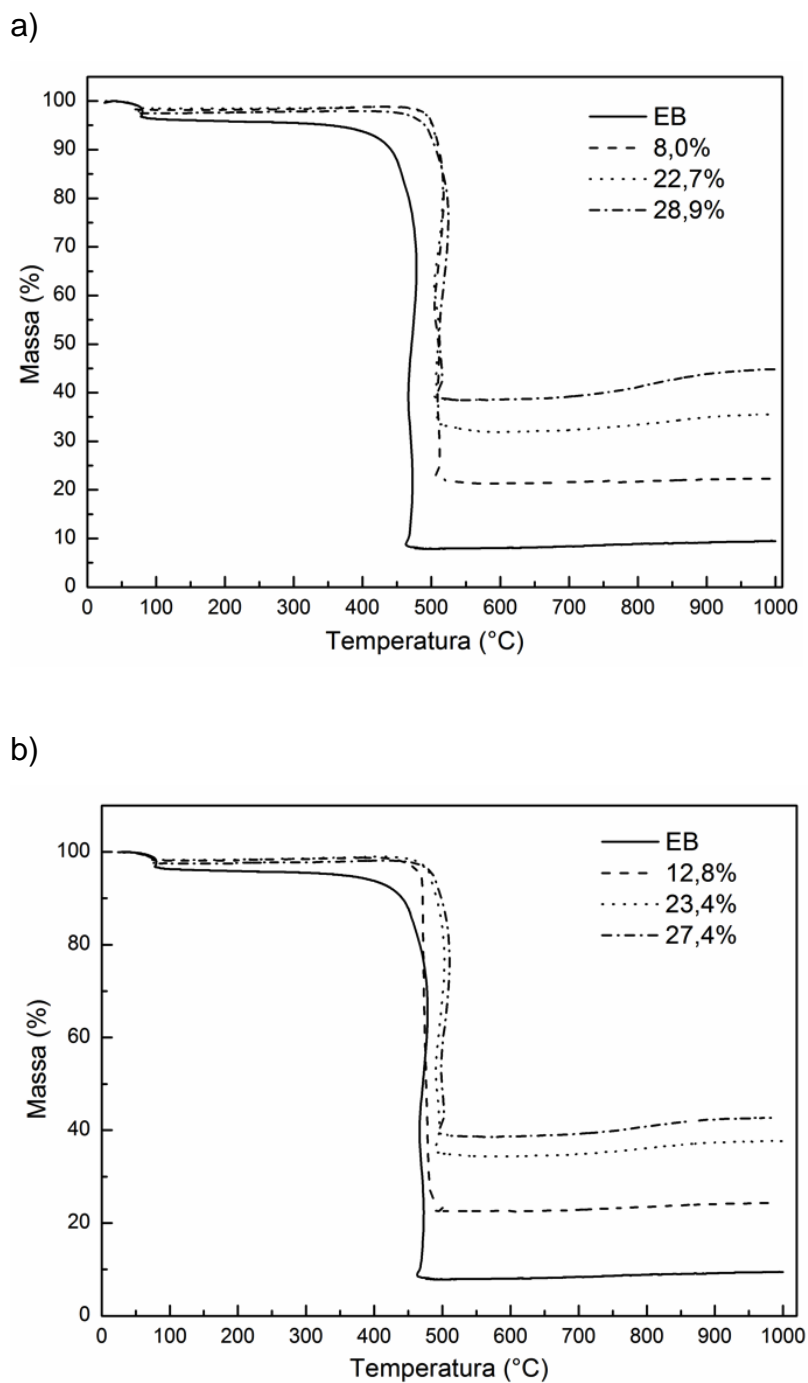
A Figura 14 apresenta valores da área superficial específica (ASE) em função do teor de níquel obtidas para o precursor e para as outras amostras de carvão ativado impregnado com os diferentes teores de níquel em pH 7 e 12. O precursor, EB, apresentou uma ASE de aproximadamente 825 m<sup>2</sup>/g o que é muito bom se comparado com outros carvões obtidos pela mesma rota sintética, onde a literatura destaca que o valor de ASE para carvões ativados fisicamente variam na faixa 200-1300 m<sup>2</sup>/g podendo alcançar até 1500 m<sup>2</sup>/g em alguns casos especiais através de controles rigorosos no processo de ativação como: taxa de aquecimento, temperatura de ativação e fluxo de gás.<sup>31,33,39,41</sup> Além disso, podemos destacar o decréscimo da ASE mediante o aumento do teor de níquel nas amostras, o que sugere que as nanopartículas estão dispersas na superfície do material e por, consequência, obstruindo a estrutura porosa da matriz carbonosa. Ainda, podemos ressaltar que a ASE das amostras preparadas com o pH 12 é inferior a das amostras preparadas em pH 7, o que pode ser associado a maior quantidade níquel presente nas amostras em pH 12 como já foi relatado na Tabela 1.



**Figura 14.** Decréscimo da ASE em relação ao aumento do teor de níquel.

### 4.2.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 15a mostra as curvas termogravimétricas para as três amostras sintetizadas em pH 7 com diferentes teores de níquel e o EB puro, em atmosfera oxidante. É possível observar que as amostras apresentaram um evento de perda de massa até a temperatura de 115 °C, o que é característico da perda de 5 e 3% de água adsorvida na superfície do EB e para as outras três amostras sintetizadas respectivamente. Ainda, as amostras apresentaram um evento de perda de massa de 87, 76, 65 e 59% para o EB puro, EB-8,0%\_pH7, EB-22,7%\_pH7 e EB-28,9%\_pH7 respectivamente em aproximadamente 450 °C que é onde se inicia o processo de oxidação da matriz carbonosa até o seu término em, aproximadamente, 500 °C. Além disso, vale ressaltar um sinergismo entre o teor de níquel nas amostras e a estabilidade térmica dos materiais, sendo que a temperatura de oxidação aumenta de acordo com o aumento da taxa de níquel que também influencia diretamente no aumento da quantidade de cinzas. Tal comportamento também foi observado para as amostras impregnadas em pH 12, Figura 15b, onde o evento de perda de massa entre 450 °C e 500 °C apresentaram valores de 88, 75, 63 e 59% para o EB, EB-12,8%\_pH12, EB-23,4%\_pH12 e EB-27,4%\_pH12 respectivamente.



**Figura 15.** Curvas termogravimétricas em atmosfera de  $O_2$  com fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para as amostras preparadas, sendo: a) EB e as amostras à pH7 b) EB e as amostras à pH12.

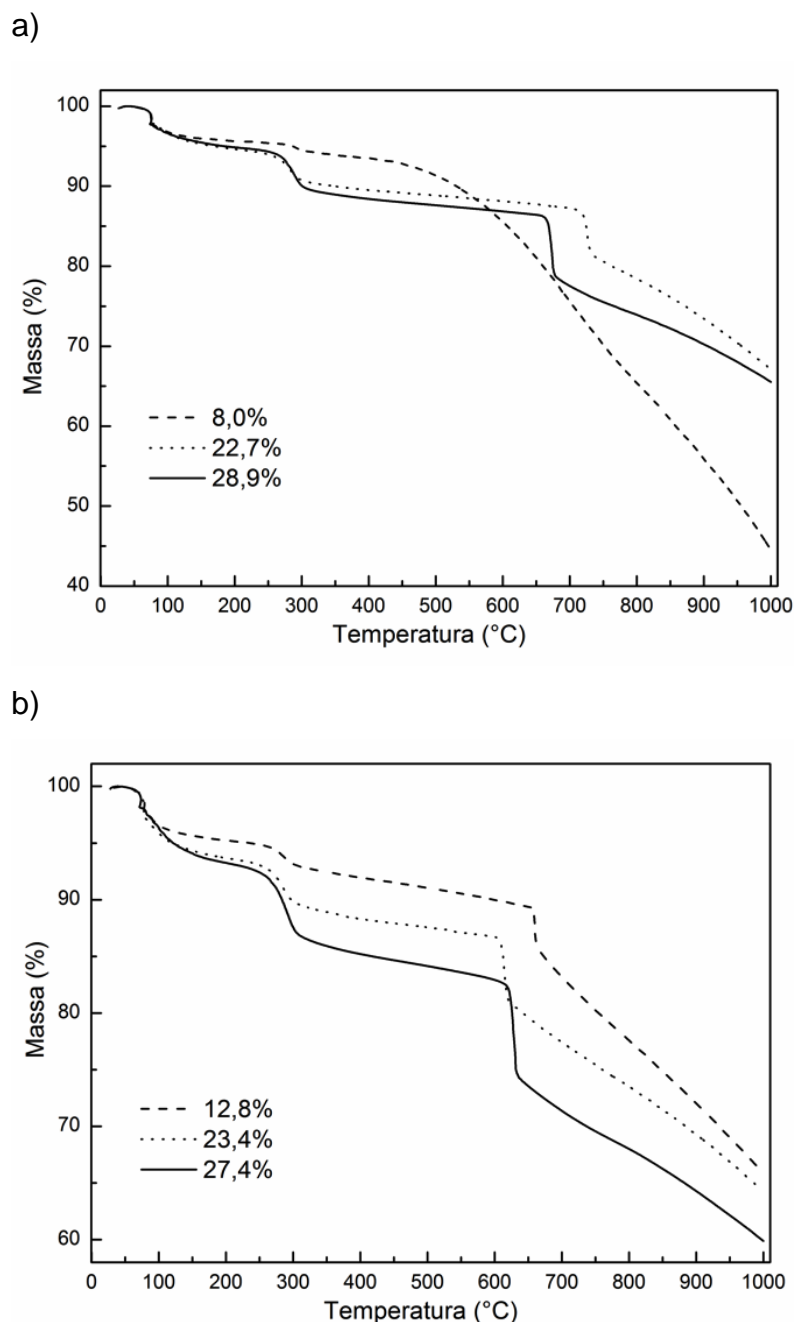
As Figura 16a e b mostram as curvas termogravimétricas para as amostras preparadas em pH 7 e pH 12 com diferentes teores de níquel em atmosfera de Ar. Podemos observar na Figura 16a um evento de perda de 5% de massa próxima à região de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  que é característico de água adsorvida no material, ainda as curvas demonstram um evento de perda de 2, 6 e 7% de massa para o EB-

8,0%\_pH7, EB-22,7%\_pH7 e EB-28,9%\_pH7 respectivamente, próxima à região de 300 °C que pode ser associado à desidratação do hidróxido de níquel a óxido de níquel, conforme relata a literatura.<sup>77</sup> Além disso, pode-se observar que o evento de perda de massa de 7 e 11%, para o EB-22,7%\_pH7 e EB-28,9%\_pH7 respectivamente, ocorre entre 650 e 750 °C onde acontece a redução das partículas de óxido de níquel a níquel metálico pela oxidação da matriz carbonosa. Contudo não foi possível ver com clareza esse evento de perda de massa para a amostra EB-8,0%\_pH7.

Embora os termogramas da Figura 16b apresentem semelhanças com os termogramas da Figura 16a os valores de suas perdas são diferentes, de modo que na região de 100 °C há um evento de perda de massa de aproximadamente 5% para a amostra EB-12,8%\_pH12 e 6% para as amostras EB-23,4%\_pH12 e EB-27,4%\_pH12. Contudo os valores dos eventos de perda de massa na transição de hidróxido de níquel a óxido de níquel próximo à região de 300 °C foram de 4, 6 e 8% para o EB-12,8%\_pH12, EB-23,4%\_pH12 e EB-27,4%\_pH12 respectivamente. Já os valores dos eventos de perda de massa na transição de óxido de níquel a níquel metálico próximo à região de 580 e 690 °C foram de 7, 9 e 12% para o EB-12,8%\_pH12, EB-23,4%\_pH12 e EB-27,4%\_pH12 respectivamente.

Ainda, podemos observar um decréscimo na temperatura de redução do óxido de níquel a níquel metálico com o aumento do teor de níquel na amostra, o que sugere que uma maior concentração de nanopartículas de níquel na superfície do carvão podem formar aglomerados que contribuem para a estabilização do material nano particulado, e assim tem se um decréscimo na energia térmica necessária para promover a sua redução de óxido de níquel para níquel metálico.

Por fim, esta análise foi de grande importância, pois permitiu estabelecer a temperatura de 800 °C onde ocorre majoritariamente a formação das partículas de níquel metálico, possibilitando assim a produção de maior quantidade do material final através do tratamento térmico no forno tubular.

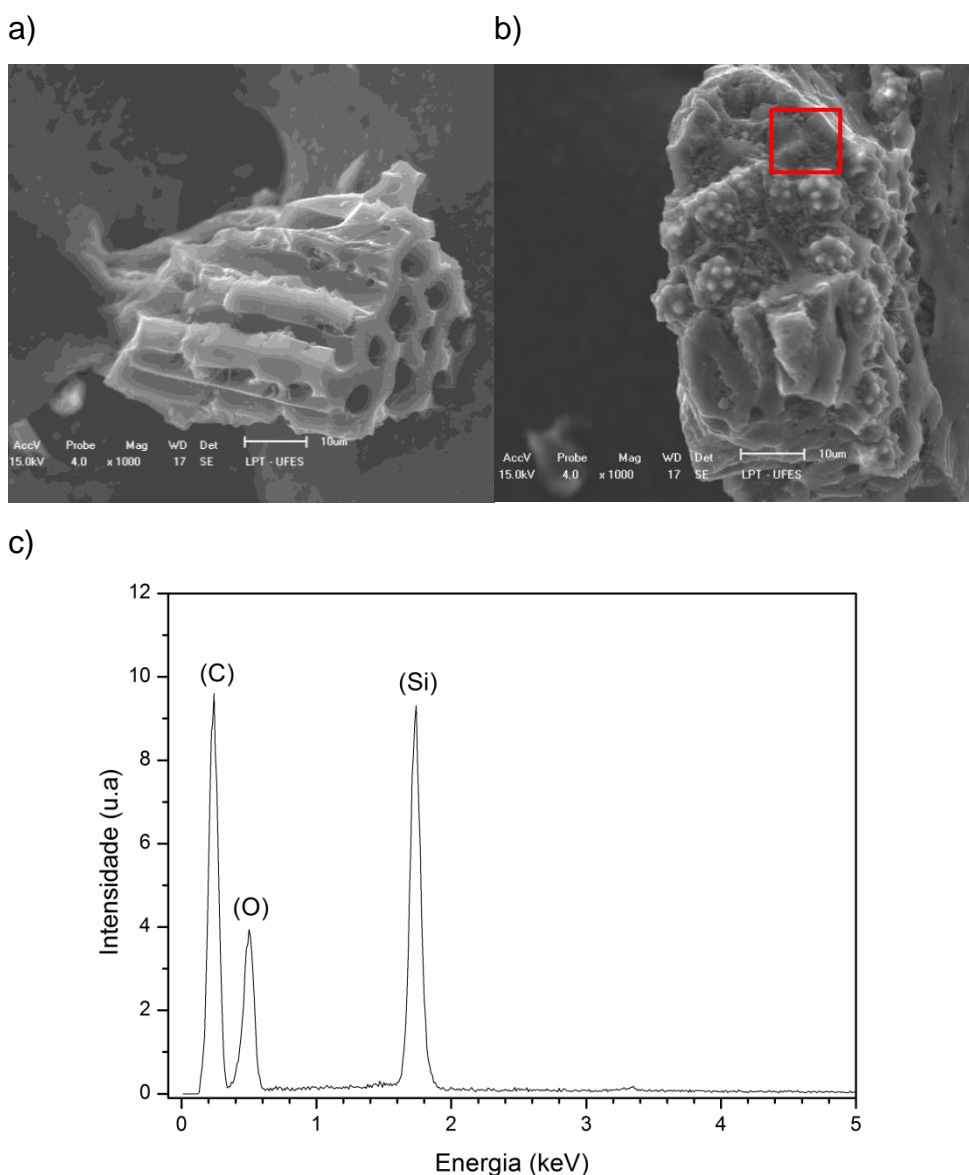


**Figura 16.** Curvas termogravimétricas em atmosfera de Ar com fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para as amostras preparadas, sendo: a) EB e as amostras à pH7 b) EB e as amostras à pH12.

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV registradas para o EB puro é mostrada na Figura 17a, e é possível observar que o carvão apresenta uma superfície irregular com a presença de algumas cavidades. Já a Figura 17b apresenta um aglomerado de varias

estruturas esféricas, onde foi realizada uma análise de EDS, Figura 17c, cuja área analisada foi escolhida aleatoriamente e está destacada em vermelho na imagem de MEV (Figura 17b). Deste modo, através da energia dos fótons proveniente de cada elemento da amostra foi possível correlacionar às energias com as linhas espectrais que identificaram cada elemento na região em que foi realizada a análise. Assim aqueles aglomerados de estruturas esféricas foram identificados sendo átomos de carbono, oxigênio e majoritariamente de átomos de silício uma vez que a sua respectiva raia espectral apresenta uma alta intensidade, onde o silício é um constituinte natural do coco de babaçu.<sup>21</sup>

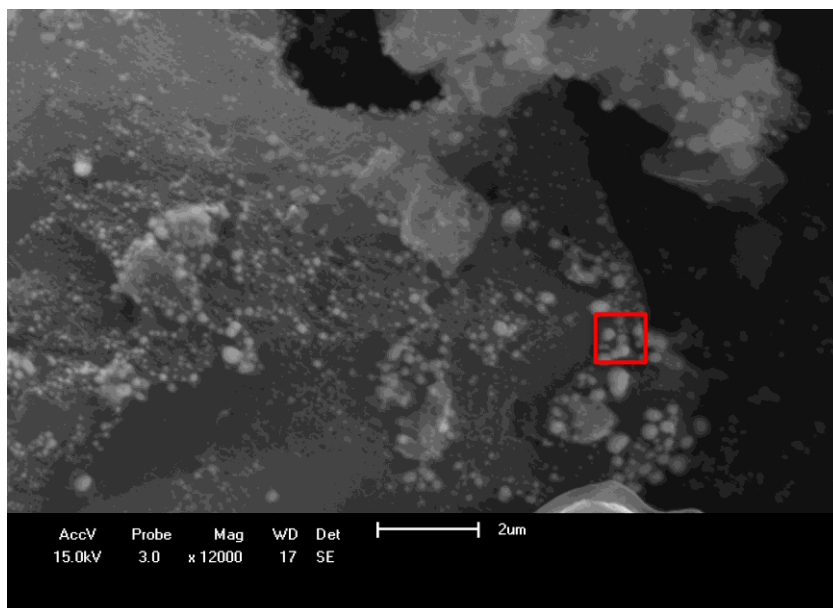


**Figura 17.** Imagens de MEV para o a) e b) EB puro, sendo que c) corresponde ao espectro EDS para a área destacada pelo quadrado na Figura 17b.

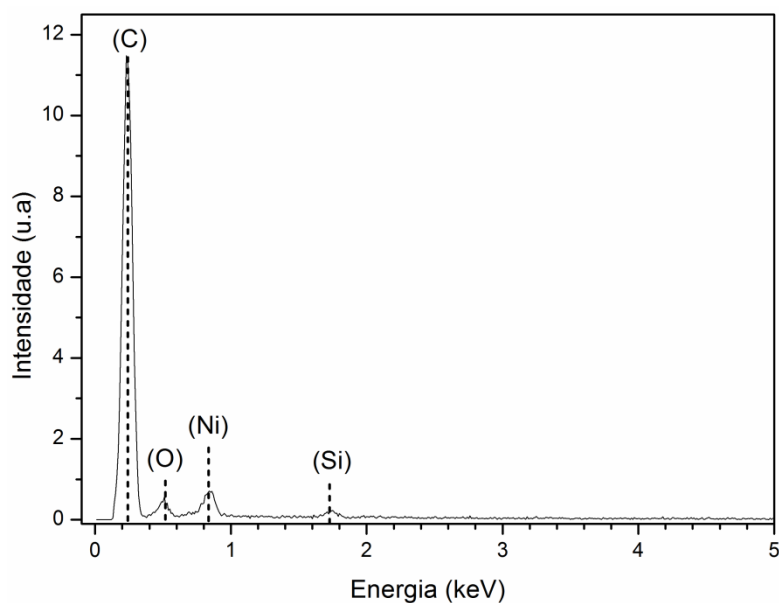
As amostras contendo as nanopartículas de níquel também foram analisadas por MEV e EDS para observar de que maneira as partículas estão suportadas na superfície do carvão.

A Figura 18a apresenta a imagem de MEV registrada para a amostra EB-8,0%\_pH7, onde é possível observar que sobre a superfície do carvão encontra-se as partículas de níquel metálico na forma de vários pontos brancos esféricos que estão espalhados de forma homogênea pela matriz carbonosa. A veracidade destes pontos brancos esféricos foi confirmada pela análise de EDS na região demarcada pelo quadrado, Figura 18a, e o resultado é apresentado na Figura 18b, onde é possível notar além dos sinais de carbono, oxigênio e silício, um pico de baixa intensidade correspondente aos átomos de níquel presente na superfície do carvão.

a)



b)

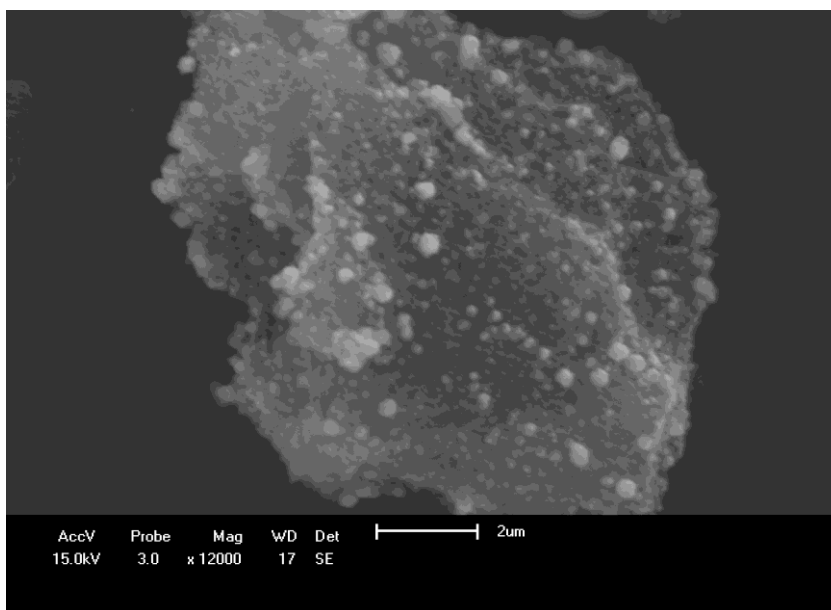


**Figura 18.** Imagem de MEV para a amostra a) EB-8,0%\_pH7 e b) corresponde ao espectro EDS para a área destacada pelo quadrado na Figura 18a.

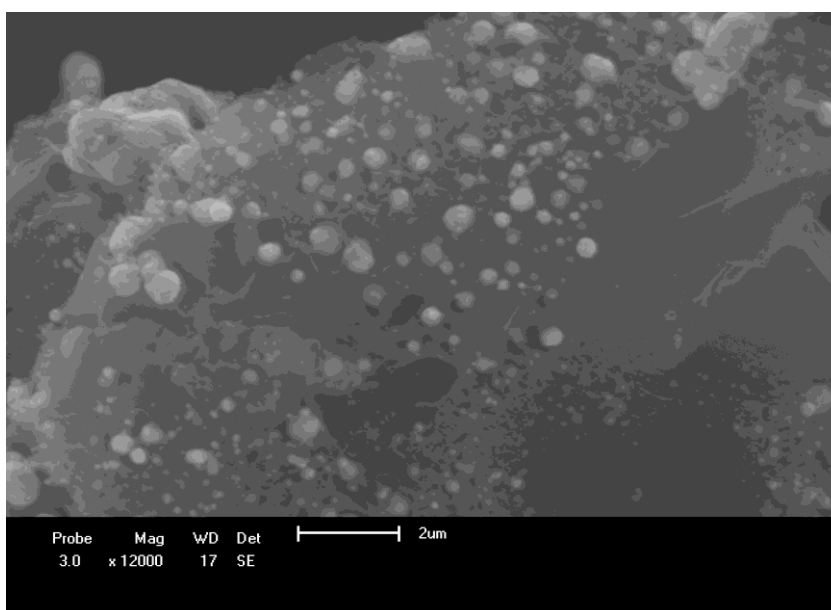
A Figura 19a e b apresentam as imagens registradas para as amostras EB-22,7%\_pH7 e EB-28,9%\_pH7, respectivamente. Ambas as figuras apresentam os pontos brancos esféricos que são características das nanopartículas de níquel metálico confirmado pela análise de EDS na Figura 18b. Além disso, podemos observar nas Figuras 18a e 19 que o aumento do teor de níquel de uma amostra

para outra gerou um acréscimo no tamanho das partículas de níquel metálico na superfície da matriz carbonosa. Este fato está de acordo com o reportado na literatura, uma vez que o aumento da concentração de níquel durante o processo de síntese proporciona uma maior nucleação dos átomos, gerando assim partículas cada vez maiores como pode ser observados nas imagens.

a)



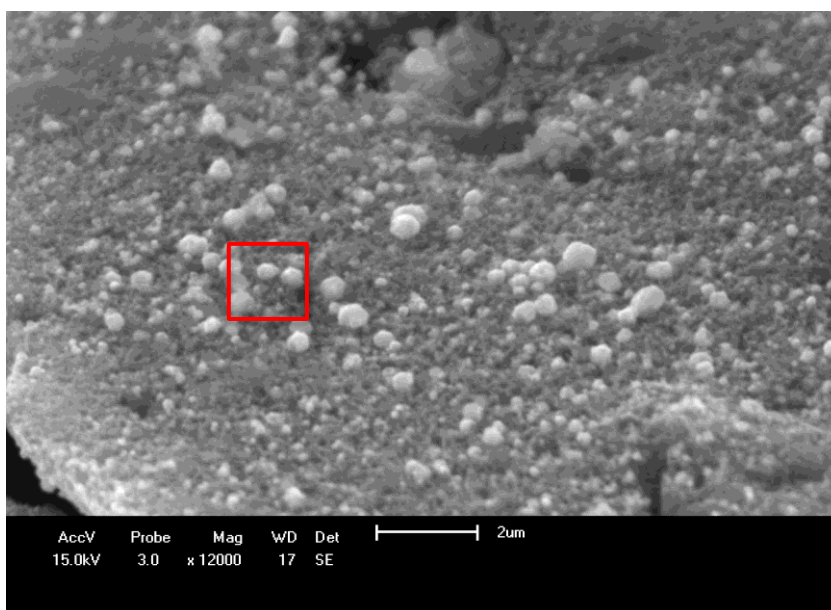
b)



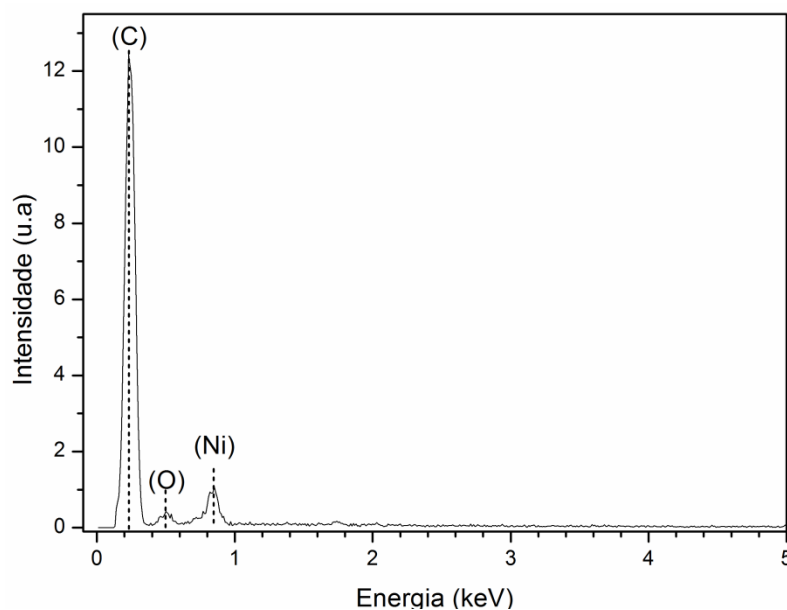
**Figura 19.** Imagens de MEV para as amostras a) EB-22,7%\_pH7, b) EB-28,9%\_pH7.

A Figura 20a apresenta a imagem de MEV registrada para a amostra EB-12,8%\_pH12. Já a Figura 20b exibe a análise de EDS, sendo que a região onde foi realizada a análise está demarcada pelo quadrado na Figura 20a. Na Figura 20 podemos observar que as nanopartículas de níquel metálico se encontram dispersas de forma homogênea sobre a superfície do carvão, e apresentam uma forma esférica similar as partículas observados no lote de amostras a pH7.

a)



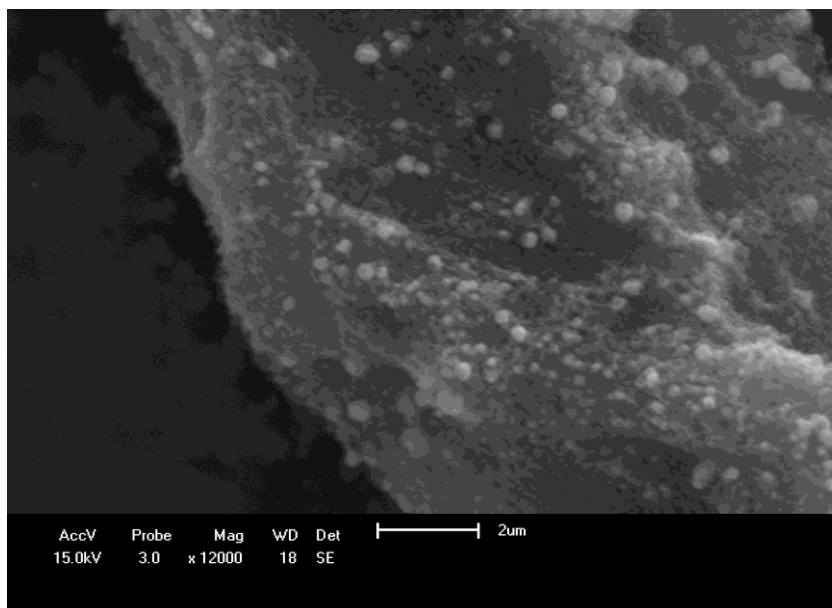
b)



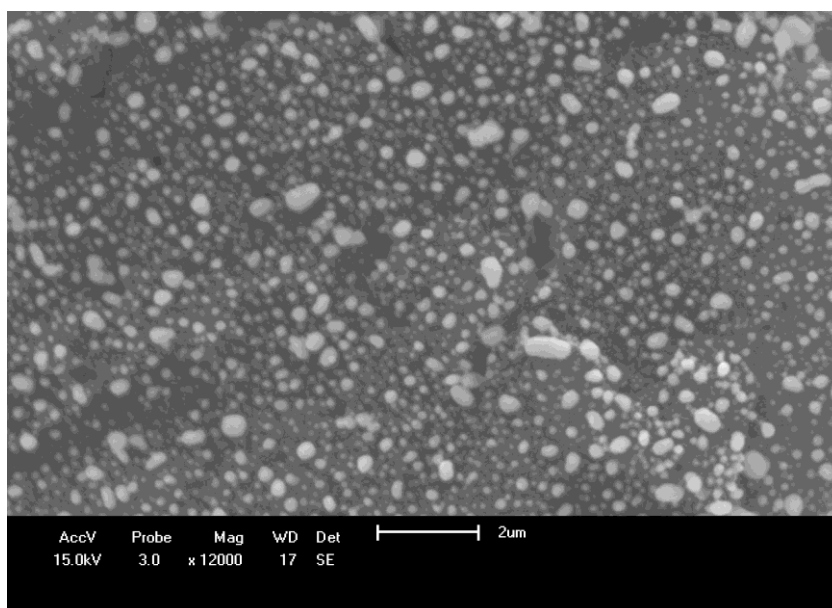
**Figura 20.** Imagem de MEV para a amostra a) EB-12,8%\_pH12 e b) corresponde ao espectro EDS para a área destacada pelo quadrado na Figura 20a.

A Figura 21a e b apresentam as imagens registradas para as amostras EB-23,4%\_pH12 e EB-27,4%\_pH12, respectivamente. Podemos observar que ambas as figuras apresentam os pontos brancos esféricos que são características das nanopartículas de níquel metálico, contudo a imagem respectiva a amostra EB-27,4%\_pH12 apresenta uma maior quantidade de nanopartículas de níquel metálico dispersas homoganeamente na superfície da matriz carbonosa se comparada com as amostras EB-12,8%\_pH12 e EB-23,4%\_pH12. Esta maior quantidade de partículas na superfície do carvão é devido ao aumento do teor de níquel que também ocasionou um aumento no tamanho das partículas de níquel metálico na superfície do carvão, tal como observado para os materiais sintetizados em pH7.

a)



b)



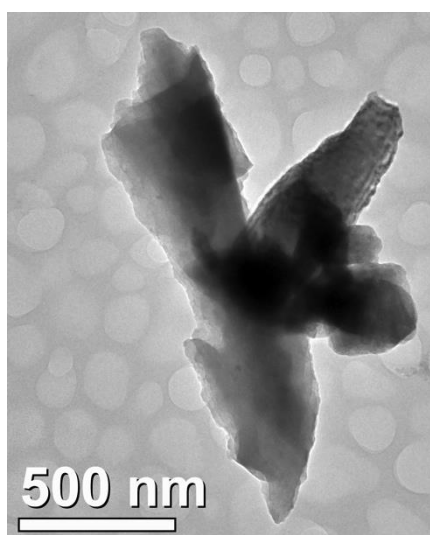
**Figura 21.** Imagens de MEV para as amostras a) EB-23,4%\_pH12 e b) EB-27,4%\_pH12.

Aparentemente as imagens MEV mostram que não há uma grande disparidade entre as nanopartículas de níquel metálica sintetizadas em pH 7 e 12, pois em ambos os lotes as partículas apresentaram uma morfologia esférica homogeneamente dispersa na matriz carbonosa.

#### 4.2.5 Microscopia eletrônica de Transmissão

A microscopia de transmissão se baseia em um feixe de elétrons que atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material.<sup>78</sup> Deste modo é possível obter imagens onde o contraste se diferencia pelo tipo de material.

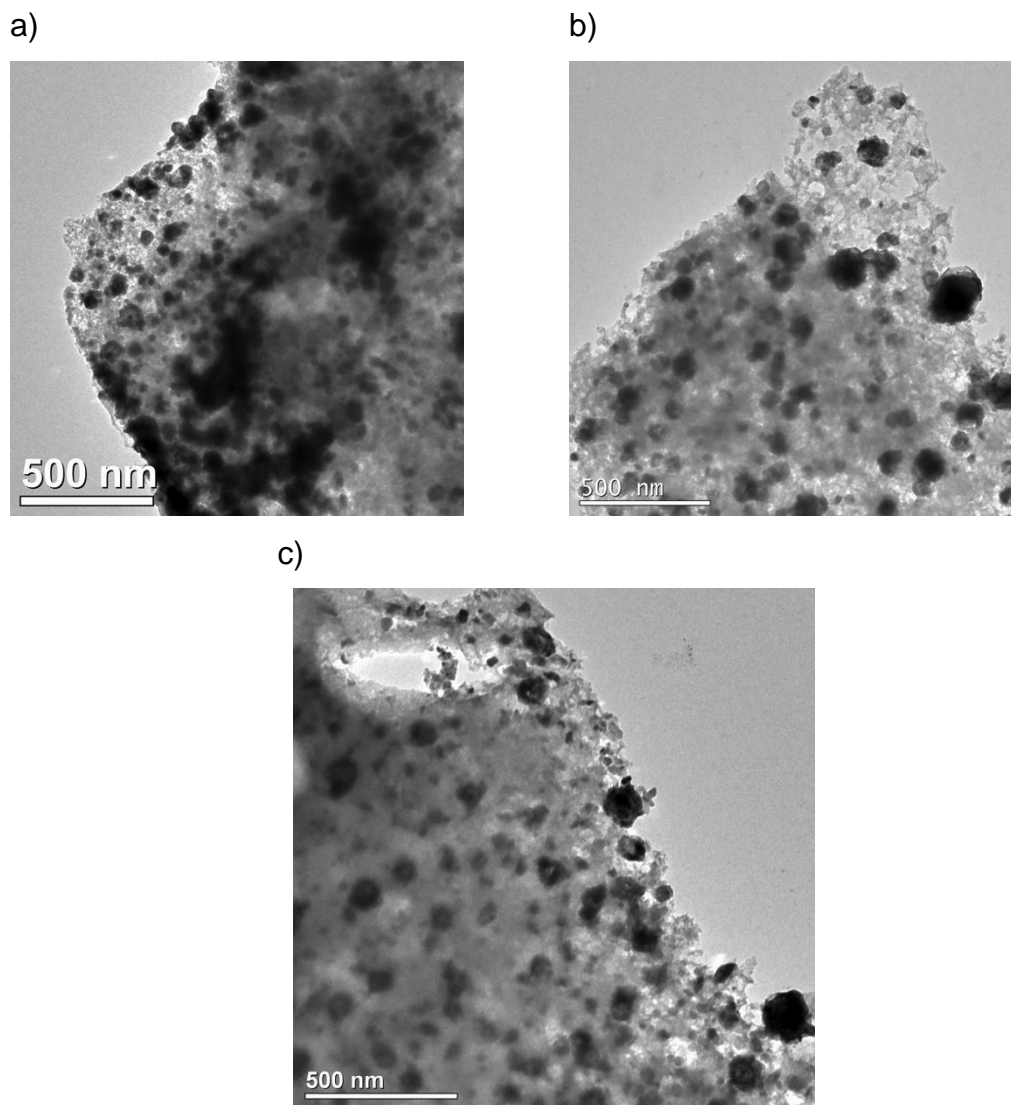
A Figura 22 mostra uma imagem típica de microscopia de transmissão registrada para a amostra EB, onde pode se observar alguns pedaços do carvão ativado sobrepostos, sendo que as bordas são mais claras devido à fina espessura do pedaço de carvão. As partes mais escuras da imagem indicam pedaços que são mais espessos ou locais de sobreposição dos pedaços de carvão.



**Figura 22.** Imagem de TEM registrada para a amostra EB.

A Figura 23 mostra as imagens das amostras sintetizadas com vários teores de níquel em pH 7, onde podemos observar que em todas as imagens as partículas de níquel metálico, pontos escuros, apresentam um tamanho aproximado de 100 nm. Além disso, as partículas apresentam uma morfologia esférica e estão com uma boa dispersão sobre a superfície da matriz carbonosa. Contudo, também é possível observar que há partículas com tamanho inferior a 100 nm sugerindo que o carvão ativado atuou como um revestimento protetor para as partículas que conseguiram adentrar em seu interior, ou seja, as paredes do carvão impediram o coalescimento das partículas no momento de formação do hidróxido de níquel, além de não ter

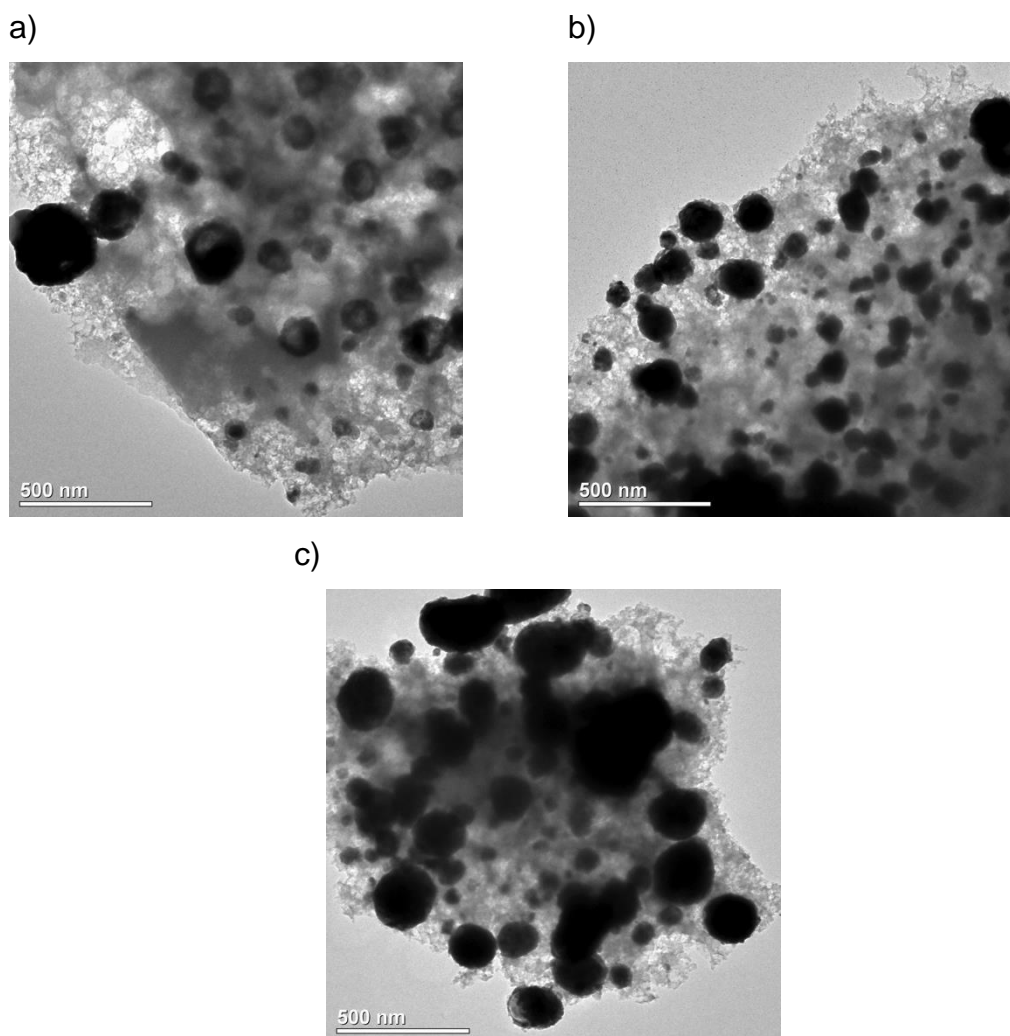
permitido que estas partículas formassem agregados no momento do tratamento térmico.



**Figura 23.** Imagens de TEM para as amostras preparadas em pH 7. a) EB-8,0%\_pH7, b) EB-22,7%\_pH7 e c) EB-28,9%\_pH7.

A Figura 24 mostra as imagens das amostras sintetizadas com vários teores de níquel em pH 12, onde estas imagens apresentam um comportamento semelhante ao observado nas imagens das amostras sintetizadas com vários teores de níquel em pH 7. Contudo, a amostra EB-27,4%\_pH12 apresenta partículas de níquel maiores em relação a todas as outras amostras já apresentadas. Além disso, podemos observar que as imagens obtidas pelo MET vieram a complementar as informações microscópicas obtidas pelo MEV a respeito da morfologia e das disposições das partículas metálicas na superfície do carvão.

No MEV foi possível observar somente as nanopartículas de níquel metálico presente na superfície do carvão, e que estas nanopartículas possuíam uma forma esférica e uma boa homogeneidade. Já as imagens de MET mostraram que as nanopartículas de níquel metálico presente na superfície do carvão observada pelo MEV não se tratam realmente de nanopartículas, mas sim de partículas de níquel metálico, pois a literatura classifica as nanopartículas como partículas com tamanho na ordem de 100 nm.<sup>72</sup> Contudo, as análises de MET vieram a comprovar que realmente há partículas de níquel metálico em escala nanométrica, porém estas estão localizadas dentro das cavidades da matriz carbonosa.



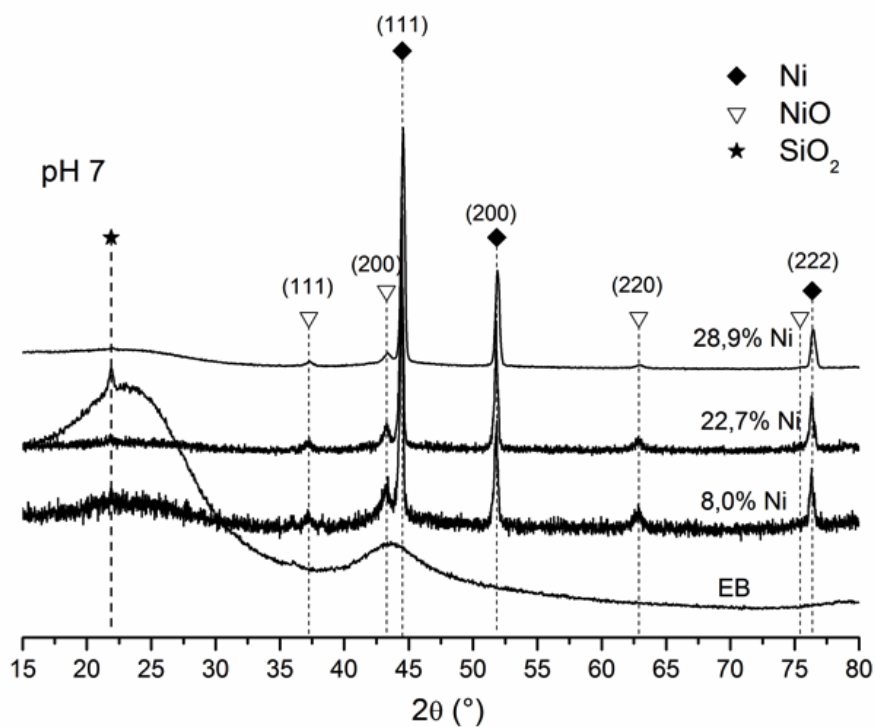
**Figura 24.** Imagens de TEM para as amostras preparadas em pH 12. a) EB-12,8%\_pH12, b) EB-23,4%\_pH12 e c) EB-27,4%\_pH12.

#### 4.2.6 Difração de raios-X

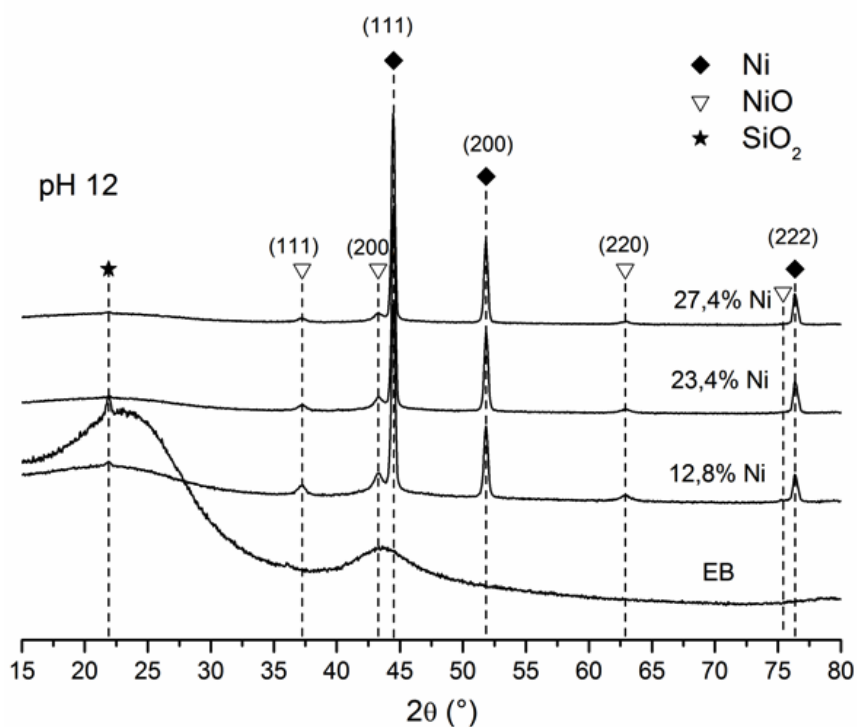
A Figuras 25a e b apresentam os difratogramas de raios-X registrados em temperatura ambiente para o EB puro e os carvões impregnados com as nanopartículas de níquel, em diferentes teores, no pH 7 e no pH 12, respectivamente. O difratograma obtido para EB apresentou um máximo alargado localizado na região de 23°, característico da reflexão (002) da estrutura turbostrática de materiais carbonosos,<sup>63,68</sup> onde esta reflexão também é observada nos outros difratogramas.

Além disso, os difratogramas da Figura 25 apresenta os picos de difração das amostras contendo as partículas de Ni sintetizadas em pH 7 e em pH 12, onde podemos destacar a formação da fase de níquel metálico devido à redução dos íons níquel pelo carvão [ $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{EB} \rightarrow 2\text{Ni} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ] quando este foi submetido ao tratamento térmico em atmosfera inerte. A fase metálica pode ser comprovada pela presença de dois intensos picos de difração na região de 44,5° e 51,9° e um de menor intensidade em 76,5° (*PDF 040850*). Segundo a literatura, estes sinais são característicos das reflexões (111), (200) e (222), respectivamente, em um sistema cúbico de face centrada.<sup>79</sup> Além disso, podemos destacar que ainda há fase de óxido de níquel no material, visto que há picos de difração de baixa intensidade em 37,3°, 43,3° e 62,9° (*PDF 471049*), sendo estes sinais característicos das reflexões (111), (200) e (220), respectivamente.<sup>79</sup>

a)

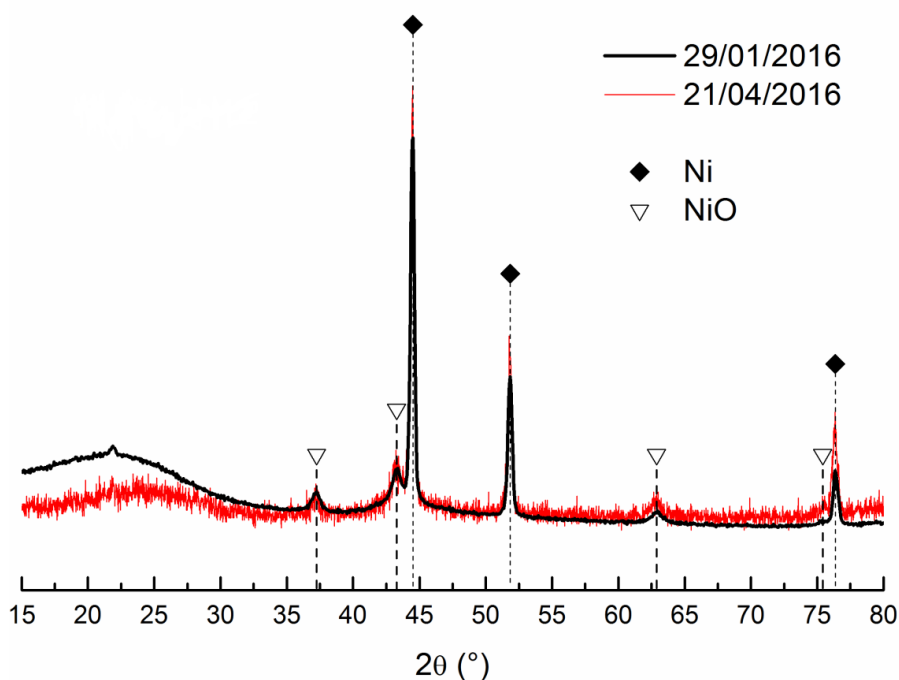


b)



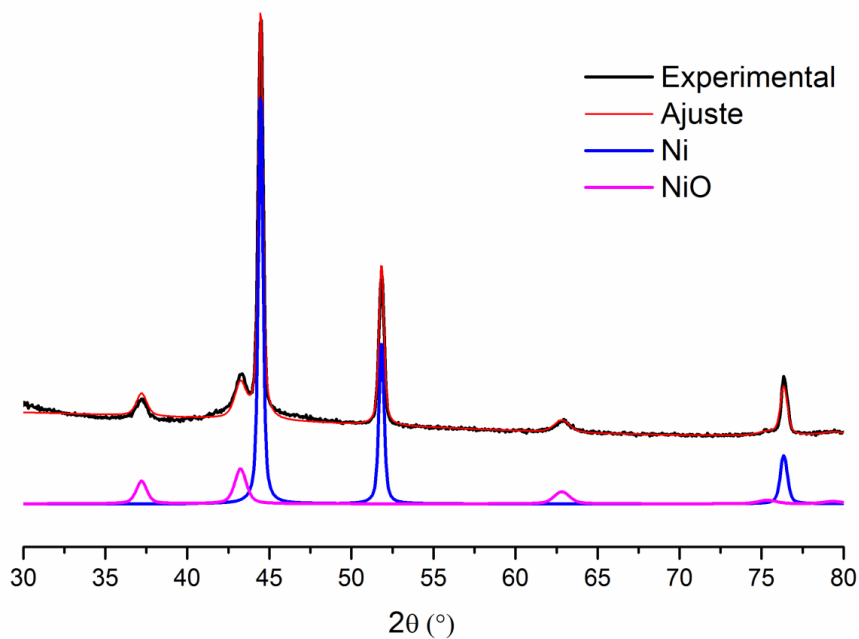
**Figura 25.** Difractogramas de raios X das amostras preparadas em a) pH 7 e b) pH 12. O EB puro também foi analisado para atuar como padrão.

Posteriormente foi realizada uma análise de difração de raios-X para uma amostra aleatória com o objetivo de avaliar a estabilidade das nanopartículas de níquel metálico formadas. A Figura 26 apresenta o difratograma obtido para a amostra como preparada 12,8 % de níquel em pH 12, onde é possível observar que mesmo após três meses a partir do registro do difratograma do dia 29/01/2016 a intensidade do sinal correspondente as fases de Ni e NiO não mudaram, o que sugere que as nanopartículas e as partículas maiores de níquel metálico estão estáveis na matriz carbonosa.



**Figura 26.** Comparação da estabilidade das fases de Ni e NiO para a amostra como preparada 12,8 % de níquel em pH 12.

A Figura 27 exibe o difratograma obtido para a amostra EB-12,8%\_pH12, onde foram utilizados os arquivos *cifs*<sup>80,81</sup> referentes as fases teóricas do Ni e do NiO e o *software* MAUDE para se obter o melhor ajuste a curva experimental, tal como é observado na Figura 27. Além disso, também foram feitos os ajustes para as demais amostras, porém somente os dados obtidos serão mostrados.



**Figura 27.** Ajuste DRX realizado para a amostra como preparada 12,8 % de níquel em pH 12.

Foram realizados ajustes nos difratogramas de todas as amostras através do *software* MAUDE para o cálculo da quantidade das fases cristalinas e do tamanho médio de cristalitos ( $t$ ) de Ni e NiO para todas as amostras sintetizadas e os dados encontrados estão apresentados na Tabela 2. Avaliando estes dados, observa-se uma tendência no aumento do tamanho dos cristalitos de Ni e NiO de acordo com o aumento do teor de níquel para as sínteses realizadas nos dois valores de pH. Observa-se, ainda, outros fatores comuns às sínteses realizadas nos dois valores de pH, que foram: (i) aumento do teor da fase cristalina de Ni e diminuição do teor da fase cristalina NiO da menor porcentagem de Ni para a porcentagem intermediário de Ni e (ii) comportamento semelhante de teores de fases cristalinas de Ni e NiO entre a menor e a maior porcentagem de Ni. Por fim, pode-se observar que as amostras preparadas em pH 7 apresentam uma maior cristalinidade devido a menor quantidade de níquel na amostra.

**Tabela 2.** Valores do parâmetro  $t$  (Tamanho médios das partículas) estimado a partir das análises de DRX para o Ni e NiO.

<b>Amostra</b>	<b>Teor de Ni total (%m/m)</b>	<b>Fase</b>	<b>Teor da fase Cristalina (%)</b>	<b><math>t</math> (nm) (<math>\pm 1</math>nm)</b>
pH7	8,0	Ni	80,4	81
		NiO	19,6	12
	22,7	Ni	92,7	96
		NiO	7,3	18
	28,9	Ni	81,7	104
		NiO	18,3	21
pH12	12,8	Ni	69,7	66
		NiO	30,3	12
	23,4	Ni	78,0	69
		NiO	22,0	14
	27,4	Ni	89,6	116
		NiO	10,4	18

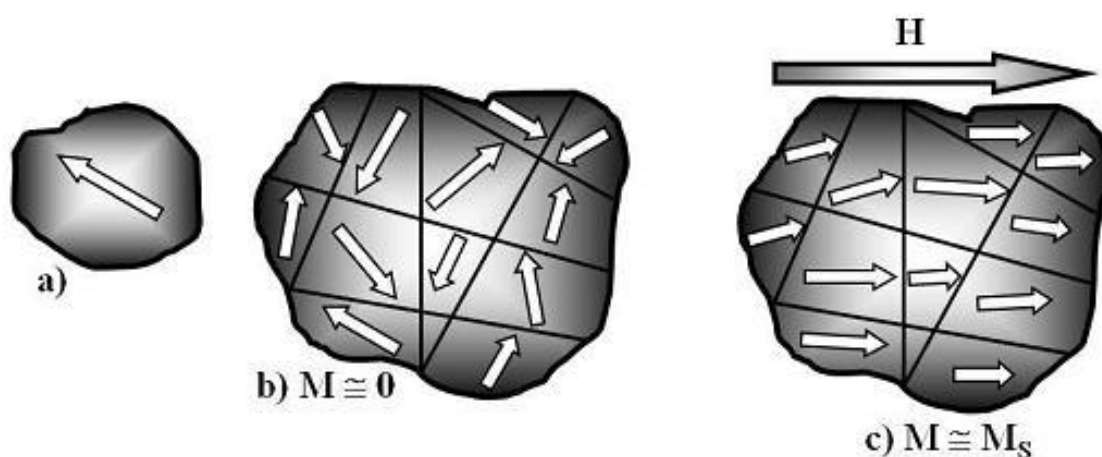
#### 4.2.7 Propriedades Magnéticas

Inicialmente para um melhor entendimento da curva de magnetização é necessário entendermos o que são as propriedades magnéticas. Assim, as propriedades magnéticas da matéria podem ser descritas essencialmente como a soma dos momentos angulares totais dos elétrons presentes nos átomos, podendo possuir contribuições orbitais e/ou de *spin*. Ainda, 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.<sup>82</sup>

Os materiais apresentam comportamentos magnéticos diferentes devido as diferenças nas características químicas e físicas como: composição química, tamanho de partícula, morfologia das partículas, parâmetros intrínsecos dos materiais (anisotropia), dentre outros. Muitos desses parâmetros são relativamente

fáceis de serem determinados em sistemas *bulk*, o que nem sempre é verdade para sistemas compostos por nanopartículas.<sup>83</sup>

Geralmente a dimensão das partículas é um fator de grande importância nas suas características magnéticas,<sup>53</sup> de modo que existem diferentes mecanismos para reversão da direção da magnetização ( $M$ ) sob efeito de um campo magnético externo ( $H$ ). Além disso, as partículas que possuem um tamanho na faixa de 10 - 100 nm podem apresentar monodomínios magnéticos que são característicos de um sistema superparamagnético como mostrado na Figura 28a. Contudo, acima de 100nm as partículas magnéticas geralmente apresentam multidomínios magnéticos que são separados por paredes, onde estas paredes podem apresentar uma orientação aleatória dos domínios magnéticos Figura 28b. Ainda, 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 ( $M_s$ ) Figura 28c.



**Figura 28.** Representação esquemática de um material ferromagnético com domínios magnéticos. a) monodomínio magnético, b) multidomínios magnéticos na ausência de um campo magnético externo, c) multidomínios magnéticos na presença de um campo magnético externo  $H$ .<sup>53</sup>

A Figura 29 apresenta as curvas de magnetização para as amostras como preparadas em pH 12, onde podemos observar que o ciclo de histerese apresenta baixos valores de força coerciva ( $H_c$ ) e sua magnetização de saturação ( $M_s$ ) indica que o material apresenta características ferromagnéticas uma vez em que as  $M_s$  alcançaram um patamar bem definido. Ainda, os valores nominais da força coerciva ( $H_c$ ), da magnetização de saturação ( $M_s$ ) e do teor de níquel ferromagnético que contribuiu para o sinal da magnetização são apresentados na Tabela 3.

Na Tabela 3 podemos observar que a magnetização de saturação obtida para as análises como preparadas a pH 12 correspondem a uma percentagem de níquel total presente na amostra, o que corrobora com os resultados obtidos através dos ajustes dos DRX, onde além do níquel metálico também há a presença de óxido de níquel que não contribui expressivamente para a magnetização.

Além disso, pode-se observar também que ao se aumentar a quantidade de níquel metálico (ferromagnético) a força coerciva tende a diminuir. Este aspecto está de acordo com o reportado na literatura, pois em partículas grandes como observadas nas imagens de TEM registradas para as amostras preparadas em pH12, há preferencialmente a formação de multidomínios magnéticos e a força coerciva é baixa, contudo quando as partículas têm tamanhos reduzidos abaixo de um diâmetro crítico  $D_c$ , igual a 55 nm para o níquel, tem-se preferencialmente a formação de monodomínios magnéticos e a força coerciva aumenta, pois as mudanças na magnetização não podem mais ocorrer pela mudança nos domínios magnéticos e sim pela rotação dos spins.<sup>83,84</sup>

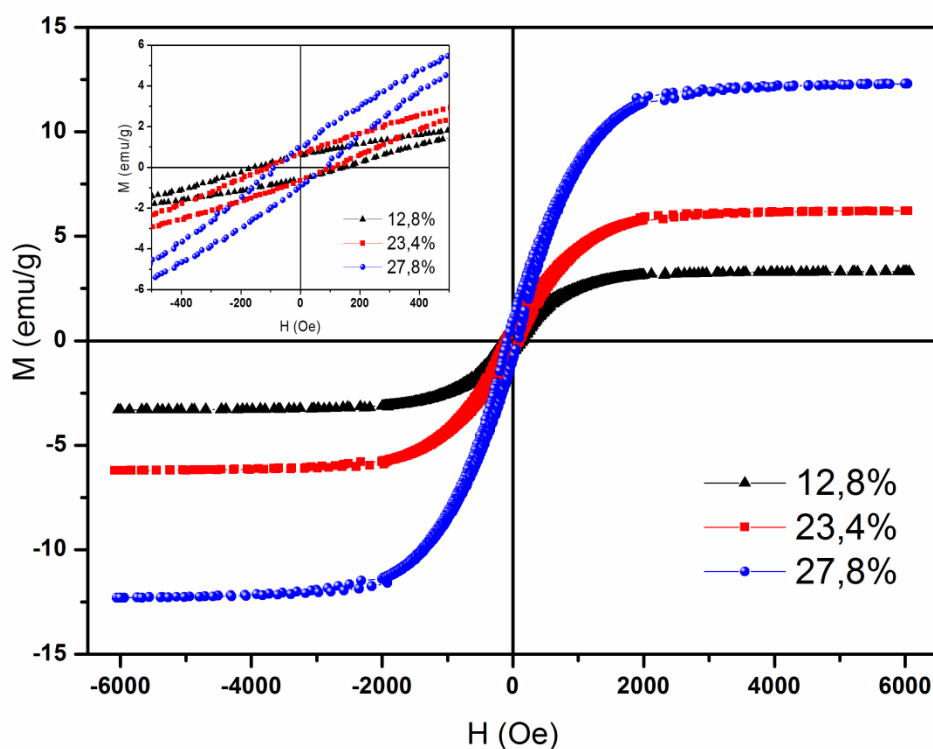


Figura 29. Curva de magnetização para as amostras como preparadas em pH 12.

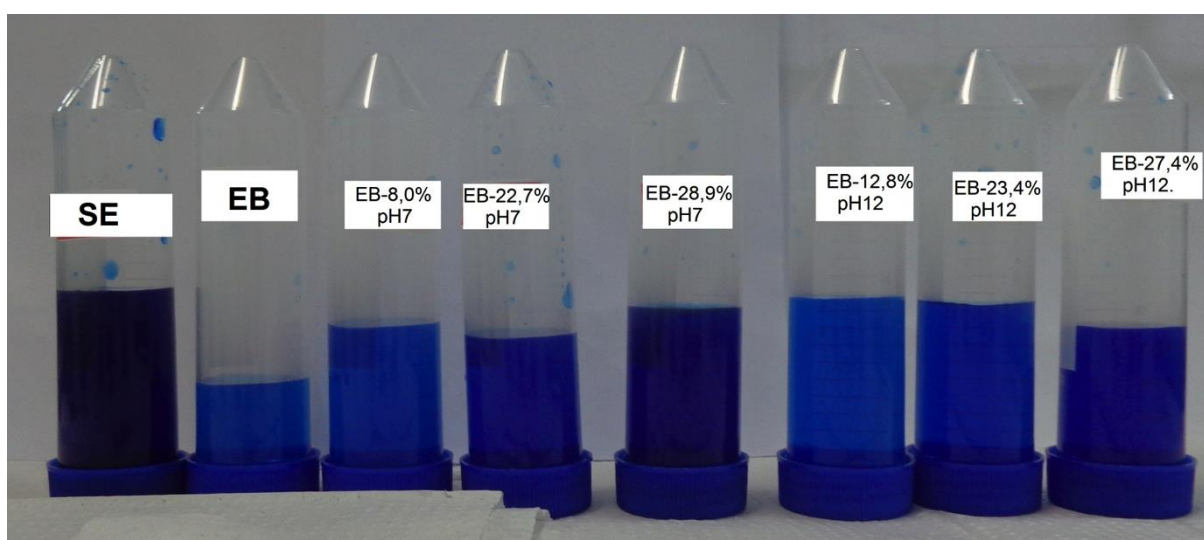
**Tabela 3.** Teor de Ni total estimado por FAAS, teor de Ni ferromagnético estimado pelo ajuste do DRX, magnetização de saturação ( $M_s$ ) e força de campo coercivo ( $H_c$ ).

Teor de Ni total (%m/m)	Teor de Ni ferromagnético (%m/m)	$M_s$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
12,8	8,9	3,3	150,0
23,4	18,3	6,2	113,1
27,8	24,6	12,3	84,4

#### 4.2.8 Adsorção em Fase Líquida

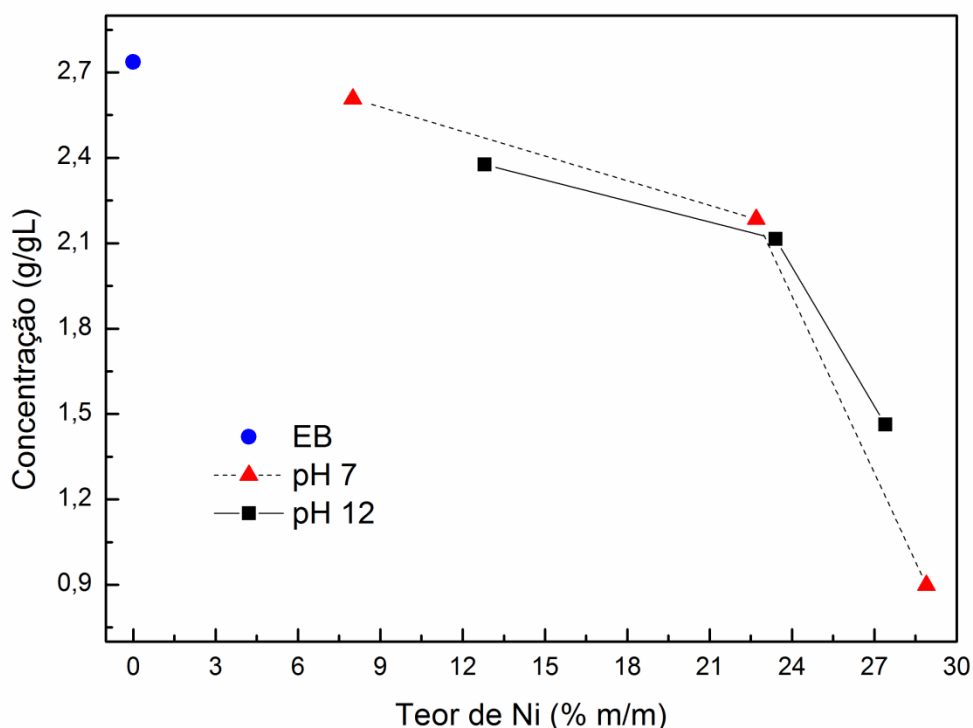
Os testes de adsorção em fase líquida foram realizados com o corante azul de metileno e suas características físicas e químicas foram descritas no final da Seção 1.3.2, assim como a sua utilização na indústria.

A Figura 30 apresenta fotografias registradas da solução estoque (SE) de azul de metileno e após 30 min de adsorção na presença do EB puro e de cada uma das amostras sintetizadas. É possível observar visualmente uma mudança radical na coloração das soluções contendo adsorvente e da SE (livre de adsorvente), indicando que no tempo avaliado houve adsorção do corante por todas as amostras testadas.



**Figura 30.** Imagens das misturas de solução de azul de metileno com diferentes teores de níquel utilizados nos testes de adsorção, após a remoção do carvão. O frasco indicado como SE corresponde à solução estoque (sem adsorvente).

Para avaliar a eficiência de adsorção do corante pelas amostras sintetizadas e pelo EB puro, as soluções obtidas após o ensaio foram analisadas por espectroscopia uv-vis, avaliando a absorção do azul de metileno em 665 nm.<sup>12,85</sup>. Os resultados dessas análises são apresentados na Figura 31 para os dois conjuntos de amostras utilizados nesses ensaios..



**Figura 31.** Curva de adsorção do azul de metileno, onde a ordenada representa a concentração do analito por grama de adsorvente por litro de solução.

A Figura 31 exibe os resultados das análises de espectroscopia UV-Vis para as misturas de solução de azul de metileno com as amostras preparadas em pH7 e em pH12. As partículas de EB puro foram analisadas para atuarem como referência de adsorção. De maneira geral, podemos observar que a inserção das partículas de níquel metálico diminuiu a área superficial específica da matriz carbonosa, conforme foi demonstrado na Figura 14, o que ocasionou em um decréscimo da eficiência de adsorção do microcontaminante. Assim, a amostra EB foi a que demonstrou possuir maior capacidade de adsorção, cerca de  $2,7 \text{ g L}^{-1}$  de adsorvato por  $1,0 \text{ g}$  de adsorvente quando comparada à todas as outras amostras. Embora o carvão EB tenha maior ASE, Figura 14, do que as amostras EB-8,0%\_pH7 e EB-12,8%\_pH12.

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. Além do mais, a amostra EB-28,9%\_pH7 foi a que apresentou a menor remoção do azul de metileno, cerca de  $0,9 \text{ g.L}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ), mas quando comparado com outros materiais (adsorvatos) reportados na literatura, esta amostra demonstra uma boa capacidade na remoção de microcontaminantes.<sup>61,85</sup>

Por fim, o processo de remoção do adsorvente do meio da solução foi muito mais fácil devido à presença das partículas magnéticas, que possibilitaram a remoção através de um ímã em contato com a solução, Figura 11b. Esta propriedade ferromagnética das amostras impregnadas com as nanopartículas de níquel possibilita um novo método de recuperação do adsorvente após o tratamento de efluentes, que geralmente são recuperados por demorados processos de filtração.

## 5. CONCLUSÃO

O objetivo central deste trabalho foi a síntese de nanopartículas metálicas de níquel suportadas em materiais carbonosos porosos derivados do endocarpo de babaçu, com especial ênfase na influência do pH na morfologia dos materiais. Deste modo, conseguimos sintetizar o carvão ativado, via ativação física, oriundo do endocarpo de babaçu e este apresentou uma ASE de  $825 \text{ m}^2/\text{g}$  e uma estrutura porosa bem desenvolvida, sendo majoritariamente composta por microporos. Além disso, as amostras impregnadas com níquel sintetizadas em pH 7 e pH 12 também mostraram uma boa microporosidade e uma elevada estabilidade térmica, que exibiu um sinergismo positivo com o aumento da taxa de níquel.

As análises de MEV realizada no precursor revelou um material com características típicas de um carvão ativado e com inclusões caracterizadas como regiões ricas em óxido de silício. Ainda, todas as amostras mostraram uma morfologia esférica e exibiram uma boa homogeneidade de partículas de níquel metálico na superfície da matriz carbonosa, sendo que as partículas em escala nanométrica estão localizadas dentro das cavidades do carvão como foi mostrado nas imagens obtidas pelo MET. Além disso as análises microscópicas revelaram que o pH não influencia no tamanho e na morfologia das partículas e que essa mudança no tamanho está mais passível de ocorrer devido ao teor de níquel nas amostras.

Os DRX foram de fundamental importância para a caracterização dos materiais sintetizados, pois permitiu identificar que as partículas apresentam fases de níquel metálico assim como fases de óxido de níquel. Este resultado sugere que o tempo de tratamento térmico deveria ser mais estendido no patamar de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , que foi definido pelas análises termogravimétricas como sendo a melhor temperatura para reduzir o hidróxido de níquel a níquel metálico. Ainda, os ajustes realizados nos difratogramas permitiu obter o tamanho médio dos cristalitos de ambas as fases, sendo que foi possível observar uma correlação entre o aumento do teor de níquel nas amostras e o crescimento do tamanho de cristalitos. Além disso, o ajuste também possibilitou a quantificação total de níquel metálico que é de suma importância para o entendimento das medidas das propriedades magnéticas dos materiais sintetizados.

Das análises de propriedades magnéticas para as amostras preparadas em pH 12, obtivemos através do ciclo de histerese resultados que mostram que as partículas de níquel metálico apresentam comportamento ferromagnético devido ao estável patamar da magnetização de saturação. Ao mesmo tempo, a baixa força de campo coercivo indica que as partículas possuem tamanhos acima de 100 nm o que corrobora com o observado nas imagens de MET.

Os ensaios de adsorção do azul de metileno se mostraram satisfatórios uma vez que os materiais sintetizados conseguiram remover uma quantidade significativa do microcontaminante e embora o carvão puro tenha removido a maior quantidade de azul de metileno da solução aquosa, cerca de  $2,7 \text{ g L}^{-1}$  de adsorvato por 1,0 g de adsorvente, os outros materiais ainda possuem grande potencial adsorvente. Além do mais, o diferencial desses materiais são devidos a presença das partículas metálicas de níquel que possibilita a remoção dos adsorvatos através da separação magnética.

Por fim, os nanocompósitos sintetizados neste trabalho, formados pela combinação de materiais carbonosos porosos e nanopartículas de níquel metálico, geram uma combinação peculiar para processos de tratamento de efluentes. A presença do carvão ativado e a sua alta ASE faz se com que a matéria orgânica seja adsorvida, além de ser possível utilizar o ferromagnetismo do níquel para remover o material do meio de tratamento. Dessa forma, compósitos formados por carvões ativados contendo partículas metálicas apresentam um grande potencial para remoção simultânea de compostos inorgânicos e orgânicos presentes nos efluentes industriais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. United Nations. ONU divulga 1º relatório de acompanhamento dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/onu-divulga-1o-relatorio-de-acompanhamento-dos-objetivos-do-desenvolvimento-sustentavel/>. Published 2016. Acessado em: 23 de outubro de 2016.
2. United Nations. The Sustainable Development Goals Report. Disponível em: [https://nacoesunidas.org/wp-content/uploads/2016/07/The\\_Sustainable\\_Development\\_Goals\\_Report\\_2016.pdf](https://nacoesunidas.org/wp-content/uploads/2016/07/The_Sustainable_Development_Goals_Report_2016.pdf). Published 2016. Acessado em: 23 de outubro de 2016.
3. PLANSAB. Plano Nacional de Saneamento Básico. Disponível em: [http://www.cidades.gov.br/images/stories/ArquivosSNSA/PlanSaB/plansab\\_texto\\_editado\\_para\\_download.pdf](http://www.cidades.gov.br/images/stories/ArquivosSNSA/PlanSaB/plansab_texto_editado_para_download.pdf). Published 2014. Acessado em: 23 de outubro de 2016.
4. Graham N. Guidelines for Drinking-Water Quality, 2nd edition, Addendum to Volume 1 – Recommendations, World Health Organisation, Geneva, 1998, 36 pages. *Urban Water*.1,183, 1999.
5. SAÚDE M DA. PORTARIA Nº 2914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Disponível em: [http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp\\_doctos/kit\\_arsesp\\_portaria2914.pdf](http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/kit_arsesp_portaria2914.pdf). Published 2011. Acessado em: 24 de outubro de 2016.
6. Abidi N, Errais E, Duplay J, et al. Treatment of dye-containing effluent by natural clay. *J Clean Prod*.**86**, 432-440, 2015.
7. Mullai P, Yogeswari MK, Vishali S, et al. Aerobic Treatment of Effluents From Textile Industry. In: Jegatheesan V, Ngo HH, Hallenbeck PC, Pandey ABT-CD in B and B, eds. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier; 3-34, 2017.
8. Alhaji MH, Sanaullah K, Lim S-F, et al. Photocatalytic treatment technology for palm oil mill effluent (POME) – A review. *Process Saf Environ Prot*.**102**, 673-686, 2016.
9. Krzeminski P, Schwermer C, Wennberg A, Langford K, Vogelsang C. Occurrence of UV filters, fragrances and organophosphate flame retardants in

- municipal WWTP effluents and their removal during membrane post-treatment. *J Hazard Mater.* August 2016.
10. Martins MC, Santos EBH, Marques CR. First study on oyster-shell-based phosphorous removal in saltwater — A proxy to effluent bioremediation of marine aquaculture. *Sci Total Environ.***574**, 605-615, 2017.
  11. Tong K, Lin A, Ji G, Wang D, Wang X. The effects of adsorbing organic pollutants from super heavy oil wastewater by lignite activated coke. *J Hazard Mater.***308**,113-119, 2016.
  12. Fungaro AD, Bruno M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. *Quim Nova.***32**, 955-959, 2009.
  13. Tong K, Zhang Y, Fu D, Meng X, An Q, Chu PK. Removal of organic pollutants from super heavy oil wastewater by lignite activated coke. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.***447**,120-130, 2014.
  14. Al-Degs Y. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.***34**,927-935, 2000.
  15. Gonçalves M, Guerreiro MC, Bianchi ML, Oliveira LCA, Pereira EI, Dallago RM. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciência e Agrotecnologia.* **31**, 1386-1391, 2007.
  16. Morais LC, Freitas OM, Gonçalves EP, Vasconcelos LT, González Beça CG. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define the process. *Water Res.***33**, 979-988, 1999.
  17. OZKAYA B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *J Hazard Mater.***129**,158-163, 2006.
  18. Martins CR, Pereira PA de P, Lopes WA, Andrade JB de. Ciclos Globais de Carbono , Nitrogênio e Enxofre : a Importância na Química da Atmosfera. *Cad Temáticos Química Nov na Esc.* **5**, 28-41, 2003.
  19. Coelho ST, Monteiro MB, Karniol MR. Atlas de bioenergia do Brasil. Disponível em:<http://143.107.4.241/download/atlasbiomassa2012.pdf>. Published 2012. Acessado em: 24 de fevereiro de 2016.
  20. Lima JR de O, Silva RB da, Silva CCM da, et al. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Quim Nova.***30**, 600-603, 2007.

21. Emmerich FG. **Modelo granular, percolação-resistividade, SER e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200 °C.** 1987.
22. IBGE. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=289&z=p&o=31&i=P>. Acessado em: 28 de junho de 2016.
23. Choi H-D, Cho J-M, Baek K, Yang J-S, Lee J-Y. Influence of cationic surfactant on adsorption of Cr(VI) onto activated carbon. *J Hazard Mater.***161**,1565-1568, 2009.
24. Ahn CK, Kim YM, Woo SH, Park JM. Selective adsorption of phenanthrene dissolved in surfactant solution using activated carbon. *Chemosphere.***69**, 1681-1688, 2007.
25. Liu J, Chen J, Jiang L, Yin X. Adsorption of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons in surfactant solutions by activated carbon. *J Ind Eng Chem.***20**, 616-623, 2014.
26. Soria-Sánchez M, Maroto-Valiente A, Guerrero-Ruiz A, Nevskaja DM. Adsorption of non-ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic carbon surfaces. *J Colloid Interface Sci.***343**,194-199, 2010.
27. Abdelwahab O, Amin NK. Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Egypt J Aquat Res.***39**, 215-223, 2013.
28. Basar CA, Karagunduz A, Cakici A, Keskinler B. Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration. *Water Res.***38**, 2117-2124, 2004.
29. Khan A, Atallah R, Al-Haddad A. Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures. *J Colloid Interface Sci.* **194**,154-165, 1997.
30. Giner-Casares JJ, Brezesinski G, Möhwald H. Langmuir monolayers as unique physical models. *Curr Opin Colloid Interface Sci.***19**,176-182, 2014.
31. Suresh Kumar Reddy K, Al Shoaibi A, Srinivasakannan C. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation from date palm pits. *Carbon N Y.***52**, 2013.
32. Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations

- 1984). *Pure Appl Chem.* **57**, 2201-2218, 1985.
33. Nabais JMV, Nunes P, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML, García AM, Díaz-Díez MA. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO<sub>2</sub> and steam activation. *Fuel Process Technol.* **89**, 262-268, 2008.
  34. Danish M, Hashim R, Ibrahim MNM, Sulaiman O. Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass. *Biomass and Bioenergy.* **61**, 167-178, 2014.
  35. El-Shafey El, Ali SNF, Al-Busafi S, Al-Lawati HAJ. Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal. *J Environ Chem Eng.* **4**, 2713-2724, 2016.
  36. Sun Y, Yue Q, Gao B, et al. Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. *J Colloid Interface Sci.* **368**, 521-527, 2012.
  37. SOARES ÁG. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 2001.
  38. Vargas JE, Gutierrez LG, Moreno-Piraján JC. Preparation of activated carbons from seeds of *Mucuna mutisiana* by physical activation with steam. *J Anal Appl Pyrolysis.* **89**, 307-312, 2010.
  39. Sun K, Jiang J chun. Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. *Biomass and Bioenergy.* **34**, 539-544, 2010.
  40. Prakash Kumar BG, Shivakamy K, Miranda LR, Velan M. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *J Hazard Mater.* **136**, 922-929, 2006.
  41. Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M, González M. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon N Y.* **33**, 15-23, 1995.
  42. Stojanovic BD, Foschini CR, Zaghete MA, et al. Size effect on structure and dielectric properties of Nb-doped barium titanate. *J Mater Process Technol.* 802-806.
  43. Ioannidou OA, George S, Zabaniotou AA. Use of biogenic solids for activated carbon via pyrolysis: The case of corn cob. *High Temp Mater Process.* **27**, 355-360, 2008.
  44. Garrido J, Linares-Solano A, Martin-Martinez JM, Molina-Sabio M, Rodriguez-

- Reinoso F, Torregrosa R. Use of N<sub>2</sub> vs. CO<sub>2</sub> in the Characterization of Activated Carbons. *Langmuir*.**3**, 76-81, 1987.
45. Molina-Sabio M, de Lecea CSM, Rodríguez-Reinoso F, Puente-Ruiz C, Solano AL. A comparison of different tests to evaluate the apparent surface area of activated carbons. *Carbon N Y*.**23**, 91-96, 1985.
46. Jagtoyen M, Derbyshire F. Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. *Carbon N Y*. **31**, 1185-1192, 1993.
47. Solum MS, Pugmire RJ, Jagtoyen M, Derbyshire F. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon N Y*. **33**, 1247-1254, 1995.
48. Toles C, Rimmer S, Hower JC. Production of activated carbons from a washington lignite using phosphoric acid activation. *Carbon N Y*.**34**,1419-1426, 1996.
49. Jagtoyen M, Derbyshire F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Carbon N Y*. **36**, 1085-1097, 1998
50. Jagtoyen M, Thwaites M, Stencel J, McEnaney B, Derbyshire F. Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation. *Carbon N Y*.**30**, 1089-1096, 1992.
51. Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F, Caturla F, Sellés MJ. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon N Y*. **33**, 1105-1113, 1995.
52. LOUREIRO LF. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isothermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água.** 2012.
53. SCHETTINO MÂ. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH.** 2004.
54. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc*.**60**, 309-319, 1938.
55. LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.* 1st ed. Netherlands: Springer Science; 2004.
56. DONADIA JF. **Degradação de efluentes têxteis pelos processos foto fenton e redutivo, utilizando-se ferro proveniente de descarte de atividade mineradora.** 2011.
57. Paschoalino MP, Marcone GPS, Jardim WF. Os nanomateriais e a questão

- ambiental. *Quim Nova*.**33**, 421-430, 2010.
58. Gonçalves M, Guerreiro MC, Bianchi ML. Resíduo De Erva-Mate Para a. *Quim Nova*. **32**,1386-1391, 2007.
59. Taghizadeh F, Ghaedi M, Kamali K, Sharifpour E, Sahraie R, Purkait MK. Comparison of nickel and/or zinc selenide nanoparticle loaded on activated carbon as efficient adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of Arsenazo (III) dye. *Powder Technol*. **245**, 217-226, 2013.
60. Nekouei F, Kargarzadeh H, Nekouei S, Tyagi I, Agarwal S, Kumar Gupta V. Preparation of Nickel hydroxide nanoplates modified activated carbon for Malachite Green removal from solutions: Kinetic, thermodynamic, isotherm and antibacterial studies. *Process Saf Environ Prot*.**102**, 85-97, 2016.
61. Ghaedi M, Pakniat M, Mahmoudi Z, Hajati S, Sahraei R, Daneshfar A. Synthesis of nickel sulfide nanoparticles loaded on activated carbon as a novel adsorbent for the competitive removal of Methylene blue and Safranin-O. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*.**123**, 402-409, 2014.
62. Fungaro DA, Bruno e M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. *Quim Nova*.**32**, 955-959, 2009.
63. Carreño NL V, Leite ER, Santos LPS, et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. *Quim Nova*. **25**, 935-942, 2002.
64. Tian R, Wang H, Niu R, Ding D. Drug delivery with nanospherical supramolecular cell penetrating peptide–taxol conjugates containing a high drug loading. *J Colloid Interface Sci*.**453**, 15-20, 2015.
65. Zarbin AJG. Química de nanomateriais. *Quim Nova*. **30**,1469-1479, 2007.
66. COUTO GG DO. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. 2006.
67. NEIVA EGC. **Nanopartículas de níquel com diferentes estruturas cristalinas: preparação, caracterização e aplicação em sensores eletroquímicos**. 2012.
68. Zanoteli K, Freitas JCC, Silva PRN da. Study of nickel catalysts prepared from rice husk ash for the reaction of methane reforming with carbon dioxide. *Quim Nova*. **37**, 1657-1662, 2014.

69. Ennas G, Mei A, Musinu A, Piccaluga G. Sol-gel preparation and characterization of Ni-SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *J Non-Cryst Solids*. 587-593, 1998.
70. Saraswat R, Talreja N, Deva D, Sankararamakrishnan N, Sharma A, Verma N. Development of novel in situ nickel-doped, phenolic resin-based micro-nano-activated carbon adsorbents for the removal of vitamin B-12. *Chem Eng J*. **197**, 250-260, 2012.
71. Martines MAU, Davolos MR, Júnior MJ, Jafelicci Júnior M. O Efeito Do Ultra-Som Em Reações Químicas. *Quim Nova*. **23**, 251-256, 2000.
72. Dúran NM, C. LH. **Nanotecnologia: Introdução, Preparação E Caracterização de Nanomateriais E Exemplos de Aplicação**. São Paulo: Artliber Editora; 2006.
73. Roosta M, Ghaedi M, Mohammadi M. Removal of Alizarin Red S by gold nanoparticles loaded on activated carbon combined with ultrasound device: Optimization by experimental design methodology. *Powder Technol*. **267**,134-144, 2014.
74. GONTIJO LC. **Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco-da-baía**. 1996.
75. Silva W de S e. **Obtenção de um carvão ativado de alta área produzido por ativação física com potencial aplicação na adsorção de tensoativos**. 2014.
76. Li ZZ, Li K. One-step synthesis of mesoporous two-line ferrihydrite for effective elimination of arsenic contaminants from natural water. *Dalt Trans*. **40**, 2062-2066, 2011.
77. CORDEIRO GL. **Estudo De Síntese De Catalisadores De Níquel Suportados Em Alumina- Lantânia Para Aplicação Na Produção De Hidrogênio a Partir Da Reforma a Vapor Do Etanol**. 2015.
78. Akbari B, Tavandashti MP, Zandrahimi M. Particle size characterization of nanoparticles- a practical approach. *Iran J Mater Sci Eng*. **8**, 48-56, 2011.
79. Zieliński M, Wojcieszak R, Monteverdi S, Mercy M, Bettahar MM. Hydrogen storage in nickel catalysts supported on activated carbon. *Int J Hydrogen Energy*. **32**,:1024-1032, 2007.
80. NiO. Database, Crystallography Open. Disponível em: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>. Acessado em: 1 de novembro de

- 2016
81. Ni. Database, Crystallography Open. Disponível em: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>. Acessado em: 1 de novembro de 2016
  82. Kittel C, Fong C. *Quantum Theory of Solids*. New York: Wiley New York; 1963.
  83. Leslie-Pelecky DL, Rieke RD. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem Mater*. **8**, 1770-1783, 1996.
  84. Goodman JC and GM. The magnetization of pure iron and nickel. **321**, 477-491, 1971
  85. Gonçalves M, Castro S., Oliveira LCA. 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** ,1723-1726, 2009.