

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

**Síntese de nanopartículas de fosfetos de metais de
transição dispersas em carvões ativados e aplicação em
processos Fenton**

**Synthesis of transition metal phosphide nanoparticles dispersed in
activated carbons and their application in Fenton processes**

Gustavo dos Reis Gonçalves

Tese de doutorado em Química

Vitória

2020

Gustavo dos Reis Gonçalves

Síntese de nanopartículas de fosfatos de metais de transição dispersas em carvões ativados e aplicação em processos Fenton

Tese 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 Doutor em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa:

Síntese e caracterização de materiais

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

Vitória

2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

G635s Gonçalves, Gustavo dos Reis, 1989-
 Síntese de nanopartículas de fosfetos de metais de transição dispersas em carvões ativados e aplicação em processos Fenton / Gustavo dos Reis Gonçalves. - 2020.
 112 f. : il.

 Orientador: Jair Carlos Checon de Freitas.
 Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

 1. Carvão ativado. 2. Ativação química. 3. Fosfeto de ferro. 4. Fosfeto de cobalto. 5. Fosfeto de níquel. 6. Reação Fenton. I. Freitas, Jair Carlos Checon de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Síntese de nanopartículas de fosfatos de metais de transição dispersas
em carvões ativados e aplicação em processos Fenton

Gustavo dos Reis Gonçalves

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a
obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada em 26/05/2020 por:

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

Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre
Universidade Federal Fluminense

Prof.^a Dr.^a Maria de Fátima Fontes Lelis
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.^a Dr.^a Edumar Ramos Cabral Coelho
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, maio de 2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
JAIR CARLOS CHECON DE FREITAS - SIAPE 3173011
Departamento de Física - DF/CCE
Em 26/05/2020 às 18:46

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/25628?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MARIA DE FATIMA FONTES LELIS - SIAPE 1172708
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 26/05/2020 às 19:16

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/25640?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
ELOI ALVES DA SILVA FILHO - SIAPE 297897
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 27/05/2020 às 11:10

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/25720?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
EDUMAR RAMOS CABRAL COELHO - SIAPE 1172695
Departamento de Engenharia Ambiental - DEA/CT
Em 11/08/2020 às 16:10

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/48191?tipoArquivo=O>

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Augusto e minha mãe Ivani e aos meus irmãos Amanda e Alessandro por todo apoio e esforço despendido ao longo dos anos.

A minha namorada Cristiane por me acompanhar nesse período.

Ao professor Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, pela orientação, paciência nesses dez anos desde a graduação até o final dessa tese.

Aos professores Alfredo Gonçalves Cunha, Evaristo Nunes Filho, Jorge Luiz Gonzales Edson Passamani por estarem sempre prestativos a solucionar qualquer dúvida desse trabalho e em especial ao professor Evaristo pela paciência em me explicar a física por trás das medidas de Mossbauer e Magnétismo.

A Mariana Arpini (Mari) pela amizade nessa longa caminhada desde a nossa graduação até o fim da tese. Ufa conseguimos!

Agradeço ao curso de Química da UFES por todo o conhecimento adquirido.

Ao Departamento de Engenharia Ambiental pela ajuda na realização de medidas de fluorescência de raios X.

À banca examinadora, pela contribuição e apoio científicos e disponibilidade para avaliação deste trabalho.

À Universidade Federal do Espírito Santo, ao Centro de Ciências Exatas e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À CAPES, CNPq e Petrobras pelo fomento dos projetos de pesquisa.

Publicações (período 2016-2020)

Relacionadas ao conteúdo desta tese:

- “Photocatalytic activity of P-Fe/activated carbon nanocomposites under artificial solar irradiation” Matos, J.; Ponn P.S.; Montaña R.; Romero R.; Gonçalves G.R.; Schettino, M. A.; Passamani E. C.; Freitas J. C. C. **Catalysis Today**, **2019**.
- “Study of biocarbon supported Fe₂P particles for HER with energy applications”, **International Conference on Renewable Energies and Power Quality**, Silva, L.E.; Malfatti, F.C.; Gonçalves. G.R.; Schettino. M.A.; Freitas J.C.C.; Cuna, A, v. 17, 2019.
- “Porous Carbon-Based Nanocomposites Containing Fe₂P Nanoparticles as Promising Materials for Supercapacitor Electrodes” Cuna, A.; Silva, L.E.; Malfatti, F.C.; Gonçalves. G.R.; Schettino. M.A.; Freitas J.C.C, **Journal of Electronic Materials**, v. 49, 2020.

Outras:

- “Heat treatment of iron/carbon composites for energy storage: effect on physicochemical and electrochemical properties” Gonçalves, F.R.J.; Malfatti, F.C.; Silva, L.E.; Gonçalves. G.R.; Schettino. M.A.; Freitas J.C.C.; Cuna, A, **International Conference on Renewable Energies and Power Quality**, v. 17, 2019.
- “Photocatalytic performance of granite waste in the decolorization and degradation of Reactive Orange 122” Ferreira, S.A.D. ; Donadia, J.F.; Gonçalves, G.R. ; Teixeira, A.L. ; Freitas, M.B.J. G. ; Fernandes, A.A.R. ; Lelis, M.F.F. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103-144, 2019.
- “Synthesis of manganese ferrite from spent Zn–MnO₂ batteries and its application as a catalyst in heterogeneous photo-Fenton processes” Morais,

V.S.; Barrada, R.V.; MouraM.N.; Almeida, J.R. ; Moreira, T.F.M.; Gonçalves, G.R.; Ferreira, S.A.D.; Lelis, M.F.F.; Freitas, M.B.J.G, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 154-172, 2020.

- “Filtration of laundry wastewater by anionic surfactant adsorption on graphite oxide” Corona, B. R.R.; Sad. S.S.M.; Silva, M.; Lopes, L.D.; Gonçalves, G.R.; Viegas, F. M.G.; Castro, V.R.E.; Filgueiras, R.P, **Journal of Hazardous Materials**, aceito.
- “Effects of textural and chemical properties of β -zeolites on their performance as adsorbents for heavy metals removal” Pratti, M. L.; Reis, M.G.; Santos. S.F.; Gonçalves, G.R.; Freitas, J.C.C.; Pietre. M.K, **Journal Environmental Earth Sciences**, v. 78, 2019.
- “Oil recovery from water-based drilling fluid waste. Pereira, L.B. ; Sad, C.M.S. ; DA Silva, M ; Corona, R.R.B. ; Dos Santos, F.D. ; Gonçalves, G. R. ; Castro, E.V.R. ; Filgueiras, P.R. ; Lacerda, V. **Fuel**, v. 237, p. 335-343, 2019.
- “Synthesis, structure-activity relationship and evaluation of new non-polymeric chemical additives based on naphthoquinone derivatives as wax precipitation inhibitors and pour point depressants to petroleum” **Fuel** Lemos, B.C. ; Gilles, V ; Gonçalves, G.R. ; De Castro, E.V.R. ; Delarmelina, M; Carneiro, J W.M. ; Greco, S.J. **Fuel**, v. 220, p. 200-209, 2018.
- “ Multinuclear magnetic resonance study on the occurrence of phosphorus in activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic residues from the babassu production” Silva, T.R.; Cipriano, D.F. ; Gonçalves, G.R. ; Schettino, M.A. ; Cunha, A.G. ; Emmerich, F.G. ; Freitas, J.C.C. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 6016-6029, 2017.
- “Produção de carvões ativados contendo fósforo a partir da palha de café e aplicação em processo de adsorção” Piccoli, V. ; Gonçalves, G.R. ; Cipriano D.F.; Freitas. J.C.C. ; Schettino. M.A . **Revista Virtual de Química**, v. 12, 75-88, 2020.

- “Aplicação da RMN de ^{13}C no estado sólido ao estudo dos teores de lignina e carboidratos em amostras de bagaço de cana submetidas a tratamento ácido” Cipriano D.F.; Gonçalves, G.R. ; Freitas. J.C.C. ; Schettino. M.A. **Revista Virtual de Química**, aceito.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-** Estrutura química dos corantes (a) azul de metileno (CID 4139) , (b) eriocromo T (CID 3246023) e (c) Ponceau S (CID 2723873)¹⁴.....22
- Figura 2-** Imagem ilustrativa do carvão ativado com a sua porosidade interna (adaptado de Schneider ¹⁸).26
- Figura 3 -** Gráfico representativo do número de publicações por ano sobre o tema nanotecnologia, obtido com auxílio da ferramenta de pesquisa Web of Science para busca "*nanotechnology*"27
- Figura 4-** Representação do aumento da densidade de corrente em função da composição química composto de fosforo estudado (Fonte: adaptado de Geonhee Cho et al.⁵³).31
- Figura 5 -** Seis tipos básicos de isotermas segundo Brunauer et al.⁷⁰35
- Figura 6 -** Representação dos possíveis tipos de isotermas de adsorção em fase líquida (adaptado de Boyd)37
- Figura 7 -** Especificação dos aquo-complexos de Fe³⁺ hidrolisados em função do pH. As águas de hidratação foram omitidas da figura, por exemplo, Fe³⁺= Fe[H₂O]₆³⁺ (adaptado de Pignatello ⁹⁴).43
- Figura 8-** Esquemas ilustrando o tubo de inox e o flange de teflon utilizados para produção do carvão ativado. As dimensões de cada legenda serão apresentadas a seguir A = 10 mm, B = 100 mm, C = 30 mm, D = 50 mm, E = 25 mm, F = 15 mm, G = 10 mm, H = 10 mm, I = 5,0, J = 15mm, L = 15 mm e M = 10 mm.46
- Figura 9-** Imagens do forno tubular da marca Jung com o tubo de aço inox acoplado com o flange de teflon.....46
- Figura 10 -** Imagem do cadinho de cimento refratário utilizado nos tratamentos térmicos.47

- Figura 11-** (A) Curva de calibração do forno Jung: a linha em azul corresponde à temperatura medida na posição da amostra e a linha em preto à temperatura programada. (B) Variação da temperatura em diferentes posições ao longo do tubo de inox em torno da posição em que é centralizada a amostra. 48
- Figura 12-** Imagens do babaçu in natura (A), de um corte transversal no babaçu (B) e do endocarpo de babaçu moído (C). 49
- Figura 13-** Fluxograma da preparação das amostras de carvão ativado e dos nanocompósitos de fosfeto de metais de transição 51
- Figura 14:** Bomba peristáltica. (a) apresenta os componentes eletrônicos e mecânicos para o funcionamento e (b) display eletrônico na parte externa. 51
- Figura 15-** Componentes da célula de FRX usadas na montagem da amostra. (Fonte: adaptada de Panalytical. Acessado em 12/03/2020-http://www.panalytical.pt/upload_mm/a/f/2/1410_fullimage_Powders%20350x255.jpg). 54
- Figura 16-** Equipamento para análise de FRX, modelo EDX 700, marca Shimadzu. 54
- Figura 17-** Análises de FRX realizadas nas misturas padrões contendo carvão ativado (Merck) com os metais Fe, Ni, Co, Si e P em diferentes concentrações. 55
- Figura 18** - Imagem de MEV da amostra EBCP_Fe_Nat com diferente magnificação. O retângulo em amarelo em (a) corresponde à área expandida em (b). 59
- Figura 19** - Imagem de MEV da amostra EBCP_Fe_1000_120 (a). O retângulo amarelo em (a) corresponde à área expandida em (b). O quadrado em amarelo em (b) corresponde à área em que o mapeamento elementar do EDS foi realizado. 60
- Figura 20** - Imagem de MEV da amostra EBCP_Fe_1000_120 (acima e à esquerda) que corresponde ao mapeamento com EDS dos elementos C (vermelhor) , O (azul) , Fe (roxo) , P (verde) e Si (amarelo), separadamente. 61

- Figura 21** - Difratomogramas de raios X registrados em temperatura ambiente para as amostras EBCP, EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120.62
- Figura 22** – Experimental (círculos pretos) e simulado (linha vermelha) do DRX da amostra EBCP_Fe_Nat_1000_120. O difratograma simulado foi obtido por refinamento de estrutura, considerando as contribuições das duas fases indicadas na Figura (FeP e Fe₂P). A curva de resíduo é mostrada na parte inferior da Figura.....63
- Figura 23** - Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N₂ a 77 K corresponde QSDFT e as distribuições de tamanhos médios de poros obtidas para as amostras tratadas termicamente: (a), (b): EBCP; (c) e (d): EBCP_Fe_Nat; (e) e (f): EBCP_Fe_1000_120.....65
- Figura 24** – Ensaio de cinética de adsorção: As imagens à esquerda apresentam a cinética de adsorção dos corantes AM (círculos azuis), ET (círculos roxos) e PS (círculos vermelhos) em cada adsorvente estudado. As curvas apresentadas são guias para os olhos. As imagens à direita exibem os ajustes lineares construídos a partir do modelo de pseudossegunda, correspondentes a cada curva de cinética de adsorção.70
- Figura 25** – Parte superior: remoção do corante AM em função do tempo. O ponto marcado com uma estrela indica o fim do estágio de adsorção e o início da reação de Fenton (com a adição de H₂O₂ ao sistema). Parte inferior: fotos dos frascos de vidro contendo a solução-mãe (S.E.) e as soluções coletadas após o final da fase de adsorção ou da reação de Fenton usando diferentes tipos de adsorventes / catalisadores, conforme indicado.73
- Figura 26** - Parte superior: remoção do corante ET em função do tempo. O ponto marcado com uma estrela indica o fim do estágio de adsorção e o início da reação de Fenton (com a adição de H₂O₂ ao sistema). Parte inferior: fotos dos frascos de vidro contendo a solução-mãe (S.E.) e as soluções coletadas após o final da fase de adsorção ou da reação de Fenton usando diferentes tipos de adsorventes / catalisadores, conforme indicado.74

- Figura 27** - Parte superior: remoção do corante PS em função do tempo. O ponto marcado com uma estrela indica o fim do estágio de adsorção e o início da reação de Fenton (com a adição de H₂O₂ ao sistema). Parte inferior: fotos dos frascos de vidro contendo a solução-mãe (S.E.) e as soluções coletadas após o final da fase de adsorção ou da reação de Fenton usando diferentes tipos de adsorventes / catalisadores, conforme indicado. 75
- Figura 28** - Imagens de MEV da amostra EBCP_Co_Nat, exibidas em (a) e (b). Em (c), é exibida uma imagem de MEV da amostra EBCP_Ni_Nat. 79
- Figura 29**- Imagem de MEV da amostra EBCP_Co_1000_120. O retângulo amarelo corresponde à área realizada o mapeamento por EDS..... 81
- Figura 30**- Imagem de MEV da amostra EBCP_Co_1000_120 (acima e à esquerda) que corresponde ao mapeamento com EDS dos elementos C (vermelho) , O (azul) , Co (roxo) , P (verde) e Si (amarelo), separadamente.. 81
- Figura 31**- Imagens de MEV da amostra EBCP_Ni_1000_120 com diferentes magnificações O retângulo amarelo em (a) corresponde à área ampliada e em (b). A imagem em (c) foi obtida após a ampliação do retângulo apresentado em (b). A imagem em (c) corresponde na área realizada o mapeamento por EDS. 82
- Figura 32**- Imagem de MEV da amostra EBCP_Ni_1000_120 (acima e à esquerda) que corresponde ao mapeamento com EDS dos elementos C (vermelho) , O (azul) , Ni (roxo) , P (verde) e Si (amarelo), separadamente. 82
- Figura 33** – Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N₂ a 77 K registradas para as amostras EBCP e EBCP_1000_120 (à esquerda) e curvas de distribuições da área em relação ao tamanho de poros obtida a partir das isotermas (à direita). 83
- Figura 34** – Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N₂ a 77 K registradas para as amostras EBCP_Ni_Nat (parte inferior) e EBCP_Ni_1000_120 (parte superior) e as distribuições das áreas em relação ao tamanho de poros obtida a partir das isotermas..... 85

- Figura 35-** Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N₂ a 77 K, registradas para as amostras EBCP_Co_Nat (parte inferior) e EBCP_Co_1000_120 (parte superior) e as distribuições das áreas em relação ao tamanho de poros obtida a partir das isotermas.....85
- Figura 36-** Difratogramas de raios-X registrados em temperatura ambiente para a amostra EBCP_Co_Nat e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas e tempos indicados.87
- Figura 37-** Difratogramas de raios-X registrados em temperatura ambiente para a amostra EBCP_Ni_Nat e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas e tempos indicados.87
- Figura 38** – Experimental (círculos pretos) e simulado (linha vermelha) do DRX da amostra EBCP_Co_1000_120. O difratograma simulado foi obtido por refinamento de estrutura, considerando as contribuições das duas fases indicadas na Figura (CoP e Co₂P). A curva de resíduo é mostrada na parte inferior da Figura.....88
- Figura 39** - Experimental (círculos pretos) e simulado (linha vermelha) do DRX da amostra EBCP_Ni_1000_120. O difratograma simulado foi obtido por refinamento de estrutura, considerando as contribuições das duas fases indicadas na Figura (Ni₁₂P₅ e Ni₂P). A curva de resíduo é mostrada na parte inferior da Figura.89

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1- Classificação do tamanho de poro segundo o seu diâmetro ²⁹ | 25 |
| Tabela 2- Relação das matérias primas utilizadas neste trabalho..... | 45 |
| Tabela 3 -Descrição das amostras utilizadas na tese. | 52 |
| Tabela 4 - Resultados de análise elementar e fluorescência de raios-X (valores percentuais em massa) do carvão ativado e dos nanocompósitos sintetizados. | 58 |
| Tabela 5 - Parâmetros obtidos a partir do refino de estrutura efetuado para a amostra EBCP_Fe_1000_120. | 63 |
| Tabela 6- Resumo das propriedades texturais das amostras EBCP, EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120. | 66 |
| Tabela 7- Parâmetros cinéticos obtidos usando o modelo de pseudossegunda ordem para ajustar os dados de adsorção para cada tipo de corante (AM, PS e ET) em cada diferente adsorvente utilizado..... | 71 |
| Tabela 8- Resultados de análise elementar (valores percentuais em massa) do carvão ativado e dos nanocompósitos sintetizados à base de níquel e cobalto em diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. | 78 |
| Tabela 10- Resumo das propriedades texturais das amostras EBCP, EBCP_1000_120, EBCP_Ni_Nat, EBCP_Ni_1000_120, EBCP_Co_Nat e EBCP_Co_1000_120..... | 86 |
| Tabela 10- Parâmetros obtidos a partir do refino de estrutura registrado para as amostras EBCP_Fe_Nat, EBCP_Co_Nat e EBCP_Ni_Nat e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas e tempos indicados..... | 89 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE – Área superficial específica

CA – Carvão ativado

DRX – Difração de raios X

FID – *Free Induction Decay*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

POAs – Processos oxidativos avançados

LISTA DE SÍMBOLOS

θ – Ângulo de incidência dos raios X

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

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio

C_0 = concentração inicial

C_e = Concentração do adsorvato no equilíbrio

m_c = massa do carvão ativado;

V = Volume da solução utilizada.

RESUMO

Os materiais nanoestruturados à base de fosfeto de metais de transição apresentam diversas propriedades físicas e químicas interessantes. Dentre elas podemos citar as propriedades magnéticas dessa classe de materiais e suas aplicações em reações de catálise heterogênea. Este trabalho visa a síntese de nanopartículas de fosfeto de ferro, níquel e cobalto a partir do método de via úmida (coprecipitação), suportados em materiais carbonosos porosos derivados da ativação química de um percussor lignocelulósico – endocarpo de babaçu –, com ênfase nas transformações químicas, físicas e texturais ocasionadas por tratamentos térmicos em altas temperaturas, e a aplicação dos materiais carbonosos contendo nanopartículas de fosfeto de ferro em processos oxidativos avançados para remoção de corantes industriais via adsorção e reação Fenton. Experimentos de difração de raios-X e de microscopia eletrônica de varredura combinada com espectrometria de raios-X dispersiva em energia mostraram que os diferentes materiais sintetizados (em temperatura ambiente) contêm compostos do metal de transição (Fe, Ni ou Co) e P em diferentes proporções estequiométricas. A realização de tratamento térmico a 1000 °C nas amostras levou ao surgimento de diferentes fases cristalinas dos respectivos fosfetos metálicos. As análises de fisissorção de N₂ mostraram diferentes características texturais para as amostras tratadas termicamente, as quais revelaram uma estrutura porosa composta por distribuições de micro e mesoporos. Os ensaios de degradação via reação do tipo Fenton foram realizados com as amostras contendo nanopartículas de fosfeto de ferro para degradação/remoção dos corantes industriais azul de metileno, negro de eriocromo T e Ponceau S. Foi observado um alto grau de degradação para todos os corantes, na faixa de 95 a 99 %. Esses resultados demonstram a eficiência da degradação de corantes e outros compostos orgânicos por meio da utilização de processos oxidativos avançados via reação Fenton utilizando carvões ativados contendo fosfetos de ferro.

Palavras-chave: Carvão ativado; ativação química; fosfeto de ferro; fosfeto de cobalto; fosfeto de níquel; adsorção; reação Fenton.

ABSTRACT

Nanostructured materials based on transition metal phosphides have several interesting physical and chemical properties. Among them, we can mention the magnetic properties of this class of materials and their applications in heterogeneous catalysis. This work aims the synthesis of iron, nickel and cobalt phosphide nanoparticles through a wet-chemistry method (coprecipitation), supported on porous carbon materials derived from the chemical activation of a lignocellulosic precursor – endocarp of babassu coconut –, with emphasis on chemical, physical and textural transformations caused by thermal treatments at high temperature, and the application of the carbon materials containing the iron phosphide nanoparticles in advanced oxidative processes to remove industrial dyes via Fenton reaction. X-ray diffraction and scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray spectrometry experiments showed that the several synthesized materials (at room temperature) are composed of transition metal (Fe, Ni or Co) and P compounds, in different stoichiometric proportions. The thermal treatment of the samples at 1000 °C led to the formation of different crystalline phases of the corresponding metallic phosphides. The N₂ physisorption experiments showed different textural characteristics for the thermally treated samples, which exhibited a porous structure composed of distributions of micro and mesopores. The degradation tests via Fenton-like reaction were carried out with the samples containing iron phosphide nanoparticles for degradation/removal of the industrial dyes methylene blue, eriochrome black T and Ponceau S. A high degree of degradation was observed for all dyes, ranging from 95 to 99%. These results demonstrate the efficiency of the degradation of dyes and other organic compounds through the use of advanced oxidative processes via Fenton reaction using activated carbon materials containing iron phosphide nanoparticles.

Keywords: Activated carbon; chemical activation; iron phosphide; cobalt phosphide; nickel phosphide; adsorption; Fenton reaction.

SUMÁRIO

| | | |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 19 |
| 2. | REVISÃO DA LITERATURA | 24 |
| 2.1. | Babaçu | 24 |
| 2.2. | Carvão ativado | 24 |
| 2.3. | Nanocompósitos | 26 |
| 2.4. | Química do elemento fósforo e a formação de fosfetos de metais de transição e suas aplicações. | 28 |
| 2.5. | Adsorção | 32 |
| 2.4.1. | Fatores que influenciam o processo de adsorção..... | 33 |
| 2.4.2. | Equilíbrio de adsorção | 34 |
| 2.4.3. | Adsorção em fase gasosa | 34 |
| 2.4.4. | Adsorção em fase líquida | 36 |
| 2.4.5. | Cinética de adsorção | 37 |
| 2.5. | Processos Oxidativos Avançados (POA) | 39 |
| 2.5.1. | Processos Fenton..... | 40 |
| | Mecanismos da reação Fenton | 41 |
| 3. | OBJETIVOS | 44 |
| 4. | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 45 |
| 4.1 | Reagentes | 45 |

| | | |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2 | Construção e calibração de um sistema para acoplar em fornos tubulares para a realização de tratamentos térmicos com atmosfera controlada para grandes quantidades de amostra | 45 |
| 4.3 | Calibração do forno tubular utilizado nos tratamentos térmicos | 47 |
| 4.4 | Carvão ativado | 48 |
| 4.5 | Processo de ativação | 49 |
| 4.6 | Síntese dos nanocompósitos contendo os fosfetos de metais de transição ... | 50 |
| 4.7 | Difratometria de raios-X..... | 52 |
| 4.8 | Análise textural | 52 |
| 4.9 | Microscopia eletrônica de varredura | 53 |
| 4.10 | Análise de fluorescência de raios-X..... | 53 |
| 4.11 | Ensaio de adsorção em fase líquida | 56 |
| 5.11.1. | Ensaio cinéticos | 56 |
| 5.11.2. | Ensaio de adsorção em fase líquida acoplada à reação de Fenton: ... | 57 |
| 6. | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 58 |
| 6.1. | Caracterização química e estrutural dos nanocompósitos contendo Fe | 58 |
| 6.2. | Ensaio de adsorção e degradação de corantes | 68 |
| 6.3. | Caracterização química e estrutural dos nanocompósitos contendo os metais de transição Co e Ni | 77 |
| 7. | CONCLUSÕES | 90 |
| 8. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 92 |

1. INTRODUÇÃO

Esta tese de doutorado exhibe um estudo detalhado da produção e caracterização de carvões ativados contendo nanopartículas de fosfeto de metais de transição. Além disso, também será mostrado o estudo da formação de novos compósitos de Fe, Ni e Co após o tratamento térmico em atmosfera inerte e a sua aplicação em processos de remoção de corantes industriais a partir de reações de adsorção em fase líquida combinada à reações Fenton. As principais técnicas de caracterização dos compósitos formados foram análise textural, microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis).

Com a evolução crescente do setor industrial nas últimas décadas houve uma maior preocupação para prevenir situações que possam ocasionar algum tipo de dano ambiental em decorrência do descarte indiscriminado de resíduos tóxicos em rios e mananciais. Muitas indústrias utilizam corantes e pigmentos para colorir seus produtos, como por exemplo a indústria têxtil, que consome elevada quantidade de corantes para tingimento de tecidos.

Os pigmentos podem ser substâncias orgânicas ou inorgânicas e se diferenciam dos corantes por serem pouco solúvel em água¹. Os corantes e pigmentos podem ser substâncias naturais ou compostos sintéticos utilizados em vários seguimentos da indústria, tais como: setor automotivo, construção civil, setor alimentício, indústria cosmética e a indústria têxtil. A indústria têxtil geram grandes quantidades de efluentes contaminados no processo de tinturaria e lavagem, produzindo de 45 a 64 litros de efluente por quilograma de tecido processado ². Já os corantes sintéticos possuem cores muito mais brilhantes de cores disponíveis e a produção em larga escala desse tipo de corante apresenta-se mais viável quando comparada aos corantes naturais. O setor industrial possui uma grande demanda por esse tipo de corante, o que acarreta em uma preocupação ambiental, pois os mesmos são altamente tóxicos e cancerígenos. Os corantes podem ser divididos em dois grupos, cromóforos e auxocromos. Os cromóforos determinam a cor do corante devido à existência de um sistema conjugado de ligações duplas e triplas. Os auxocromos são responsáveis pela intensidade da cor devido à presença de grupos doadores de elétrons em sua estrutura ³.

Os corantes tornam-se uma das principais fontes de contaminação de rios e mananciais devido ao crescimento acelerado de indústrias têxteis e à liberação dos seus efluentes. Métodos convencionais como coagulação, precipitação, filtração por membrana, ozonização, decomposição por oxidação pelo processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), decomposição assistida por luz, degradação eletroquímica, adsorção em carvões ativados e processos biológicos configuram os processos mais difundidos nas estações de tratamento para remoção desses tipos de contaminantes. O processo de adsorção em fase líquida com o auxílio de carvões ativados tem sido utilizado em larga escala e tem se mostrado um meio altamente eficaz para remoção de sólidos suspensos, odores, matéria orgânica e corantes. A grande problemática desse processo é que, se o efluente apresenta alta carga orgânica em sua constituição, o processo de saturação do carvão ativado ocorre de forma prematura, diminuindo a sua eficiência na remoção do contaminante. Uma alternativa encontrada para contornar esse problema é a combinação do processo de adsorção em fase líquida com a reação Fenton. Neste trabalho, essa combinação de adsorção e degradação via reação Fenton é explorada por meio da utilização de nanopartículas de fosfeto de ferro para degradação da matéria orgânica.

Estudos que envolvem partículas em escala nanométrica vêm ganhando força no cenário acadêmico e industrial devido às várias propriedades físicas e químicas peculiares desses materiais. Partículas com dimensões nanométricas apresentam características que não são observadas em macroescala, atraindo a atenção de pesquisadores em áreas multidisciplinares como a física, química e ciências dos materiais e assim representando um amplo interesse nesse ramo da ciência. Dessa forma, vários métodos sintéticos foram desenvolvidos para produção de nanopartículas e os que mais se destacam são: precipitação^{4,5}, sol-gel⁶, moagem⁷ e estabilização por micelas^{8,9}, além de outros métodos químicos¹⁰. Reações que usam catalisadores heterogêneos, como por exemplo a reação Fenton, exemplificam bem esse fenômeno, pois devido ao tamanho muito reduzido do catalisador há um aumento expressivo de sua área superficial específica e, como esses processos são governados por reações de superfície, haverá um aumento significativo de sua reatividade, desempenhando assim um papel notável em processos químicos^{11,12}.

Os processos oxidativos avançados (POAs) apresentam elevada eficiência no tratamento de corantes sintéticos e outros poluentes com alto teor de carga orgânica.

A eficiência dos POAs está diretamente relacionada ao uso de agentes oxidantes com alto poder de oxidação, tais como o ozônio (2,07 V) e o peróxido de hidrogênio (1,78 V), com a geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$). Estes processos (por exemplo, a química das reações Fenton, fotólise e fotocatalise, sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica) têm sido aplicados com êxito para a remoção ou degradação de poluentes recalcitrantes como, por exemplo, os corantes das indústrias têxteis, gerando, assim, o interesse da comunidade científica na última década¹³, tornando evidente a necessidade de buscar rotas sintéticas alternativas para a produção desses compostos.

Esta tese de doutorado apresenta um estudo detalhado da produção e caracterização de carvões ativados contendo nanocompósitos de fosfeto de ferro, após o tratamento térmico sob atmosfera inerte, além de sua aplicação em processos de remoção dos corantes industriais azul de metileno (AM), eriocromo T (ET) e Ponceau S (PS) (com estruturas moleculares ilustradas na Figura 1), a partir de reações de adsorção em fase líquida combinada com reações de Fenton.

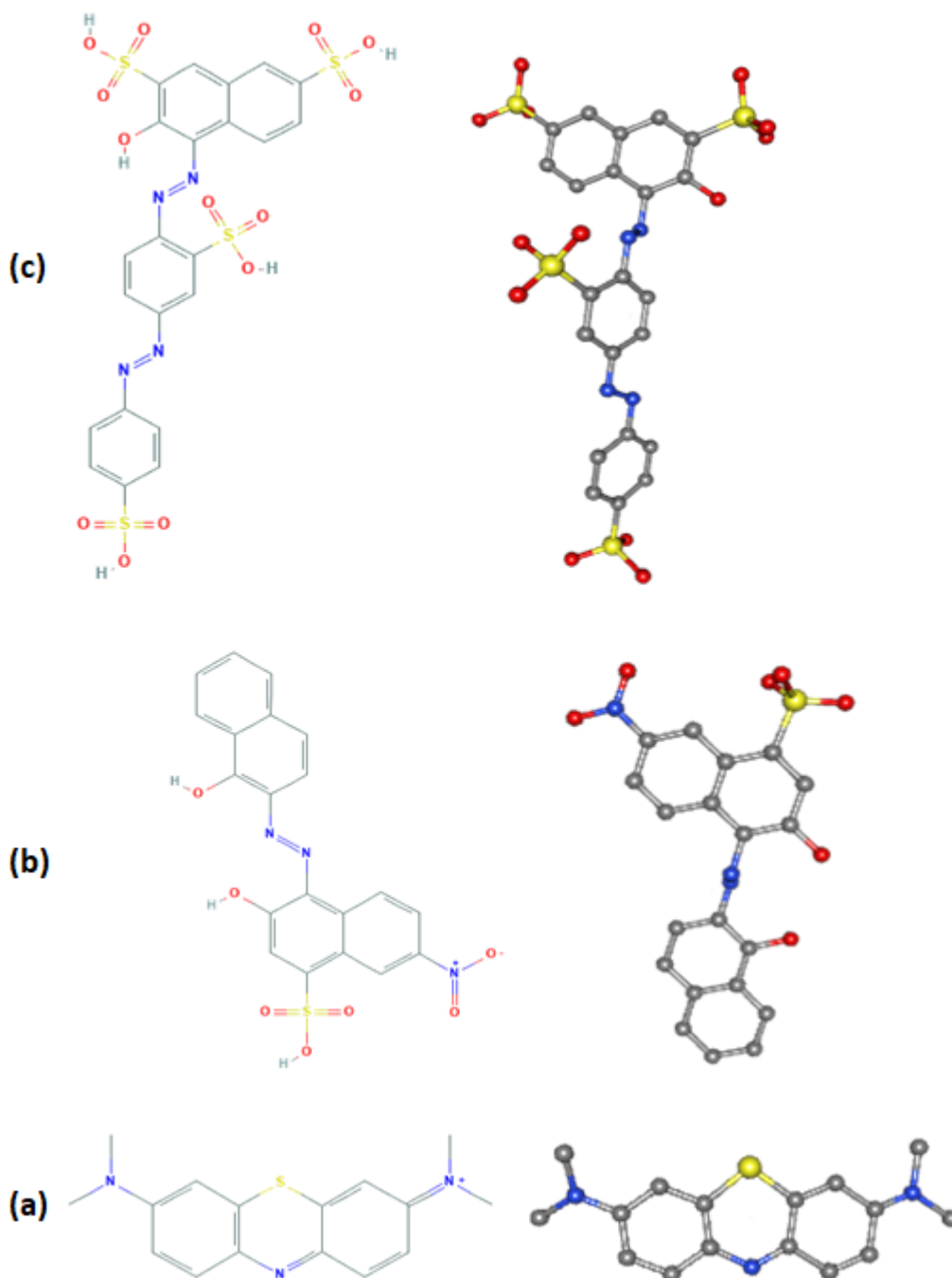


Figura 1- Estrutura química dos corantes (a) azul de metileno (CID 4139) , (b) eriocromo T (CID 3246023) e (c) Ponceau S (CID 2723873)¹⁴.

A escolha desses corantes para este estudo está diretamente relacionada a sua nocividade ao meio ambiente, já que esses corantes são utilizados em indústrias têxteis para pigmentar tecidos, gerando assim efluentes com uma alta carga orgânica e um alto potencial tóxico para rios e mananciais. Dessa forma, desenvolver novos compostos com capacidades químicas e físicas que possibilitam a remoção ou degradação desses corantes é muito relevante para a comunidade científica.

Esta tese está organizada da seguinte forma: o Capítulo 2 exibe uma revisão extensa sobre as propriedades e aplicações dos fosfatos de metais de transição (Fe, Ni Co) e dos métodos de preparação de carvões ativados pelo método químico para utilização como suporte das nanopartículas de fosfato de ferro, níquel e cobalto por via úmida, tendo como base o método de co-precipitação. Em seguida, será apresentada uma breve revisão dos processos oxidativos avançados, com ênfase na degradação de corantes industriais. No Capítulo 3 apresentado o objetivo geral e os específicos deste trabalho.

O Capítulo 4 contém a descrição de como o carvão ativado foi produzido, os reagentes utilizados e o procedimento de síntese dos nanocompósitos contendo as nanopartículas de fosfatos de Fe, Ni e Co. Exibindo uma descrição geral das principais técnicas de caracterização utilizadas. No Capítulo 5 é apresentado os resultados obtidos, os quais estão divididos em duas partes. A primeira parte desse capítulo foi direcionada à caracterização das nanopartículas de fosfato de ferro e à sua aplicação em processos de degradação de corantes industriais a partir da reação Fenton. A segunda parte do Capítulo 5 é composta pela caracterização detalhada das nanopartículas de fosfato de Ni e Co. O Capítulo 6 apresenta a conclusão deste trabalho, bem como algumas perspectivas de aprofundamento da pesquisa aqui reportada.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Babaçu

No Brasil, as palmeiras do babaçu apresentam uma diversidade de usos, considerando que muitas atividades econômicas originam um grande volume de resíduos vegetais de diferentes origens, estas ocasionam grande alteração no meio e necessitam de destinação e tratamento adequado. Historicamente a região da Amazônica e da Mata atlântica possui diversos tipos de resíduos, destacam-se os resíduos do fruto babaçu, que possui o nome científico de “*Orbignya phalerata* Martius” [18]. A palmeira do babaçu apresenta uma diversidade de usos, consistindo em uma fonte de subsistência e recursos para as populações rurais. O principal produto extraído do babaçu são as amêndoas contidas em seus frutos, que possuem valor mercantil e industrial, sendo que no Estado do Maranhão a extração de sua amêndoa envolve o trabalho de mais de 20 mil famílias [19]. Entretanto, a casca do babaçu (endocarpo/epicarpo) é em geral descartada e amontoadada em locais inadequados, sem que esses rejeitos sejam comercializados ou aproveitados. Uma maneira de solucionar esse desperdício é produzir carvão ativado a partir do resíduo da extração da amêndoa do babaçu e gerar um valor agregado para esse material de biomassa [19,20].

2.2. Carvão ativado

Os carvões ativados (CA) são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna como pode ser observado na Figura 2 que exemplifica a superfície de um carvão ativado com a sua alta porosidade e em amarelo o material adsorvido pelos poros do carvão ativado. O CA pode ser produzido a partir de várias matérias primas de origem natural como: madeiras, vegetais, bagaço de cana-de-açúcar, sementes de frutas e casca do babaçu ou seu endocarpo, dentre outros¹⁵⁻¹⁷. O processo de produção do CA envolve em geral duas etapas principais: a carbonização ou pirólise da matéria-prima e a ativação do material carbonizado^{18,19}. O processo de carbonização consiste na decomposição térmica da matéria orgânica por volta de 400°C, com liberação de produtos voláteis como: CO, CO₂, H₂ e CH₄²⁰. O que sobra são os elementos inorgânicos e o esqueleto carbonizado. Esse processo produz um material carbonoso com baixa área superficial específica (ASE),

tipicamente na faixa de algumas centenas de m^2/g , pois a sua estrutura porosa é muito rudimentar ²¹. Os parâmetros importantes que determinam a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o tempo de residência, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria prima. A segunda etapa consiste na ativação, que pode ser de natureza física ou química. Na ativação física, utilizam-se as propriedades oxidantes de alguns gases como vapor de água, monóxido de carbono ou dióxido de carbono em temperaturas altas (800-1000 °C) para promover uma oxidação superficial, gerando assim defeitos na estrutura do material carbonoso. Em geral ativação física produz uma estrutura de poros do tipo fenda com dimensões bem pequenas na escala de microporos (dimensões < 2nm) ^{22,23}. Na ativação química, utilizam-se substâncias químicas como hidróxidos de metais alcalinos e H_3PO_4 , dentre outros ^{24,25}. A temperatura de ativação é em geral baixa em comparação com a utilizada na ativação física, tipicamente por volta de 400 - 700 °C. Esse tipo de ativação pode mudar de maneira significativa as características do carvão produzido. O processo resulta em uma estrutura de poros com diâmetros na faixa 2-50 nm e é um método muito usado para a produção de carvões para aplicação no tratamento de água ²⁶.

O desempenho de um CA está relacionado com sua superfície química e com sua estrutura de poros que gera uma enorme área superficial. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura da porosidade do material. Segundo a definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) ^{27,28} material poroso é definido como sólido com poros, isto é, com cavidades, canais e interstícios, sendo mais profundos que largos. A porosidade pode ser classificada segundo o diâmetro médio dos poros como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1- Classificação do tamanho de poro segundo o seu diâmetro ²⁹.

| Classificação | Diâmetro (Å) |
|----------------------|---------------------|
| Microporo | $\Phi < 20$ |
| Mesoporo | $20 < \Phi < 500$ |
| Macroporo | $\Phi > 500$ |

As vantagens da ativação química sobre a ativação física são: baixo custo energético – já que o processo requer temperaturas mais baixas do que o processo físico –, grande rendimento do produto final e uma alta ASE, podendo atingir valores de até $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ ¹⁹. Já na ativação física, os produtos utilizados para a ativação podem ser oriundos de resíduos gasosos de uma indústria, como na produção de coque que gera uma grande quantidade de subprodutos como CO_2 e CO ³⁰. Vários artigos citam a utilização de vapor de água como agente ativante devido a sua grande utilização em processos industrial como: resfriamento de equipamentos, caldeiras, dentre outras ^{20,31}.

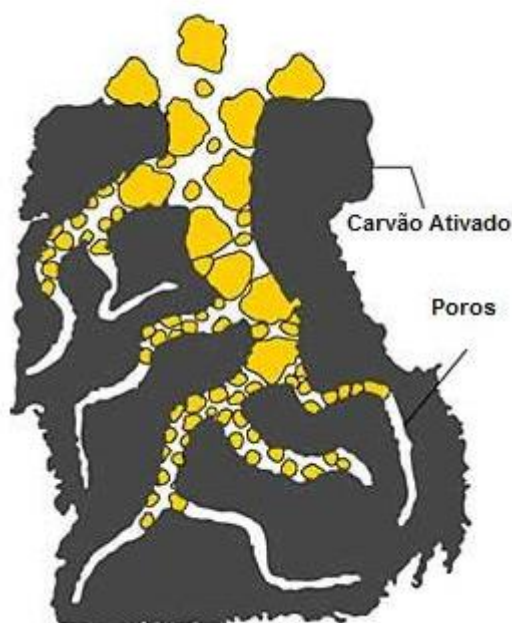


Figura 2- Imagem ilustrativa do carvão ativado com a sua porosidade interna (adaptado de Schneider ¹⁸).

2.3. Nanocompósitos

A Nanociência e Nanotecnologia (N&N) são consideradas, atualmente, como um dos mais fascinantes avanços na ciência ganhando assim um espaço notável nas áreas do conhecimento que constituem o principal foco das atividades de pesquisa. A nanotecnologia é o ramo da ciência que trata de partículas em escala nanométrica (10^{-9} m), envolvendo vários pesquisadores em áreas multidisciplinares como a física, química, ciência dos materiais e a biologia, demonstrando assim um amplo interesse nesses ramos da ciência. Neste sentido o domínio científico e tecnológico da escala

nanométrica vem passando por um surto de crescimento (Figura 3) graças às novas ferramentas de pesquisa e aos desenvolvimentos experimentais e teóricos utilizados para obter esse tipo de materiais com essas dimensões, resultando em novos produtos e processos industriais em ritmo acelerado que tem como foco principal obter partículas em escala nanométrica.

As novas propriedades físicas e químicas que surgem em nanoescala estão relacionadas com o tamanho reduzido dessas partículas e pelo aumento da área superficial. O aumento na área superficial provoca um ganho significativo na reatividade, desempenhando assim um papel notável em processos químicos, especialmente em sensores e catálise heterogênea, na qual se observa um aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador ³².

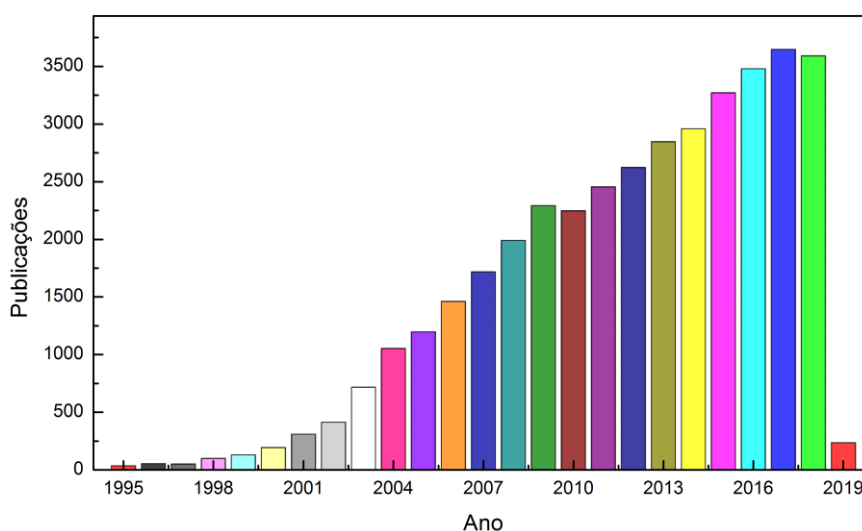


Figura 3 - Gráfico representativo do número de publicações por ano sobre o tema nanotecnologia, obtido com auxílio da ferramenta de pesquisa Web of Science para busca "*nanotechnology*".

As novas propriedades físicas e químicas que surgem em nanoescala estão relacionadas com o tamanho reduzido dessas partículas e pelo aumento da área superficial. O aumento na área superficial provoca um ganho significativo na reatividade, desempenhando assim um papel notável em processos químicos, especialmente em sensores e catálise heterogênea, na qual se observa um aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador ³². Os óxidos de ferro e outros compostos nanoestruturados de ferro dispersos em materiais porosos enquadram-se em um grande número de aplicações em catálise, separação magnética, processos oxidativos via sistema Fenton, entre outros ^{33,34}. Em geral, os métodos utilizados para a produção de nanopartículas são na sua grande maioria processos químicos devido

a grande facilidade do controle na produção. Isto leva a uma grande facilidade de produção das nanopartículas. Dentre os variados tipos de nanopartículas podemos citar as magnéticas, formadas por óxidos ou fosfetos dos metais Fe, Ni e Co, e conhecidas como ferritas. A utilização de carvões porosos como suportes para as nanopartículas permite a produção de nanocompósitos magnéticos com propriedades benéficas, tais como uma boa estabilidade térmica, e elevada área superficial, reduzido tamanho das partículas e dispersão homogênea das mesmas, entre outras³⁴. Estas características podem conduzir a uma melhoria significativa na atividade química dos óxidos de ferro nanoestruturados³³.

Rotas químicas por via úmida estão entre os métodos mais utilizados para a preparação de nanocompósitos que envolvem a dispersão de nanopartículas magnéticas em suportes porosos, permitindo a síntese de produtos com propriedades físicas e químicas variadas. Compreender as transformações térmicas que dão origem às diferentes formas de óxidos de ferro – incluindo as fases amorfas e nanocristalinas – é um importante passo para a otimização dos métodos de preparação desses materiais; podemos citar alguns tipos de sínteses por via úmida³⁵:

O método de síntese por precipitação pode ser descrito a partir da formação de um líquido homogêneo que contem em geral o seu íon metálico de interesse e após a adição de uma base esse íon será precipitado na forma de hidróxido ou na sua forma hidratada. Esse tipo de síntese necessita de pouco controle experimental como: pH, agitação, temperatura, velocidade de adição do agente precipitante [25].

2.4. Produção de fosfatos de metais de transição e suas aplicações.

O elemento químico fósforo foi descoberto em 1669 por Hennig Brand. O nome dado para esse elemento químico vem do latim *Phosphorus* (*phos*, que significa “luz” e *phorus*, “o que dá”, isto é, seu nome significa “o que dá luz”). O fósforo é de extrema importância para a alimentação humana, pois umas das principais aplicações é em adubos fosfatados devido à sua importância para a nutrição das plantas. Além disso, devido à natureza essencial do fósforo para os organismos, à baixa solubilidade dos compostos naturais de fósforo e ao ciclo natural do fósforo, a indústria agrícola é fortemente dependente de fertilizantes que contêm fosfato, principalmente na forma de superfosfato $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ²⁴.

Uma classe de compostos químicos de muita importância na indústria devido ao seu potencial como catalisador é representada pelos grupos fosfeto que possuem uma estrutura típica em que o fósforo encontra-se ligado, através de ligação covalente, a um metal. Existem registros de que quase todos os metais da tabela periódica são passíveis de formar fosfetos em diferentes condições reacionais. Esses compostos exibem uma ampla variedade de propriedades físicas e químicas. Embora existam diversos métodos de síntese de fosfetos, o mais geral consiste no aquecimento de misturas estequiométricas de fósforo vermelho e metal de interesse a altas temperaturas e empregando atmosfera inerte ou vácuo. Outros métodos incluem a reação do metal com fosfina (PH_3) e reduções de um fosfato com carbono a elevadas temperaturas. Os fosfetos metálicos são subdivididos em três categorias: fosfetos ricos em fósforo, nos quais a razão atômica metal/fósforo é menor que 1; fosfetos ricos em metais, nos quais a razão metal/fósforo é maior que 1; e monofosfetos, com razão metal/fosfeto igual a 1. Fosfetos ricos em fósforo tendem a apresentar menor estabilidade térmica do que os outros tipos. Rotas sintéticas para a produção de nanopartículas de fosfatos e fosfetos de metais de transição podem ser encontradas em diversos artigos e algumas referências são citadas aqui ^{11,36-38}.

O uso de nanopartículas de fosfatos e fosfetos de ferro para aplicação em processos oxidativos avançados envolvendo catálise heterogênea têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficácia dos *Processos Oxidativos Avançados* (POAs) depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$). Estes processos (por exemplo, a química de Fenton, fotólise e fotocatálise, sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica) têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes como, por exemplo, os corantes das indústrias têxteis, gerando o interesse da comunidade científica na última década ^{39,40}, e ficando evidente a necessidade de buscar rotas sintéticas alternativas para a produção desses compostos.

Processos sintéticos já estabelecidos para a produção de fosfatos e fosfetos de ferro utilizam tratamentos térmicos em altas temperaturas em conjunto com gases com propriedades redutoras, como o hidrogênio, além de elevadas pressões no processo de síntese ⁴¹, o que torna o processo complexo e de alto risco devido à reatividade do

hidrogênio. Desta forma, um processo alternativo de síntese, como a redução carbotérmica, que utiliza carbono como agente redutor em altas temperaturas, é muito mais viável por se tratar de um método mais seguro e com menor custo de produção devido à utilização de equipamentos mais simples.

A química do elemento químico cobalto é muito vasta possuindo várias aplicações em escala de laboratório e industrial tendo como umas das suas principais funções nas reações químicas a sua utilização como catalisador. Dentre as várias reações químicas existentes na indústria do petróleo, umas das mais importantes utiliza um catalisador de cobalto para remoção do enxofre presente no petróleo. Essa reação é chamada de dessulfurização^{42,43}. Em contrapartida, catalisadores de cobalto também são utilizados para geração de hidrogênio, que é considerada uma reação limpa, enquadrando-se dentro dos preceitos da química verde que busca reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas para a humanidade e ao meio ambiente⁴⁴⁻⁴⁶.

A eletrólise da água é um dos métodos mais simples para produzir hidrogênio de alta pureza. No entanto, para produzir o hidrogênio de forma mais eficiente, em termos energéticos, é necessário um eletrocatalisador que vai conduzir uma alta densidade de corrente com um baixo potencial. Compostos que possuem essas características por exemplo são os metais nobres como a platina, paládio, ródio, dentre outros^{45,47}. Contudo, o custo desses metais é elevado, inviabilizando sua aplicação para eletrólise da água. Devido a essa série de fatores que tornam a eletrólise um processo oneroso, alternativas para substituir esse tipo de catalisador vem sendo pesquisadas pela comunidade científica.

Uma possível substituição desse catalisador metálico seria por catalisadores à base de fosfeto de níquel, que possui um grande potencial para produção de hidrogênio e uma grande abundância natural^{48,49}. Entretanto essas reações são conduzidas em meios extremamente ácidos e os fosfetos de níquel possuem baixa estabilidade à corrosão em meio ácido^{50,51}. Desta forma, os compostos de fosfetos de cobalto e ferro surgem como uma opção de catalisadores contendo um metal não nobre e com um alto poder catalítico para produção de hidrogênio, podendo ser utilizados em meio ácido pois possuem alta estabilidade nesse meio e também em solventes orgânicos^{50,52}.

Um exemplo do potencial dos compostos formado a partir de fosfeto de ferro pode ser observado no trabalho Geonhee Cho e colaboradores⁵³ (Figura 4) que exibe uma aumento do potencial em função da densidade de corrente o que indica uma melhor performance catalítica quando comparado com fase α -Fe.

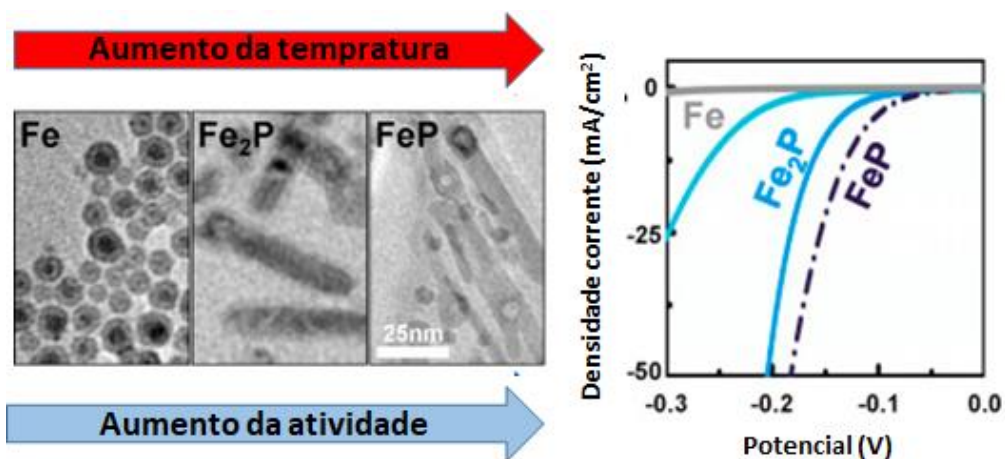


Figura 4- Representação do aumento da densidade de corrente em função da composição química composto de fosforo estudado (Fonte: adaptado de Geonhee Cho et al.⁵³).

Uma alternativa para utilização das nanopartículas de fosfeto de níquel é a sua aplicação na reforma a vapor do etanol que ilustra um cenário favorável, pois grande parte da energia consumida nos setores industriais, residenciais e automobilístico advém de combustíveis fósseis na sua forma líquida ou gasosa.^{54–58} Nesse contexto, as tecnologias de células combustível movidas a hidrogênio surgem como uma alternativa viável devido à baixa emissão de poluentes na atmosfera, o que torna esse processo uma alternativa para geração de energia.

Muitos estudos têm destacado o uso de ródio, platina ou níquel como catalisadores para produção de hidrogênio a partir do etanol devido à boa atividade para clivagem da ligação C–C e elevada seletividade para produzir H_2 .⁵⁴ A atuação desses metais pode ser otimizada com o uso de suportes uma vez que estes componentes promovem uma boa dispersão da espécie catalisadora e melhoram a estabilidade térmica do metal ativo. Uma alternativa viável para esse processo é a utilização de carvões ativados como suporte devido à elevada área superficial, propiciando assim uma dispersão eficaz das nanopartículas, aumentando o seu poder catalítico devido ao aumento da ASE das mesmas. Outro fator importante associado ao carvão ativado

é a possibilidade de auxiliar na reação de clivagem devido à presença de sítios ácidos em sua superfície.⁵⁹

2.5. Os processos de adsorção

Substâncias que possuem uma alta ASE como os carvões ativados são largamente utilizados em processos de adsorção por diversos meios (aquoso, gasoso) em função do fenômeno chamado de adsorção. A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual uma substância em uma fase gasosa ou líquida é acumulada na superfície de uma fase sólida, sendo assim, uma operação de transferência de massa⁶⁰. Os processos de separação por adsorção estão estabelecidos por fatores estéricos e cinéticos, que no final irão estabelecer o equilíbrio de adsorção. O material adsorvido é chamado de adsorvato e a fase sólida em que acontece a adsorção é chamada de adsorvente. O processo contrário à adsorção, que consiste na remoção das moléculas da superfície do adsorvente, é chamado de dessorção.

A adsorção é um fenômeno que depende de dois fatores principais: primeiro, a área superficial específica (ASE) do adsorvente, a qual vai delimitar a quantidade de material que pode ser adsorvida, ou seja, quanto maior a ASE maior será a capacidade de adsorção do adsorvente; o segundo fator a ser observado é o volume dos poros do adsorvente, que pode ser seletivo para alguns tipos de moléculas. Além disso, têm-se as potencialidades dos diferentes sólidos para acomodar os distintos tipos de adsorvatos que, por essa razão, são adsorvidos preferencialmente em detrimento de outros. Os fatores cinéticos estão relacionados à difusividade das espécies que serão (ou não) adsorvidas. Desta forma, para obter um rendimento apreciável em processos de adsorção há necessidade de caracterizar o adsorvente, levando em consideração todas as propriedades texturais citadas.^{61,62}

No fim, podemos classificar o processo de adsorção em duas classes, dependendo da natureza das forças envolvidas: adsorção física e adsorção química. No caso da adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular.⁶³ Na adsorção química, a substância que está solubilizada em um meio gasoso ou líquido (adsorvato) interage com a superfície do sólido (adsorvente) com energia próxima a de uma ligação química.⁶⁴

Por essa razão, a adsorção química é altamente seletiva além de que nem sempre as superfícies sólidas possuem sítios ativos e, portanto, capazes de adsorver quimicamente o adsorvato.⁶⁵

2.4.1. Fatores que influenciam o processo de adsorção

Diversos fatores influenciam o processo de adsorção, como a ASE do adsorvente, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. Diversos fatores influenciam o processo de adsorção, como a ASE do adsorvente, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio.⁶⁰ A intensidade da adsorção é diretamente proporcional à ASE. Tendo em vista que a adsorção é um fenômeno de superfície, quanto maior a ASE do adsorvente maior será a possibilidade de que as moléculas do adsorvato sejam adsorvidas pelo mesmo. Como dito anteriormente no início deste capítulo, outras características texturais, como volume e distribuição de poros, devem ser levadas em consideração para que a adsorção seja maximizada.⁶⁶

As características físico-químicas do material a ser adsorvido também são um fator importante a ser observado. Por essa razão, é necessário levar em consideração o tamanho da espécie química a ser adsorvida pois esse fator vai de encontro com as propriedades citadas anteriormente (porosidade e distribuição do tamanho de poros). Na maioria dos casos o tamanho das espécies é muito importante, pois a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. O tamanho do adsorvato vai ditar se o mesmo conseguirá acessar o poro ou interstícios do adsorvente. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme sua polaridade.^{67,68} Os grupos polares (hidroxilas, ácidos carboxílicos, aminas, etc) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos. Tais grupos têm uma afinidade por metais bastante conhecida, promovendo melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente quando este é um carvão ativado de origem vegetal.²⁷

A temperatura pode acarretar em mudanças no processo de adsorção devido a variações na energia cinética, mobilidade das espécies do adsorvato e aumento da taxa de difusão dentro do adsorvente. Outro fator que pode interferir no processo de adsorção é o pH da solução na medida em que determina o grau de distribuição das

espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície.⁶⁹

2.4.2. Equilíbrio de adsorção

O estudo do processo de adsorção tanto em fase líquida ou gasosa tem como ponto em comum o processo que essas reações entram em equilíbrio que ocorre quando a quantidade de solução ou gás adsorvido pelo adsorvente é igual à quantidade de solução dessorvida. Neste ponto a concentração da solução mantém-se em equilíbrio que é em geral um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre a análise de um processo de separação por adsorção ao a caracterização da superfície da adsorvente.⁶¹

2.4.3. Adsorção em fase gasosa

A definição de alguns parâmetros como ASE, distribuição de poros e volume total de poros são determinados a partir da construção de uma isoterma de adsorção que mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido, à temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V a condições padrão de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm). Por outro lado, a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada.⁷⁰ A partir desses parâmetros podem-se obter vários tipos de isotermas de adsorção que dependerão de fatores intrínsecos da amostra. Podemos citar alguns deles como: tipo de poro, interação gás-sólido, formação de mono ou multicamadas.^{71,72} Dessa forma, é de suma importância o conhecimento desses tipos de isotermas, pois o seu estudo irá facilitar a interpretação das isotermas apresentadas neste trabalho.

A Figura 5 apresenta seis tipos de isotermas teóricas sugeridas por Brunauer et al. em 1938.⁷³ A isoterma do tipo I é característica de um sólido microporoso devido à facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 2 nm. Após o preenchimento desses poros não se observa adsorção significativa na isoterma. Em geral, materiais que apresentam alto valor ASE (>1000m²/g) possuem microporosidade.⁷⁴

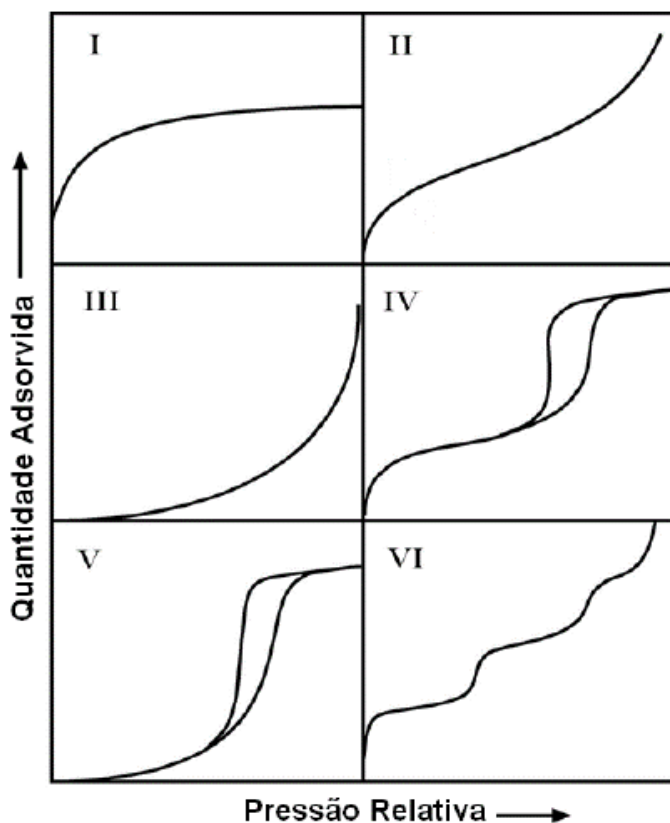


Figura 5 - Seis tipos básicos de isothermas segundo Brunauer et al.⁷⁰

As isothermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos, ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm) o ponto de inflexão dessa 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 à geometria dos poros devido à pressão capilar que impede a saída do gás condensada mesma pressão em que ocorre a adsorção ²⁷.

As isothermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.⁷⁵

Com o objetivo de obter informações sobre as características porosas como ASE e a distribuição do tamanho de poros, vários métodos foram desenvolvidos com base em

modelos teóricos e experimentais. A seguir será feita uma breve introdução sobre o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET)⁷³.

2.4.4. Adsorção em fase líquida

A adsorção em fase líquida ocorre quando uma determinada quantidade de um sólido (adsorvente), entra em contato com uma solução que possui um dado volume e uma espécie que será adsorvida (adsorvato) até que o sistema alcance o equilíbrio. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada. A maneira mais frequente de representar esta distribuição é expressar a quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente, como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato, em uma temperatura constante. A esta curva dá-se o nome e isoterma de adsorção.

O experimento utilizado na construção de uma isoterma de adsorção determina parâmetros no equilíbrio de fases, que são expressos da seguinte maneira ^{68,76}:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_c}, \quad (1)$$

Onde:

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

C_0 = concentração inicial (mg L^{-1});

C_e = Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

m_c = massa do carvão ativado;

V = Volume da solução utilizada.

Após a determinação dos valores de q_e e C_e obtidos em experimentos de adsorção podemos obter como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção que podem possuir diversas formas dependendo da forma da curva experimental, podendo assim inferir sobre a viabilidade ou não do experimento e no mecanismo de adsorção como pode ser observado na Figura 6.

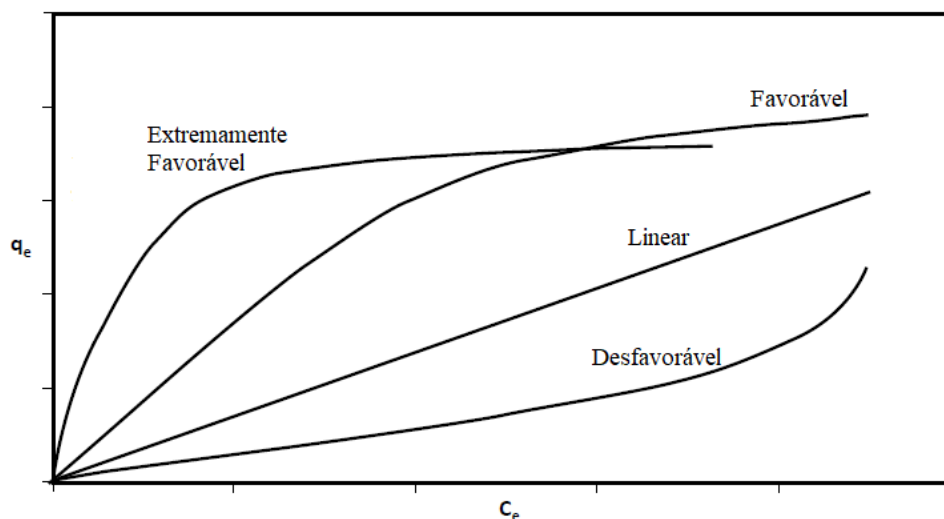


Figura 6 - Representação dos possíveis tipos de isoterma de adsorção em fase líquida (adaptado de Boyd) .

2.4.5. Cinética de adsorção

Embora os estudos de equilíbrio sejam importantes na determinação da eficácia do processo de adsorção, é necessário relacionar o efeito do tempo nas interações entre o adsorvente e adsorvato. A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto de um determinado sistema em relação ao tempo. Existem diversos modelos cinéticos que permitem perceber o comportamento do adsorvente e também perceber o mecanismo que controla o processo de adsorção. A realização de um estudo cinético do processo de adsorção pode gerar resultados importantes no que diz respeito ao mecanismo que controla o processo de adsorção, permitindo assim uma melhor aplicação do material em processo de remoção de compostos ou partículas em solução.⁷⁷ A cinética também permite determinar a quantidade adsorvida de um dado composto num espaço de tempo, o que é uma informação muito importante na implementação de sistemas para tratar efluentes oriundos da indústria têxtil.⁷⁸

A cinética de adsorção pode ser expressa por diferentes processos como transferência de massa externa, difusão de poro, difusão de superfície e difusão molecular.⁷⁷ Contudo, os modelos mais empregados são os modelos cinéticos lineares chamados de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem.⁷⁷ Entretanto a aplicação desses dois modelos pode não ser suficiente para determinar o mecanismo cinético do processo de adsorção. O parâmetro que irá prever a confiabilidade do ajuste é o coeficiente de correlação r^2 . Dessa forma, existem outros modelos cinéticos

que podem ser utilizados para o ajuste das curvas como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris⁷⁹ e o modelo cinético de Boyd⁸⁰.

A equação de pseudoprimeira ordem é utilizada nos casos em que a etapa determinante da taxa de adsorção é a difusão superficial. Essa equação descreve a cinética de adsorção a partir da capacidade de adsorção de um sólido e é expressa por meio da equação⁸¹⁻⁸⁴:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (2)$$

onde, q_e e q_t são as capacidades de adsorção em equilíbrio e em um tempo t , respectivamente, e k_1 é a constante cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem.

A Equação 2 pode ser integrada e, utilizando as condições de contorno adequadas, obtém-se a equação que descreve o modelo linear de pseudoprimeira ordem.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (3)$$

A Equação 3 pode ser utilizada para estimar o valor constante de velocidade k_1 por meio de um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .⁸⁵

O modelo cinético de pseudosegunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida, mas neste caso leva-se em conta o quadrado da concentração da substância que está sendo adsorvida ou desorvida. As mesmas considerações apresentadas para o modelo de pseudoprimeira ordem podem ser utilizados neste modelo.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (4)$$

Realizando o processo de integração na Equação 4 de forma similar ao que foi feito para a Equação 3 e linearizando o resultado da integração, temos:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (5)$$

onde k_2 é a constante de velocidade ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t é a concentração do adsorbato no tempo t (mg g^{-1}). Os valores de q_e e k_2 podem ser determinados por meio do intercepto e da inclinação da curva apresentada por um gráfico de (t/q_t) versus t .⁸⁵

2.5. Processos Oxidativos Avançados (POA)

A água é um recurso de grande valor para qualquer povo ou nação, seja por questões básicas de sobrevivência, seja por razões estratégicas. O desenvolvimento de novos produtos químicos tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população. Esses produtos químicos exercem um papel fundamental em vários setores, como agricultura, indústria e o setor têxtil. No entanto, muitos desses processos têm contribuído drasticamente para a contaminação ambiental principalmente pelo descarte de resíduos em rios e mananciais. Tendo em vista tal cenário, inovações tecnológicas no tratamento de efluentes são de fundamental importância para garantir a sobrevivência desses ecossistemas tão complexos e fundamentais para a sobrevivência da população.

Novos estudos têm sido realizados para remoção progressiva de contaminantes, em concentrações cada vez menores, capazes de resultar em efeitos crônicos à saúde.^{15,76} Os POA se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem a participação de espécies oxidantes como o radical hidroxila. Apesar de os POA serem estudados desde o início do século XX sua utilização em tratamento de água e efluentes não era muito explorada. Seu notório desenvolvimento e aplicação em tratamento de compostos tóxicos deu-se após a década de 90. Neste contexto, os POA têm atraído grande interesse da comunidade científica, o que pode ser observado, por exemplo, pelos congressos específicos na área; nesse sentido, podemos citar o evento International Conference on Oxidation Technologies for Water and Air Remediation realizado anualmente desde 1991.

Os POA são baseados em reações oxidativas que geram o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que é um poderoso agente oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) de baixa seletividade e alta reatividade gerado por meio de diferentes processos químicos.^{63,86,87} O radical hidroxila pode reagir com a matéria orgânica de três formas distintas^{63,88}:

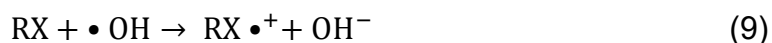
- Abstração do átomo de hidrogênio de ligações C-H gerando radicais orgânicos R• (Equação 8), ocorrendo em seguida a adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido RO₂•. Esse tipo de reação ocorre geralmente em hidrocarbonetos alifáticos.



- Adição eletrolítica do radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π resultando na formação de radicais orgânicos (Equação 8). Os radicais secundários formados podem reagir novamente com outros radicais •OH.



- Reações de transferência de elétrons ocorrem quando as duas reações anteriores são desfavorecidas. Compostos que sofrem esse tipo de reação são os hidrocarbonetos clorados. Essas reações se caracterizam principalmente pela conversão de radicais hidroxilas em hidróxidos OH⁻ (Equação 9).



A principal vantagem dos POA frente a outros processos de purificação de águas residuais ou de efluentes está no fato de que não apresenta toxicidade durante o tratamento, além de ser um processo destrutivo, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase.¹ Além disso, o processo de oxidação atinge uma ampla variedade de compostos orgânicos convertendo-os em CO₂ e H₂O que são considerados inertes ao meio ambiente.

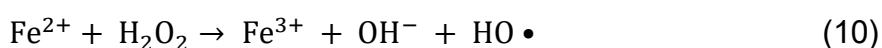
2.5.1. Processos Fenton

Os primeiros estudos utilizando os íons ferrosos na presença de peróxido de hidrogênio foram realizados por H.J.H Fenton a partir da oxidação do ácido tartárico em 1894.⁸⁹ A partir do primeiro artigo publicado por Fenton, a reação homônima foi amplamente difundida no meio acadêmico e por volta da década de 1960 foi utilizada para degradar compostos orgânicos. O processo Fenton pode ser definido nos dias atuais como uma reação catalítica capaz de produzir radicais hidroxilas a partir de

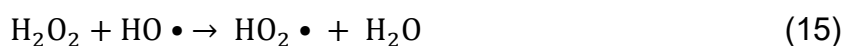
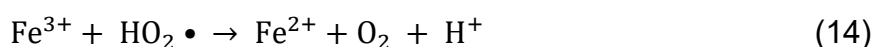
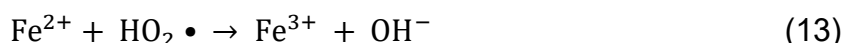
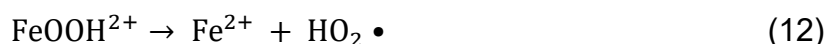
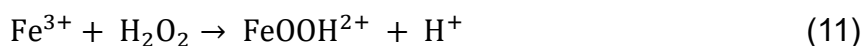
uma reação em cadeia entre os íons ferrosos (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido.⁶³

Mecanismos da reação Fenton

O mecanismo de geração de radicais hidroxilas pode ser encontrado em diversos livros e trabalhos de revisão que abordam de forma bem didática essas reações.^{1,40,63,87-89} A reação de Fenton (Equação 10) gera, *in situ*, radicais $\text{OH}\cdot$ que ataca as espécies orgânicas presentes no meio reacional.



O radical $\text{OH}\cdot$ pode também atuar como eletrófilo ou como um nucleófilo, atacando as moléculas pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos. Os íons férricos formados podem decompor cataliticamente H_2O_2 em H_2O e O_2 , em reações dependentes do pH, formando íons ferrosos e radicais⁶²⁻⁶⁶:



A reação exibida na Equação 15 pode ocorrer quando há excesso de H_2O_2 , pois este pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila, levando à formação de um radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) e prejudicando, por conseguinte, o processo de degradação da matéria orgânica devido ao seu baixo potencial de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) quando comparado ao radical hidroxila.^{1,40,63,87-89}

Um fato importante a ser ressaltado é que, quanto maior o estado de oxidação dos íons de ferro presentes na reação, menor é a velocidade da reação pois o estado de oxidação é diretamente correlacionado com a quantidade de elétrons presentes no átomo.^{63,90} Esta afirmação pode ser comprovada experimentalmente observando os valores das constantes de velocidades para duas reações genéricas com as mesmas

condições experimentais, alterando apenas o estado de oxidação do átomo de ferro entre as duas reações: a primeira reação possui somente Fe^{2+} e a segunda Fe^{3+} . As constantes de velocidade (k), associadas a essas reações são $k_{Fe^{2+}} = 51 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ L}$ e $k_{Fe^{3+}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ L}$. Isso indica que a reação de decomposição de H_2O_2 é muito mais rápida na presença do Fe^{2+} . Entretanto, é mais conveniente a utilização de Fe^{3+} no processo Fenton devido a sua abundância natural promovendo assim um menor custo de reacional.^{40,63,87}

Em relação ao pH ideal para o processo Fenton é necessária uma breve revisão da química do Ferro em meio aquoso. A oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} no processo Fenton gera várias espécies no meio reacional que podem ser hidrolisadas em um processo complexo chamado de hidrólise-polimerização-precipitação. Como o próprio nome já exemplifica este processo é dividido em três etapas.^{63,91-93}

- i) A reação de hidrólise gera íons complexos de baixo peso molecular como os íons $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$.
- ii) A formação e o envelhecimento de polímeros polinucleares como $Fe_n(OH)_m(H_2O)_x^{(3n-m)+}$ ou $Fe_mO_n(OH)_x^{(3m-2n-x)}$.
- iii) A precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro como $Fe(OH)_3$, $FeOOH$ e Fe_2O_3 .

No meio aquoso o ferro está complexado por moléculas de água ou por íons hidroxilas, na forma de aquocomplexos ou na forma de complexos octaédricos FeL_6 ($L = H_2O$), desde que não haja nenhum outro agente complexante. Dependendo do pH reacional, o equilíbrio ácido/base do aquocomplexo será diretamente influenciado e uma série de espécies de complexos de Ferro podem coexistir, como apresentado na Figura 7.

Devido à baixa solubilidade do hidróxido de ferro (III) ($K_{ps} = 10^{-37}$) a sua precipitação ocorre entre os pH 2,5 e 3,5 dependendo de sua concentração e da temperatura. A escolha do pH ideal para o processo Fenton está intimamente relacionada com a espécie que irá promover a maior geração de radicais hidroxilas no meio reacional, que é a espécie $Fe(OH)^{2+}$ no pH igual a 2,5. Para um entendimento mais detalhado sobre essa eficiência é necessário o conhecimento teórico sobre rendimento quântico

que não será abordado neste trabalho, mas pode ser encontrado no estudo de Pignatello ⁹⁴.

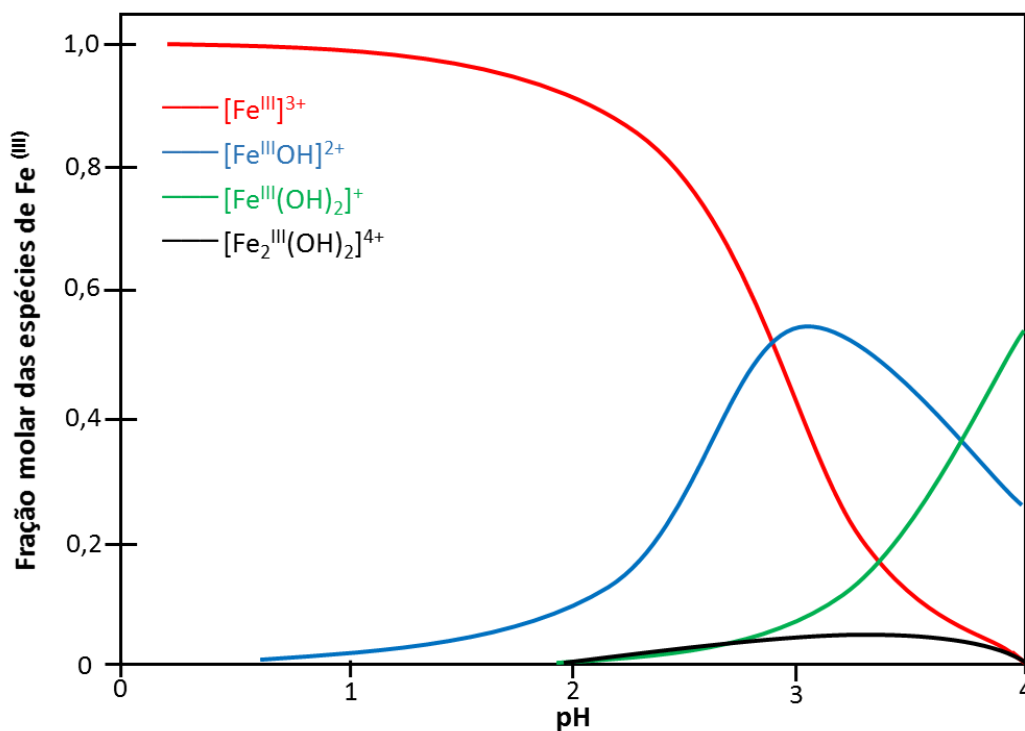


Figura 7 - Especificação dos aquo-complexos de Fe^{3+} hidrolisados em função do pH. As águas de hidratação foram omitidas da figura, por exemplo, $Fe^{3+} = Fe[H_2O]_6^{3+}$ (adaptado de Pignatello ⁹⁴).

Dentre os vários artigos, livros e teses citadas neste texto e as características intrínsecas dos compostos formados a partir dos fosfetos de metais de transição esses compostos possuem um alto potencial tecnológico e processo de catalise, reforma a vapor, adsorção de enxofre, geração de hidrogênio, processos oxidativos avançados, dentre outros. Desta forma, esse trabalho de doutorado visa a produção dos fosfetos de metais de transição a partir de um processo de síntese por via úmida, que demanda vidrarias e controle reacional simples e após o processo de tratamento térmico necessário para a produção dos fosfetos metálicos a $1000^{\circ}C$ produziu compostos com alta estabilidade física e química.

3. OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho consiste em sintetizar nanopartículas de fosfetos de metais de transição suportadas em carvões ativados, com especial ênfase nas transformações químicas e estruturais causadas por tratamentos térmicos e no potencial dos nanocompósitos de fosfetos de ferro em processos de adsorção combinados com degradação via reação Fenton de corantes industriais.

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- i. Construir e implementar um sistema para produção em grande quantidade (~1,0 kg) de amostras de carvões ativados em um forno tubular sob atmosfera inerte;
- ii. Otimizar a produção de carvões ativados com alta área superficial específica por métodos de ativação química no sistema construído no item i.
- iii. Sintetizar nanopartículas de fosfetos de metais de transição (Fe, Ni e Co) dispersos em carvões ativados;
- iv. Acompanhar as mudanças químicas e estruturais decorrentes de tratamentos térmicos sob atmosfera inerte nos nanocompósitos sintetizados;
- v. Realizar testes remoção de corantes industriais em soluções aquosas, por uma combinação de processos de adsorção e de degradação via reação Fenton, utilizando os nanocompósitos de fosfeto de ferro.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Para a produção dos carvões ativados e síntese dos nanocompositos contendo os metais de transição ferro, níquel e cobalto. Todos os reagentes e seus fabricantes são exibidos na Tabela 2.

Tabela 2- Relação das matérias primas utilizadas neste trabalho.

| Reagente | Fabricante |
|----------------------------------|------------|
| Ácido fosfórico (85%) | Vetec |
| Hidroxido de sódio (P.A) | Vetec |
| Sal de ferro | Nuclear |
| Sal de cobalto | Vetec |
| Sal de níquel | Cromoline |
| Ácido Sulfurico | Vetec |
| Peróxido de Hidrogênio (30% v/v) | Vetec |
| Fosfato de amônio | Sigma |

4.2 Construção e calibração de um sistema para acoplar em fornos tubulares para a realização de tratamentos térmicos com atmosfera controlada para grandes quantidades de amostra

Devido à necessidade de produzir grandes quantidades de carvões ativados, da ordem de 500 g, houve a necessidade de construir um tubo que comportasse uma quantidade maior de amostra de modo que pudesse ser acoplado a um flange que vai possibilitar um tratamento térmico sob uma atmosfera inerte (fluxo de nitrogênio). A Figura 8 apresenta o esquema utilizado para a construção tanto do tubo como do flange que irão acomodar a amostra para a realização do tratamento térmico. A Figura 9 exibe as fotografias tiradas após um tratamento térmico do forno tubular e o tubo de inox acoplado ao flange de teflon. O tubo é constituído de aço inox 1050, que é considerado um aço refratário a vapores ácidos e que suporta altas temperaturas, da ordem de 1200 °C. Já o flange é constituído de teflon e todas as conexões são do tipo engate rápido, de aço inox 1050.

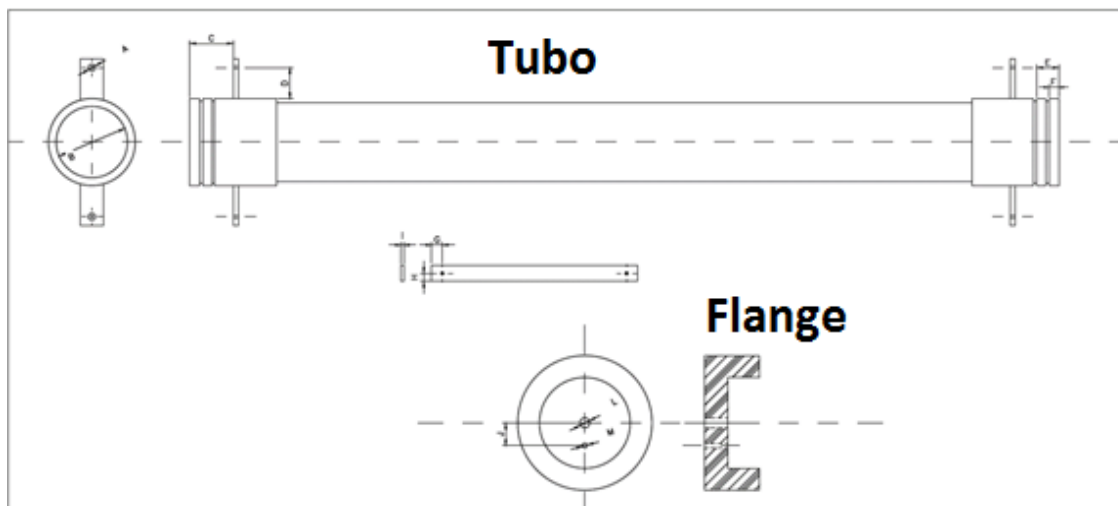


Figura 8- Esquemas ilustrando o tubo de inox e o flange de teflon utilizados para produção do carvão ativado. As dimensões de cada legenda serão apresentadas a seguir A = 10 mm, B = 100 mm, C = 30 mm, D = 50 mm, E = 25 mm, F = 15 mm, G = 10 mm, H = 10 mm, I = 5,0, J = 15mm, L = 15 mm e M = 10 mm.



Figura 9- Imagens do forno tubular da marca Jung com o tubo de aço inox acoplado com o flange de teflon.

As amostras do endocarpo de babaçu impregnadas com H_3PO_4 foram acomodadas no cadinho mostrado na Figura 10. O cadinho apresentado foi moldado e construído utilizando um cimento refratário, possuindo 24 cm de comprimento e 16 cm de diâmetro. Tal cadinho foi utilizado no processo de ativação, pois esses processos necessitam de grande quantidade de amostra.



Figura 10 - Imagem do cadinho de cimento refratário utilizado nos tratamentos térmicos.

4.3 Calibração do forno tubular utilizado nos tratamentos térmicos

Antes da realização de qualquer tratamento térmico, o forno tubular foi calibrado (Figura 11) para verificação da temperatura real a que as amostras seriam submetidas e a determinação da região útil em que as amostras poderiam ser acomodadas.

A apresenta a curva de temperatura programada, em preto, e em azul a curva de temperatura medida com o auxílio de um termopar na posição da amostra. É possível observar uma grande diferença entre a curva programada e a curva com a temperatura real da amostra, chegando a aproximadamente 80 °C de diferença no patamar. Essa diferença está associada à posição do medidor de temperatura do forno, que se encontra na parte externa do tubo de inox. Devido a essa posição do termopar e ao grande diâmetro do tubo (20 cm) existe um gradiente vertical de temperatura considerável. A fim de contornar esse problema experimental, em todos os tratamentos realizados neste forno sempre foi considerado um incremento de 80 °C na temperatura ajustada no programa de aquecimento.

Em conjunto com esse gradiente vertical que o forno possui também há um gradiente horizontal de temperatura, já que o forno possui uma pequena região em que a temperatura é constante e próxima de seu valor máximo. Essa calibração também foi realizada e é mostrada Figura 11. Para essa calibração, o termopar externo foi colocado na posição central do forno e sua posição foi variada em intervalos de 2 cm. Dessa forma, foi feito um mapeamento do gradiente horizontal. Esse tipo de mapeamento é muito importante, pois o cadinho utilizado para o processo de ativação possui um comprimento de 22,0 cm e pode haver um gradiente de temperatura dentro da própria amostra, possivelmente acarretando em propriedades físicas e químicas distintas no material. Os resultados obtidos mostram que haverá um pequeno gradiente de temperatura de aproximadamente 20 °C ao longo do cadinho, o que é

um valor relativamente pequeno se considerada a grande dimensão tanto do tubo de alumina quanto do cadinho. Vale a pena ressaltar, que variações dessa ordem ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) produzem em geral efeitos pequenos em materiais lignocelulósicos ^{95,96}.

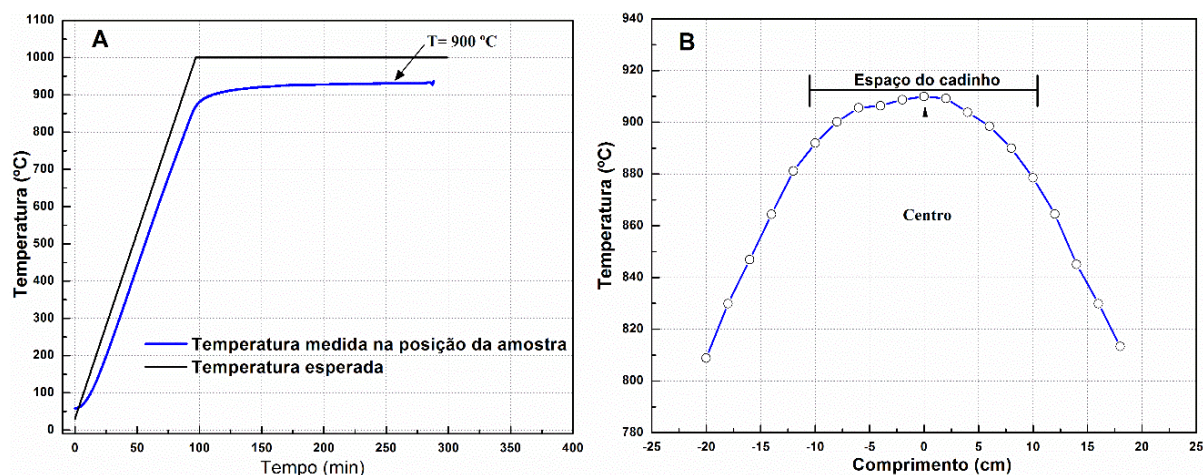


Figura 11- (A) Curva de calibração do forno Jung: a linha em azul corresponde à temperatura medida na posição da amostra e a linha em preto à temperatura programada. (B) Variação da temperatura em diferentes posições ao longo do tubo de inox em torno da posição em que é centralizada a amostra.

4.4 Carvão ativado

O material de biomassa utilizado neste trabalho para a produção dos carvões ativados foi o fruto do babaçu exibido na Figura 12A. Entretanto nem todo o fruto foi utilizado neste estudo. A casca e o mesocarpo foram descartados, ficando somente o endocarpo do babaçu, como pode ser observado na Figura 12C. Após o processo mecânico de retirada da casca e do mesocarpo, o endocarpo de babaçu foi levado a um moinho de facas para o seu processamento até que as partículas atingissem diâmetro máximo correspondente à peneira de 0,6 mm ou 30 mesh. Devido ao tipo de processamento a que o endocarpo de babaçu foi submetido, o pó resultante foi submetido a uma lixiviação ácida para retirada de qualquer contaminante metálico eventualmente adicionado ao pó do endocarpo de babaçu. A lixiviação ácida foi realizada com uma solução ácida de HCl 1 mol. L^{-1} por 3 h sob agitação à temperatura ambiente foi possível observar que a solução apresentou uma coloração amarelada que está associada a presença de Fe^{3+} presente na solução. Após o tratamento ácido o pó foi lavado e filtrado sob vácuo até atingir o pH 7.

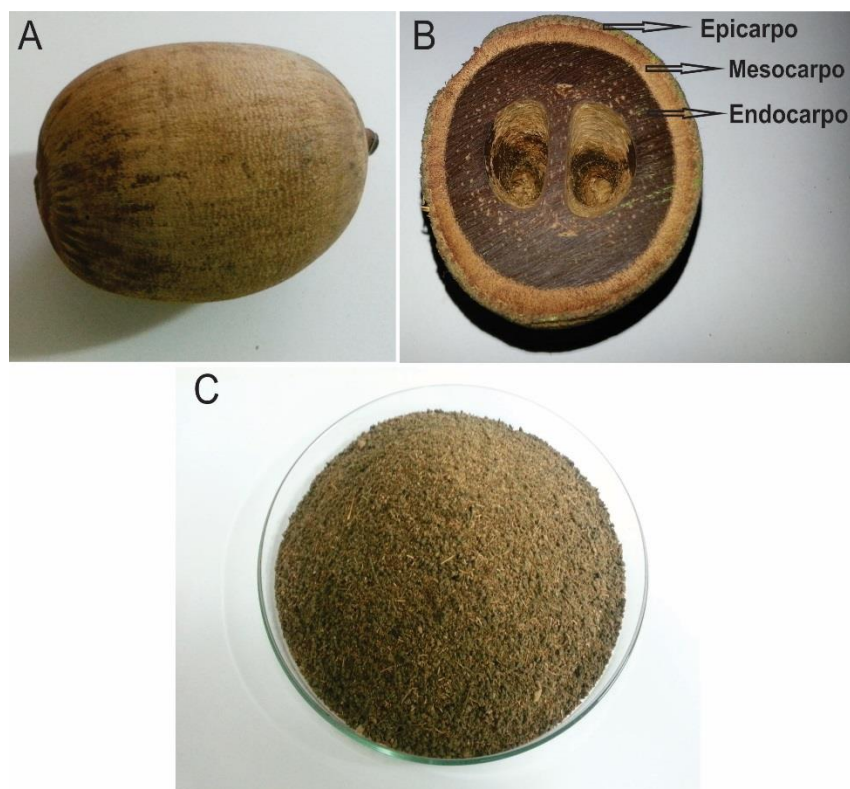


Figura 12- Imagens do babaçu in natura (A), de um corte transversal no babaçu (B) e do endocarpo de babaçu moído (C).

4.5 Processo de ativação

O procedimento escolhido neste trabalho para preparação dos carvões ativados foi o método de ativação química, utilizando como agente ativador o ácido fosfórico (H_3PO_4) e seguindo métodos conhecidos e bem estabelecidos na literatura. Em um béquer, 750 g de ácido fosfórico concentrado (85%) foram adicionados a 250 g de endocarpo de babaçu (EB) que possui o nome científico "*Orbignya phalerata Martius*"⁹⁷ obtendo-se uma razão em massa de EB/ H_3PO_4 de 0,34 aproximadamente. À mistura foi adicionada água destilada até cobrir todo o pó de endocarpo de babaçu impregnado com ácido fosfórico e então a mistura foi submetida a agitação mecânica com o auxílio de agitador por um período de 24 h em temperatura ambiente. Terminado o processo de impregnação com ácido fosfórico, a amostra foi aquecida à temperatura de 110 °C para eliminação do excesso de água. A seguir, o material impregnado foi transferido para uma bandeja de vidro e levado à estufa a 110°C para secagem inicial por um período de aproximadamente 12 h. Após a secagem a amostra foi introduzida em um cadinho de concreto previamente calcinado e submetida a um tratamento térmico à temperatura de 700 °C por 1 h sob fluxo de N_2 . O pó resultante,

carvão ativado, foi macerado e lavado e filtrado sob vácuo até que o pH estivesse próximo a 7. O carvão ativado produzido será chamado de EBCP apresentando um rendimento em massa de 22,5%. O cálculo relativo ao rendimento no processo de ativação química foi feito a partir da massa do EB natural sem a adição do H_3PO_4 ²⁴ alcançando valores de 24% de rendimento⁹⁸.

4.6 Síntese dos nanocompósitos contendo os fosfatos de metais de transição

Como descrito no Capítulo 1, o método de coprecipitação foi utilizado para preparar os nanocompósitos contendo os fosfatos de metais de transição. A amostra contendo as nanopartículas de fosfato de ferro foi sintetizada a partir de 50,0 g do endocarpo de babaçu ativado quimicamente (EBCP) e 74,28 g do composto sólido $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Como agente precipitante utilizaram-se 2,0 L de uma solução aquosa $1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaOH. A base foi adicionada lentamente com uma auxílio de uma bomba peristáltica construída no Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC), como pode ser observado na ,Figura 14 a uma taxa de gotejamento de aproximadamente 10 mL/min por um período de 24 h sob agitação constante. Ao fim do processo de precipitação, a suspensão contendo os nanocompósitos foi lavada com água destilada com filtração a vácuo até que o pH estivesse próximo a 7. Nesse momento, o pó resultante da filtração foi transferido para o um béquer e adicionaram-se 50,0 g do sal de fosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e 1,0 L de água destilada. A solução contendo o sal de fosfato de amônio disperso no compósito foi seca a 110 °C. Após a secagem da amostra, a mesma foi triturada até que todo pó passasse por uma peneira com diâmetro de 70 mesh. A massa inicial de sal de ferro corresponde a aproximadamente 20,0 % Fe em massa no nanocompósito. Para a preparação dos nanocompósitos contendo Co e Ni, denominados EBCP_Co_Nat e EBCP_Ni_Nat, respectivamente, foi seguido o mesmo procedimento experimental da amostra EBCP_Fe_Nat, com diferença apenas na massa utilizada do sal de cada metal. Tal fato pode ser entendido tendo em vista que a massa molecular de cada sal utilizado é diferente. Para a produção dos nanocompósitos contendo níquel foram utilizados 47,66 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e para a produção dos nanocompósitos de cobalto foram utilizados 49,4 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

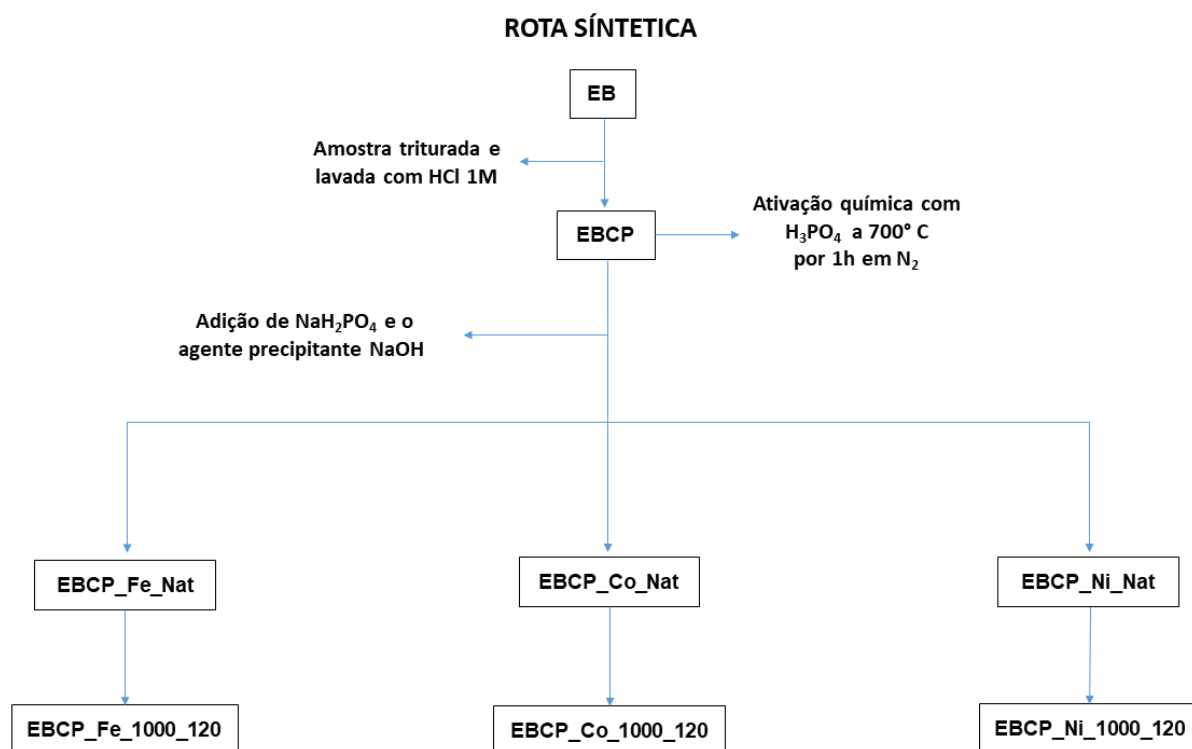
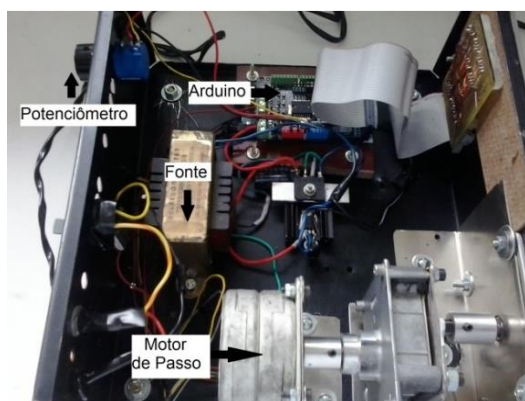


Figura 13- Fluxograma da preparação das amostras de carvão ativado e dos nanocompósitos de fosfeto de metais de transição

(a)



(b)

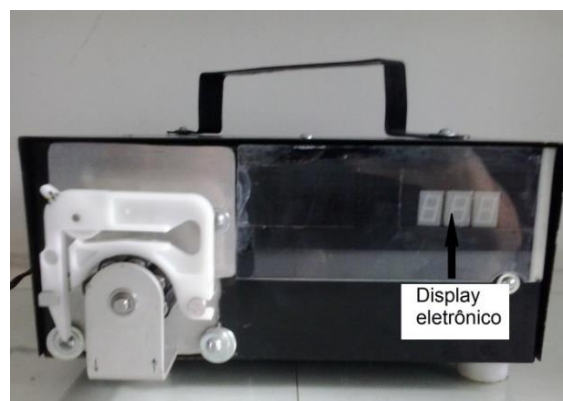


Figura 14: Bomba peristáltica. (a) apresenta os componentes eletrônicos e mecânicos para o funcionamento e (b) display eletrônico na parte externa.

Tabela 3 -Descrição das amostras utilizadas na tese.

| Nomenclatura | Temperatura de síntese (°C) | Tempo de tratamento térmico (min) |
|---------------------|------------------------------------|------------------------------------------|
| EBCP | 700 | 60 |
| EBCP_1000_120 | 1000 | 120 |
| EBCP_Fe_Nat | 25 | - |
| EBCP_Fe_1000_120 | 1000 | 120 |
| EBCP_Ni_Nat | 25 | - |
| EBCP_Ni_1000_120 | 1000 | 120 |
| EBCP_Co_Nat | 25 | - |
| EBCP_Co_1000_120 | 1000 | 120 |

Nat: Natural

4.7 Difractometria de raios-X

As análises de difração de raios-X das amostras pulverizadas foram realizadas em temperatura ambiente em um difratômetro de raios-X de pós da SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com o ângulo de difração (2θ) variado de 10 a 90° em intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do International Centre for Diffraction Data ⁹⁹, disponíveis no software PCPDFWIN versão 2.3. O perfil dos difratogramas de raios-X foram ajustados utilizando o software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) (freeware) ¹⁰⁰. Esse ajuste é realizado para determinar o tamanho médio de partícula e calcular a o percentual das fases cristalinas presentes nas amostras.

4.8 Análise textural

A análise textural, envolvendo a determinação de área específica e de volume e distribuição de tamanhos de poros, foi conduzida por fisissorção de N₂ em um equipamento da Quantachorme, modelo Autosorb-1. As amostras forma purgadas sob vácuo durante 24 h à temperatura de 80 °C com uma massa de aproximadamente 0,5 g de amostra em pó. As isotermas foram obtidas a partir da adsorção de N₂ à temperatura T = 77 K. O valor da massa sempre foi mensurado após a análise de

fisissorção. A partir das isotermas resultantes, calculou-se a área superficial específica pelo método BET ⁷³ e a distribuição do tamanho de poros pelo método NLDFT ¹⁰¹.

4.9 Microscopia eletrônica de varredura

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

4.10 Análise de fluorescência de raios-X

Os experimentos de fluorescência de raios-X (FRX) foram realizados à temperatura ambiente. As amostras foram depositadas em uma cela de polietileno específica para análises por FRX, cuja base é montada com um filme de politerftalato (ou Mylar®) bem esticado, a fim de se ter uma distribuição homogênea do feixe de raios-X incidente (Figura 15) e, então, submetidas à irradiação, utilizando um equipamento modelo EDX700 da Shimadzu (Figura 16), equipado com um tubo de raios-X de ródio (Rh) metálico. As condições gerais de irradiação foram 10 mm de colimação do feixe incidente por um período de 10 minutos por amostra. Todas as medias foram realizadas em parceria com o Laboratório de Cromatografia (LABCROM), no departamento de engenharia ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

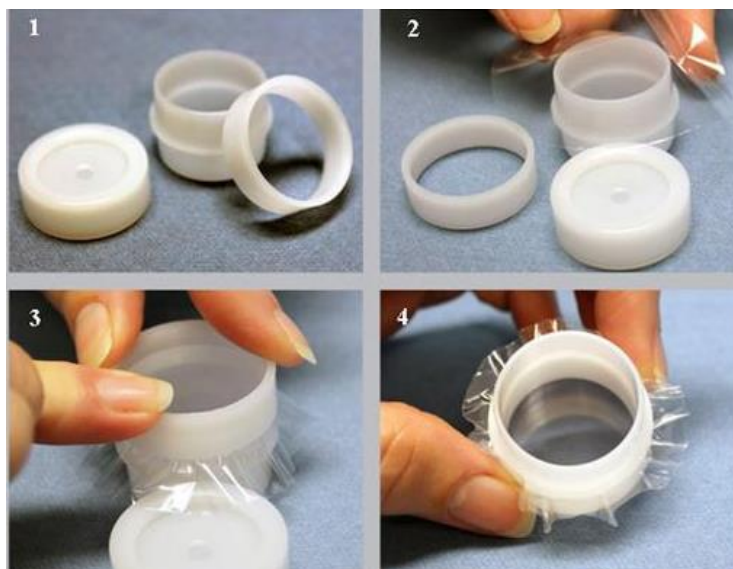


Figura 15- Componentes da célula de FRX usadas na montagem da amostra. (Fonte: adaptada de Panalytical. Acessado em 12/03/2020- http://www.panalytical.pt/upload_mm/a/f/2/1410_fullimage_Powders%20350x255.jpg)



Figura 16- Equipamento para análise de FRX, modelo EDX 700, marca Shimadzu.

Foram utilizados dois canais de energia para as análises de FRX. O primeiro canal é o de Sódio-Escândio (Na-Sc) e o segundo, Titânio e Urânio (Ti-U). O canal Na-Sc, foi operado com tensão de 15 kV, cujo intervalo de energia analisado variou de 0,00 a 20,48 keV e o passo de varredura foi de 0,01 keV. O segundo canal Ti-U foi operado com tensão de 50 kV, cujo intervalo de energia analisado variou de 0,00 a 40,92 keV e o passo de varredura foi de 0,02 keV. O canal de irradiação Na-Sc é mais apropriado para análise de elementos leves, por aplicar uma tensão mais baixa no tubo de Rh, excitando somente elementos que não necessitam de uma grande quantidade de

energia para emitir raios-X. Já o canal de irradiação Ti-U pode ser utilizado para todos os elementos da Tabela Periódica, por aplicar uma tensão mais alta no tubo de Rh, excitando também os elementos de número atômico mais alto.

Para realizar a quantificação dos elementos Fe, Ni, Co Si e P presentes nos nanocompósitos sintetizados foi realizada para cada elemento químico citado uma curva de calibração (Figura 17), utilizando como matriz um carvão ativado comercial da marca Merck.

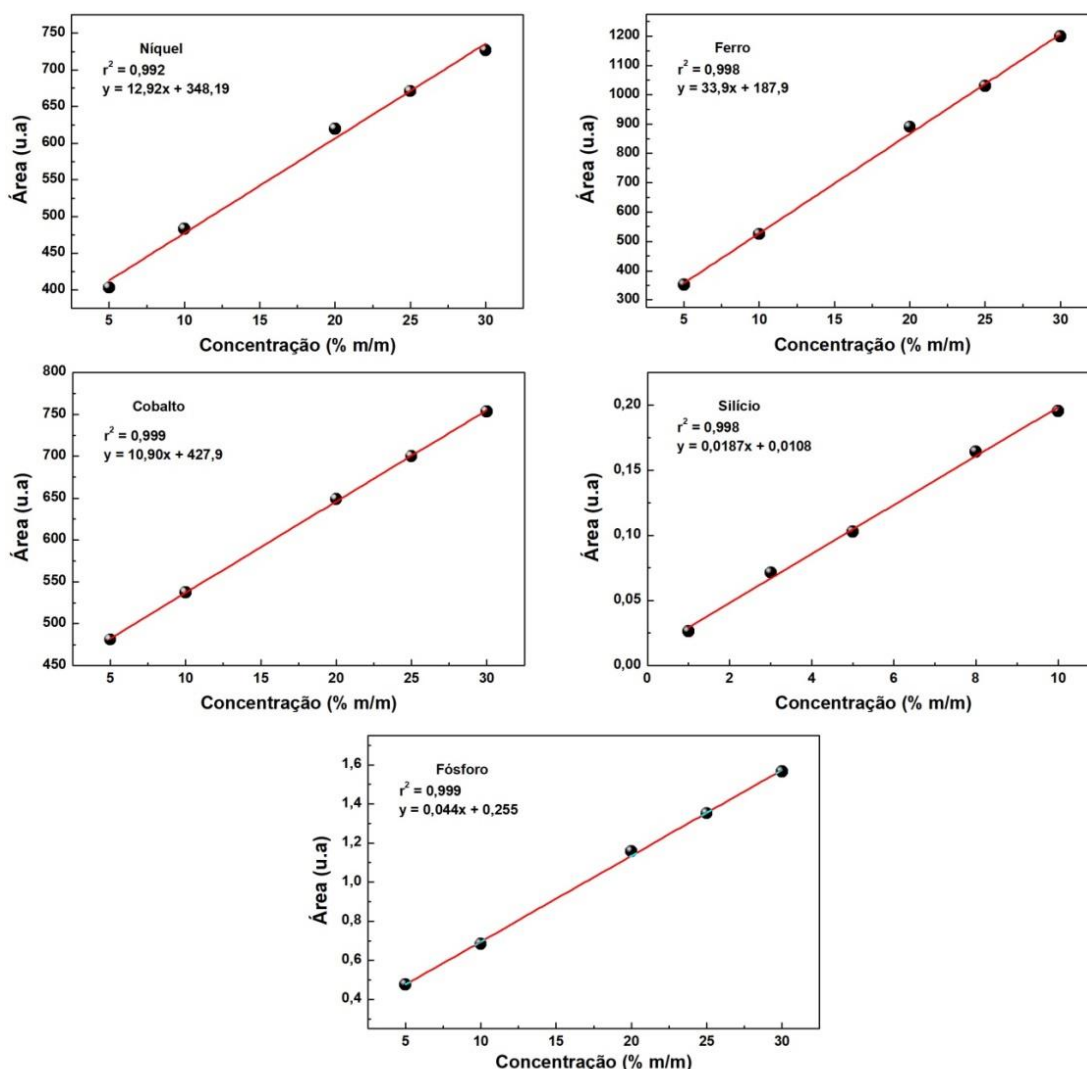


Figura 17- Análises de FRX realizadas nas misturas padrões contendo carvão ativado (Merck) com os metais Fe, Ni, Co, Si e P em diferentes concentrações.

A concentração dos metais presentes nas misturas foi otimizada para cada tipo de amostra para a curva de calibração do fosforo foi utilizado uma mistura com um padrão dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) nas concentrações de 5,0; 10,0; 20,0; 25,0

e 30,0 % m/m solubilizadas em um carvão ativado comercial da marca Merck. A linha em vermelho indica o ajuste linear realizados nos pontos experimentais obtidos pela FRX gerando assim uma equação de reta. A intensidade total obtida nas análises de FRX para os nanocompósitos será introduzida na equação da reta para determinação do percentual dos metais presentes.

4.11 Ensaios de adsorção em fase líquida

Por meio dos ensaios de adsorção em fase líquida foi avaliado o potencial de adsorção das amostras EBCP, EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120. Os adsorvatos estudados são o azul de metileno (Dinâmica), Ponceau S (Merk) e Eriocromo T (Sigma Aldrich), com estruturas moleculares ilustradas na Fig. 1. A concentração dos corantes foi determinada por espectrofotometria UV-Visível (espectrofotômetro modelo Lambda 45 da PerkinElmer), no comprimento de onda correspondente à absorvância máxima de cada corante ¹⁰²⁻¹⁰⁴ sendo: $\lambda_{\max} = 665$ nm para AM com uma concentração máxima de 30 mg.L^{-1} , $\lambda_{\max} = 595$ nm para o PS com concentração máxima de 60 mg.L^{-1} e $\lambda_{\max} = 530$ nm para o ET com concentração máxima de 60 mg.L^{-1} . Em todos os testes realizados as concentrações das soluções contendo os corantes foram as mesmas.

5.11.1. Ensaios cinéticos

A determinação do tempo de equilíbrio no processo de adsorção dos corantes foi realizada através de ensaios de adsorção, realizados em triplicata. Para tanto, cerca de 5,0 mg de cada nanocompósito foram adicionados em Erlenmeyers separadamente, sendo adicionados em cada um deles 100 mL da solução estoque de cada corante. Em seguida, as misturas foram acidificadas com uma solução de H_2SO_4 0,1mol/L até que atingissem $\text{pH} = 3$ ⁹⁰. Os frascos permaneceram sob agitação em uma mesa agitadora orbital de bancada da marca *Ethiktechnology* modelo 190-1 operando em uma rotação de 150 rpm. Os valores de absorvâncias referentes aos corantes foram medidos em intervalos que variam de 30 a 30 minutos, retirando pequenas alíquotas de cada solução de aproximadamente 5,0 mL. Após a determinação da absorvância das alíquotas retiradas as soluções foram devolvidas para os respectivos Erlenmeyers para que não haja interferência na concentração dos corantes.

5.11.2. *Ensaio de adsorção em fase líquida acoplada à reação de Fenton:*

Os ensaios que visam investigar a capacidade de remoção dos corantes via reação Fenton foram realizados em triplicata à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) sob iluminação padrão para escritório na ordem de 500 lúmens (lâmpada de LED). O procedimento utilizado para determinação da remoção dos corantes via adsorção / reação Fenton foram realizados de forma similar ao relatado para o estudo cinético. Contudo, modificou-se o tempo de adsorção, passando a ser de 24 h com as soluções sob constante agitação e sem interrupções, de forma a ser atingido o completo equilíbrio no processo de adsorção. Depois de 24 h, foram adicionados 2,0 mL de H_2O_2 30% v/v para iniciar a reação de Fenton e a mistura foi mantida sob agitação durante mais 5,5 h. Durante esse período, foram retiradas alíquotas, em intervalos de 30 min, a fim de medir a absorbância de cada solução.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização química e estrutural dos nanocompósitos contendo Fe

Os resultados de análise elementar do carvão ativado (EBC_P) e dos nanocompósitos sintetizados (EBCP_Fe_Nat), assim como os seus produtos após tratamentos térmicos (EBCP_Fe_1000_120), são apresentados na Tabela 4. A amostra EBCP apresenta teor de carbono e oxigênio na ordem de 55 e 33 % m/m, respectivamente, e um teor de fósforo de 6,5% m/m oriundo do processo de ativação química com o H_3PO_4 ⁹⁸. O teor de silício de 4,5% m/m, se deve à sua ocorrência natural no endocarpor de babaçu. No caso da amostra EBCP_Fe_Nat observa-se uma redução significativa nos teores relativos de carbono e oxigênio para 39 e 25 % m/m, respectivamente, o que já era esperado devido à inserção das nanopartículas na superfície do carvão ativado EBCP. O aumento nos teores de hidrogênio, ferro e fósforo pode ser explicado pela inserção do sal de fósforo ($NH_4H_2PO_4$) no processo de síntese. Após o tratamento térmico da amostra EBCP_Fe_Nat a 1000 °C por 120 min (amostra EBCP_Fe_1000_120) é possível observar uma redução nos teores de oxigênio (25 para 6% m/m) e uma moderada redução no teor de fósforo (de 19,9 para 16,7% m/m). A redução desses teores e o aumento dos teores de C e Fe de 39 para 58 %m/m e de 7,3 para 15,2% m/m, respectivamente podem ser explicada pelo fato que na superfície dos carvões ativados há uma grande quantidade de grupos oxigenados e grupos fosfatos devido ao agente ativante e, com o aumento da temperatura, esses grupos oxigenados e fosfatos são decompostos na forma de gases como CO, CO₂, H₂O e PH₃, dentre outros ^{54,57}.

Tabela 4 - Resultados de análise elementar e fluorescência de raios-X (valores percentuais em massa) do carvão ativado e dos nanocompósitos sintetizados.

| Amostra | C ^a (%m/m) | H ^a (%m/m) | N ^a (%m/m) | O ^a (%m/m) | Fe ^b (%m/m) | Si ^b (%m/m) | P ^b (%m/m) |
|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| EBCP | 55 (2) | 0,7 (1) | 0,34 (3) | 33 (2) | - | 4,5 (2) | 6,5 (3) |
| EBCP_Fe_Nat | 39 (1) | 6,2 (2) | 2,12 (4) | 25 (1) | 7,3 (1) | 1,4 (1) | 19,9 (3) |
| EBCP_Fe_1000_120 | 58 (2) | 0,9 (2) | 1,43 (5) | 6 (1) | 15,2() | 1,9 (2) | 16,7 (4) |

^a Teores de C, H, N e O: análise elementar.

^b Teores de Fe, Si e P: FRX.

As Figura 18 e Figura 19 apresentam as imagens de MEV das amostras EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120, respectivamente. Essas amostras apresentam características morfológicas similares. A amostra EBCP_Fe_Nat (Figura 18) exibe estrutura celular típica de um vegetal, formada por canais e paredes com diâmetros na faixa de 6 a 8 μm ⁹⁶, o que pode ser visto de forma mais clara na ampliação apresentada na Figura 18b.

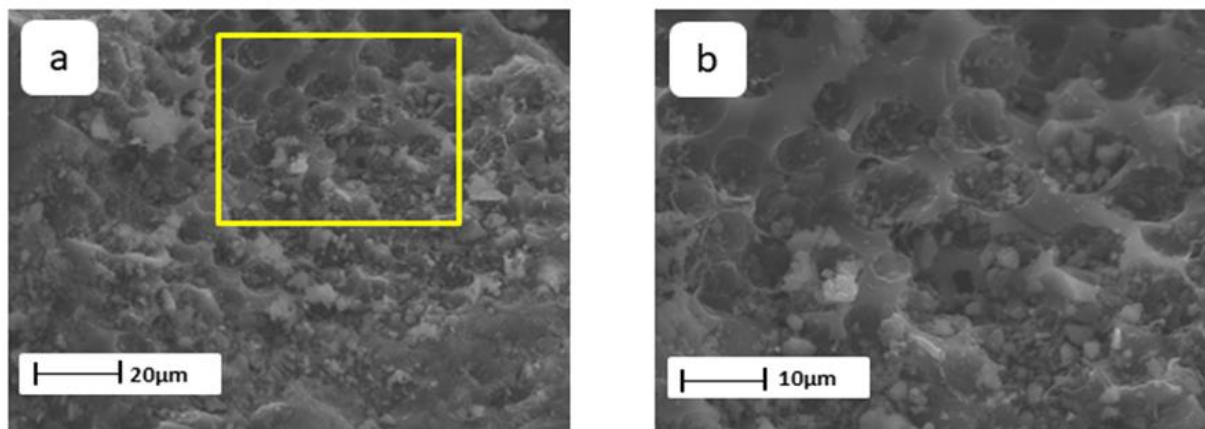


Figura 18 - Imagem de MEV da amostra EBCP_Fe_Nat com diferente magnificação. O retângulo em amarelo em (a) corresponde à área expandida em (b).

A amostra EBCP_Fe_1000_120, cuja imagem de MEV é apresentada na Figura 19, ainda apresenta traços de uma morfologia típica de um carvão ativado indicando que o processo de síntese e o tratamento térmico não alterou de forma significativa a morfologia da amostra. Contudo, a ampliação (Figura 19b) permite observar na superfície das partículas duas estruturas atípicas que não haviam sido observadas na amostra EBCP_Fe_Nat (Figura 18). A primeira diferença observada é a presença de uma estrutura com formato esferoidal dentro dos canais do carvão ativado. A segunda, é uma estrutura dispersa na forma de pequenas partículas, sem geometria definida, de cor cinza claro (que, em imagens de MEV, é característica de regiões com reduzida condutividade elétrica), e presente em grande quantidade.

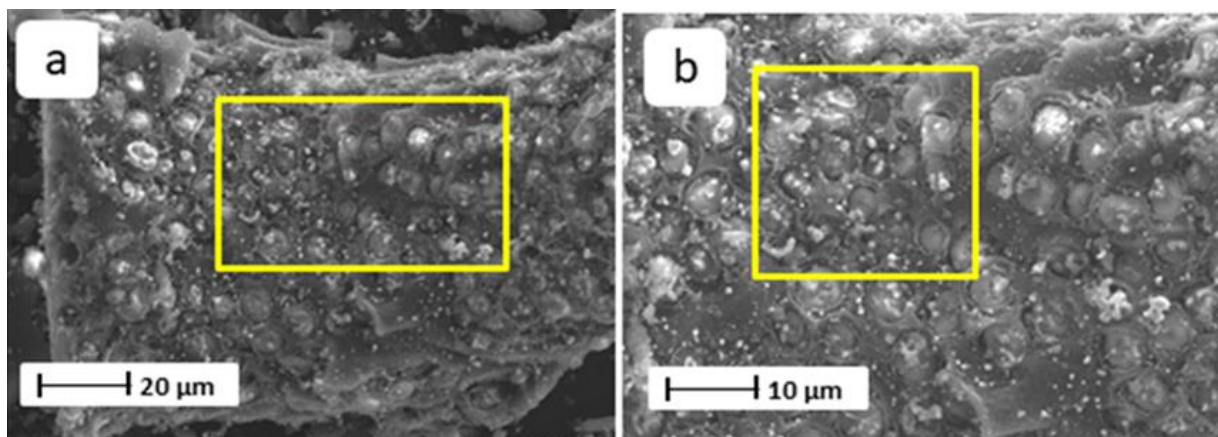


Figura 19 - Imagem de MEV da amostra EBCP_Fe_1000_120 (a). O retângulo amarelo em (a) corresponde à área expandida em (b). O quadrado em amarelo em (b) corresponde à área em que o mapeamento elementar do EDS foi realizado.

Para entender melhor a natureza dessas estruturas, uma análise de mapeamento elementar com o EDS (considerando os principais elementos detectados: C, O, Fe, P e Si) foi realizada na amostra EBCP_Fe_1000_120 (Figura 19). A partir do mapeamento (Figura 20) foi possível observar claramente que as estruturas de geometria esferoidal são compostas dos elementos silício e oxigênio, sendo, portanto, associadas à sílica (SiO_2) oriundo da composição natural do EB. De acordo com Yapuchura⁹⁷ e colaboradores a existência dos fitólitos (com formato de “roseta”) no EB, possui uma localização preferencial na lateral das fibras celulósicas da biomassa e com o aumento de temperatura a uma mudança na sua morfologia^{97,98,105}. Além disso, as pequenas partículas sem geometria definida e de cor mais clara foram identificadas como sendo compostas por ferro e fósforo, como pode ser claramente observado nos mapeamentos exibidos na Figura 20, indicando que houve a formação de um composto contendo esses dois elementos químicos.

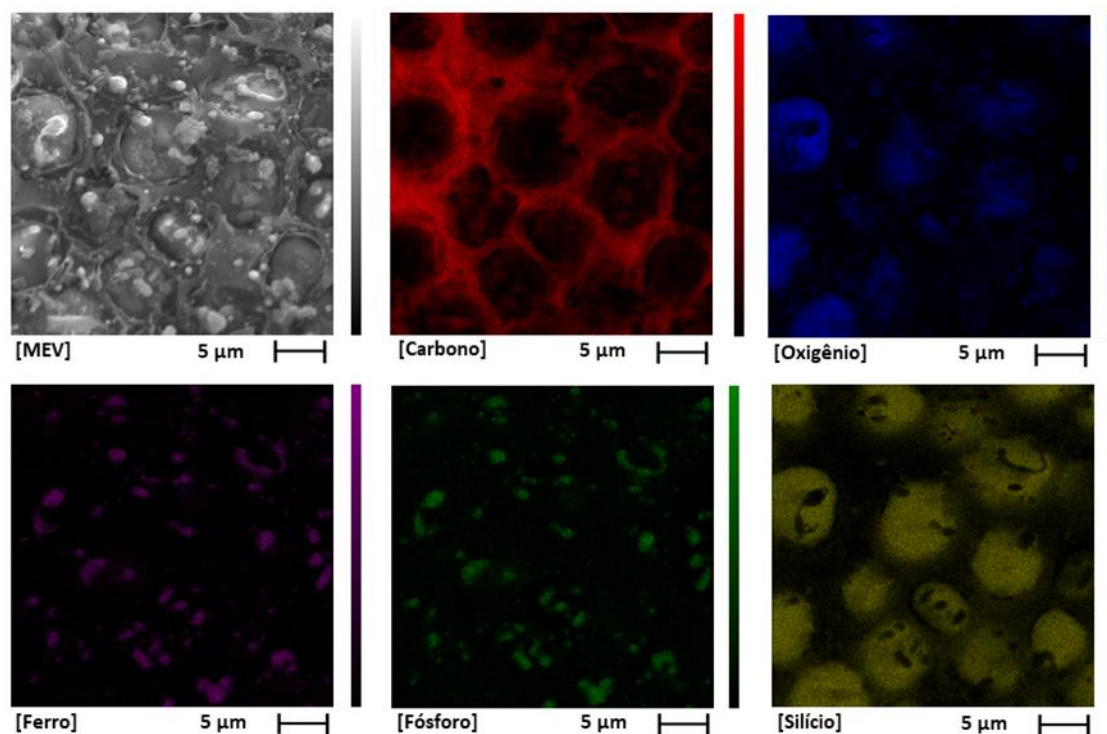


Figura 20 - Imagem de MEV da amostra EBCP_Fe_1000_120 (acima e à esquerda) que corresponde ao mapeamento com EDS dos elementos C (vermelhor), O (azul), Fe (roxo), P (verde) e Si (amarelo), separadamente.

A Figura 21 exibe os difratogramas de raios X registrados para as amostras EBCP, EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120. Os padrões de DRX das amostras EBCP e EBCP_Fe_Nat são compostas apenas de máximos alargados associados à estrutura turbostrática da matriz de carbono ¹⁰⁶. A ausência de picos de difração associados às fases contendo Fe no padrão de DRX da amostra EBCP_Fe_Nat indica que essas são fases amorfas ou nanoestruturadas, dando origem a máximos de difração alargados e mal definidos, ocultos pelo máximo alargado associado ao carbono turbostrático ¹⁰⁷. Após o tratamento térmico a 1000 °C por 120 min, é possível observar diferenças acentuadas entre os difratogramas de raios X das amostras EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120. O padrão DRX da amostra EBCP_Fe_1000_120 mostra vários picos de difração bem definidos, que foram atribuídos às fases FeP (JCPDS-390809) e Fe₂P (JCPDS-893690)¹⁰⁸⁻¹¹⁰, conforme indicado na Figura 21.

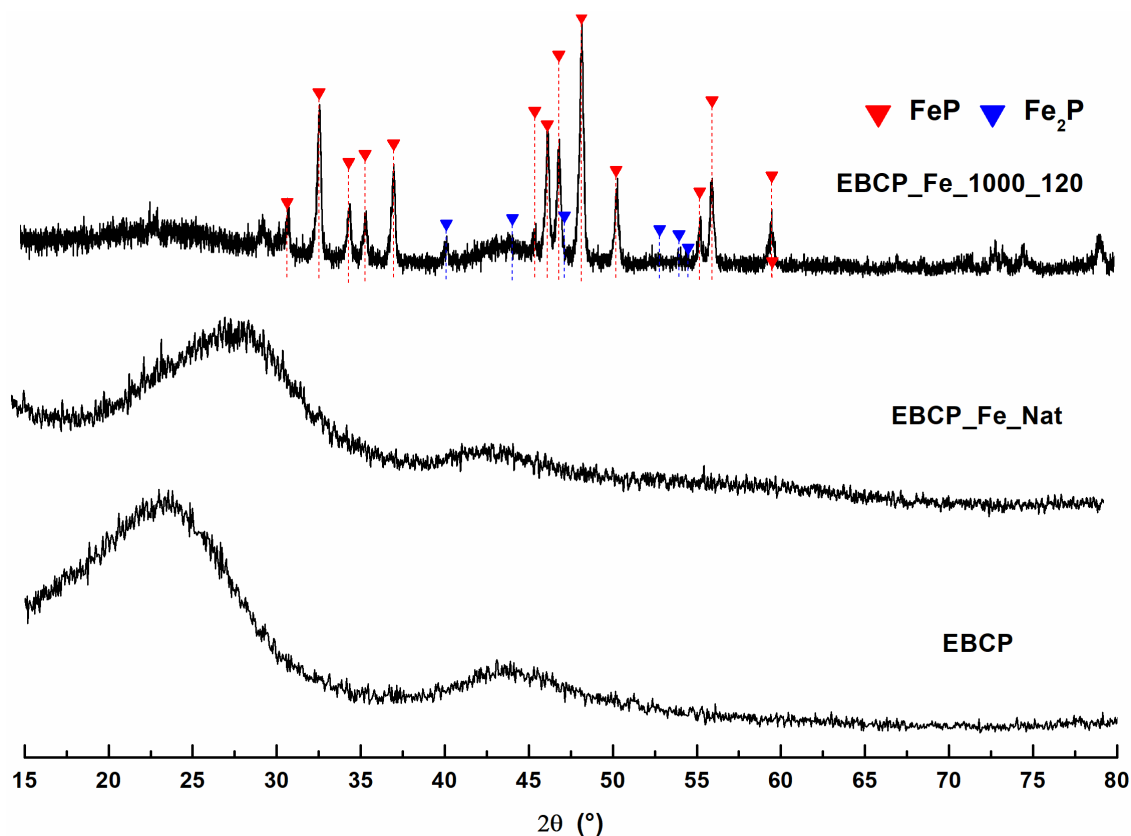


Figura 21 - Difratomogramas de raios X registrados em temperatura ambiente para as amostras EBCP, EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120.

Para obter uma caracterização estrutural mais detalhada das fases identificadas no difratograma de raios X, realizou-se um refino de estrutura a partir do difratograma de raios X obtido para a amostra EBCP_Fe_1000_120 (Figura 22). Os principais objetivos na realização do refino de estrutura, considerando as contribuições das duas fases de fosfeto de ferro identificadas (FeP e Fe₂P); os resultados são mostrados na Figura 22. Os principais objetivos deste procedimento consistem em quantificar os percentuais de cada fase cristalina presente na amostra e estimar os tamanhos médios de cristalito correspondentes a cada fase. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.

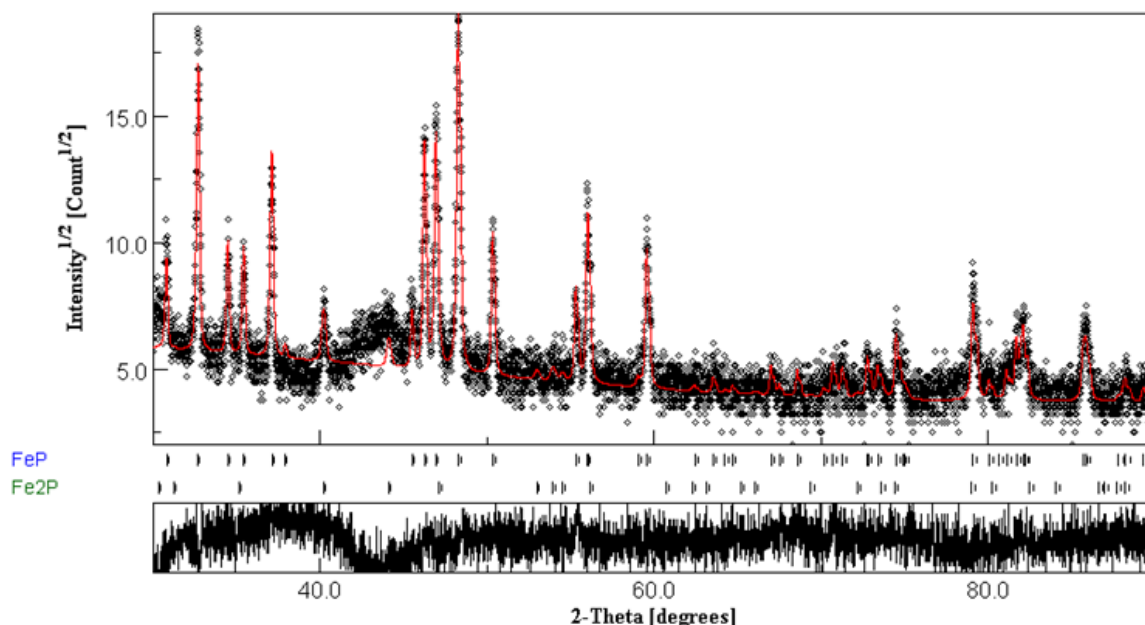


Figura 22 – Experimental (círculos pretos) e simulado (linha vermelha) do DRX da amostra EBCP_Fe_Nat_1000_120. O difratograma simulado foi obtido por refinamento de estrutura, considerando as contribuições das duas fases indicadas na Figura (FeP e Fe₂P). A curva de resíduo é mostrada na parte inferior da Figura.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos a partir do refino de estrutura efetuado para a amostra EBCP_Fe_1000_120.

| Amostra | Fase cristalina | % de cada fase | Tamanho médio de cristalito (nm) |
|------------------|-------------------|----------------|----------------------------------|
| EBCP_Fe_1000_120 | FeP | 93 ± 1 | 260 ± 10 |
| | Fe ₂ P | 7 ± 1 | 65 ± 8 |

Dessa forma, a partir do refino de estrutura realizado no difratograma de raios X da amostra EBCP_Fe_1000_120, pode-se observar a presença das fases FeP e Fe₂P, com frações de volume de 93 e 7%, respectivamente. A presença da fase Fe₂P pode ser entendida como resultado de um processo de redução térmica, por meio do qual os óxidos e/ou fosfatos presentes no material preparado são convertidos em fosfetos de ferro com consequência do tratamento térmico a 1000 °C^{105,111}. Esse processo é facilitado pelo fato de que a matriz de carbono apresenta um potencial redutor quando submetida a altas temperaturas sob uma atmosfera inerte^{107,112}. Vale a pena ressaltar que no trabalho publicado por Viali e colaboradores¹¹³ que utiliza o mesmo procedimento e reagentes para síntese, tem como fase dominante a fase Fe₂P com 80% e 20% da fase FeP. No trabalho desenvolvido por Viali, a única fonte de fósforo

utilizada foi o fosforo remanescente do processo de ativação. Por outro lado, neste trabalho foi adicionada uma fonte adicional de fosforo KH_2PO_4 gerando assim um excesso de fosforo que maximiza a formação da FeP como pode ser observado no refino de estrutura^{114,115}. O refino de estrutura também permite estimar o tamanho médio de cristalito, sendo aproximadamente 260 nm para a fase FeP e de 65 nm para a fase Fe_2P ^{56,105,116}. Esses valores são muito menores que os tamanhos das partículas ricas em Fe e P identificadas nas imagens SEM da amostra EBCP_Fe_1000_120 mostrada na Figura 20, que estão na faixa de tamanho do micrômetro. Assim, esses resultados indicam que essas partículas são compostas de agregados de fosfetos de ferro nanoestruturados, sendo o FeP a fase cristalina dominante presente no material¹¹⁷.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para as amostras EBCP, EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120 são apresentadas na Figura 23. O primeiro aspecto a ser analisado é o tipo de isoterma que cada amostra apresenta, ou seja, a sua classificação de acordo com a IUPAC¹¹⁸, pois a partir dessa classificação podemos obter de forma qualitativa informações sobre os tipos de poros que estão presentes e, com o auxílio da curva de distribuição do tamanho médio de poros, determinar as frações de micro e mesoporos na estrutura desses materiais.

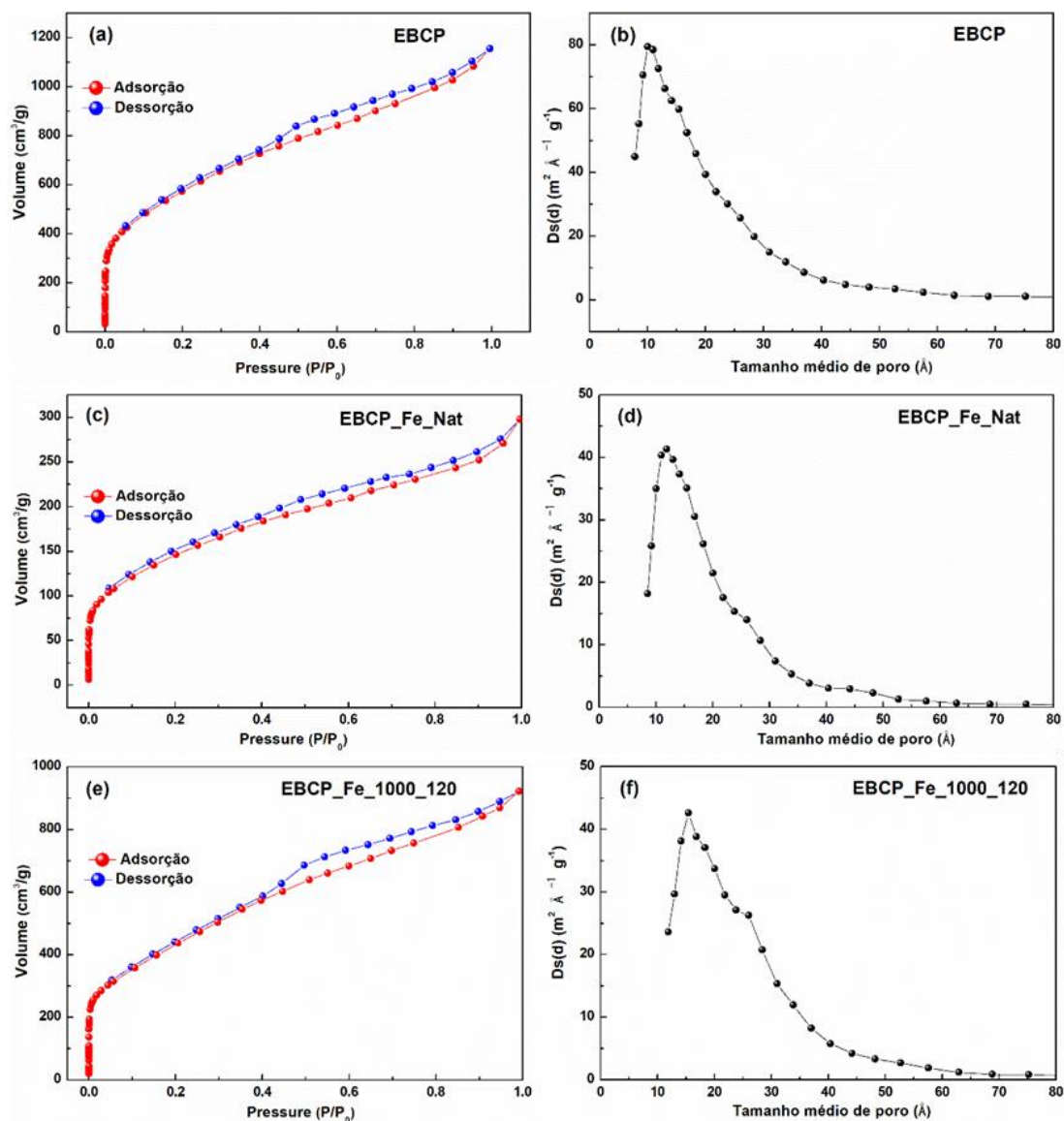


Figura 23 - Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N_2 a 77 K corresponde QSDFT e as distribuições de tamanhos médios de poros obtidas para as amostras tratadas termicamente: (a), (b): EBCP; (c) e (d): EBCP_Fe_Nat; (e) e (f): EBCP_Fe_1000_120.

As isothermas obtidas para todas as amostras assemelham-se ao formato de uma isoterma do tipo I, devido ao aumento abrupto da quantidade de N_2 adsorvida em baixas pressões relativas, o que é característico de materiais microporosos²³. Além disso, todas as curvas apresentam traços de uma curva do tipo IV devido à ocorrência de uma histerese (que são típicas de materiais mesoporosos) e sem a saturação do volume de gás adsorvido para pressões relativas altas. Consequentemente, as curvas de distribuição do tamanho poros (Figura 23b, 23d e 23f) indicam a presença de uma ampla e heterogênea distribuição de tamanhos de poros em todas as amostras, com contribuições nas faixas de micro e mesoporos.

As propriedades texturais das amostras são resumidas na Tabela 6. A amostra EBCP apresentou ASE de 2067 m²/g, valor típico de um carvão ativado com uma porosidade bem desenvolvida ^{2,72}, e a um volume de microporos de 0,670 cm³/g, o que corresponde a 41 % do volume total de poros. Após o processo de síntese da amostra EBCP_Fe_Nat o valor da ASE diminuiu para 1111 m²/g. Essa redução é esperada pois a adição das nanopartículas de ferro acarreta em uma redução na fração mássica do carvão ativado, que é o principal responsável pelo alto valor de ASE ¹¹³. Contudo, a incorporação de óxidos de ferro não influenciou o tipo de isoterma ou a distribuição do tamanho de poros, como pode ser observado nas Figura 23a e Figura 23c. Após o tratamento térmico a 1000 °C durante 120 min (amostra EBCP_Fe_1000_120) observa-se também um aumento da ASE (1602 m²/g) quando em comparação com o valor obtido para a amostra EBCP_Fe_Nat (1111 m²/g). Tal observação pode indicar que a incorporação dos compostos contendo ferro ocorre de maneira homogênea em toda a estrutura porosa do carvão ativado ^{19,72,112}.

Tabela 6- Resumo das propriedades texturais das amostras EBCP, EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120.

| Amostra | S _{BET} ^a (m ² /g) | V _{micro} ^b (cc/g) | V _{meso} ^c (cc/g) | V _{total} ^d (cc/g) | %micro | W ^e (Å) |
|------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|--------|--------------------|
| EBCP | 2067 | 0,670 | 0,945 | 1,615 | 41 | 20 |
| EBCP_Fe_Nat | 1111 | 0,371 | 0,486 | 0,857 | 43 | 19 |
| EBCP_Fe_1000_120 | 1602 | 0,470 | 0,836 | 1,306 | 36 | 23 |

^a ASE obtida pelo método BET; ^b Volume de microporos = volume cumulativo de poros abaixo de 2 nm; método QSDFT; ^c Volume de mesoporos = volume cumulativo de poros entre 2-50 nm; método QSDFT; ^d Volume total a P/P₀ = 0,99; ^e Tamanho médio de poros, obtido a partir do método QSDFT.

É interessante observar que a fração de volume de microporos em relação ao volume total de poros aumentou de 41% da amostra EBCP para 43% para a amostra EBCP_Fe_Nat, indicando que as nanopartículas produzidas estariam dispersas de maneira homogênea na superfície do carvão ativado, pois houve uma redução muito elevada na ASE de 2067 (amostra EBCP) para 1111 m²/g (amostra EBCP_Fe_Nat) e um pequeno aumento no percentual da classe de microporos da amostra EBCP_Fe_Nat. Essa redução na ASE indica que houve um preenchimento dos poros do carvão ativado de forma homogênea. No entanto, nenhuma diminuição notável no tamanho médio de poros foi observada.

Em contrapartida, com o aumento da temperatura no tratamento térmico, diferenças claras aparecem nas distribuições de tamanho de poro. A amostra contendo as nanopartículas de fosfeto de ferro apresentaram um aumento na área superficial em função do tratamento térmico passando de 1111 para 1602 m²/g. Este resultado sugere que, as reações envolvendo espécies contendo Fe e P e a matriz de carbono desempenham um papel significativo na evolução das características estruturais e texturais dos nanocompósitos preparados. É interessante notar que a amostra tratada termicamente (EBCP_Fe_1000_120) mostrou uma diminuição importante (de 41 para 36 %) na contribuição de microporos para o volume total de poros, após o tratamento térmico (Tabela 6) que podem estar relacionados a coalescência da classe de microporos^{70,71}.

Em outras palavras, os valores da Tabela 6 mostram que após o tratamento térmico, a contribuição do volume de mesoporos para o volume total de poros aumentou cerca de 58 % ocasionado pela eliminação da fonte de fósforo (KH₂PO₄) após o tratamento térmico. Conseqüentemente, um ligeiro aumento no tamanho médio de poro é observado, de 19 Å para EBCP_Fe_Nat até 23 Å para EBCP_Fe_1000_120. Esse aumento no tamanho médio dos poros pode estar relacionado a formação das nanopartículas de fosfeto de ferro na superfície do carvão ativado^{105,113}.

6.2. Ensaio de adsorção e degradação de corantes

Com o crescente interesse no tratamento de águas contaminadas com corantes, torna-se grande as chances de aplicação das nanopartículas de fosfato de ferro, produzidas neste estudo, como adsorventes e catalisadores de baixo custo. Para avaliar a cinética do processo de adsorção de corantes como AM, PS e ET com os adsorventes EBCP, EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120 os dados da quantidade adsorvida em função do tempo de contato foram aplicados dois modelos cinéticos: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem^{65,69} que foram ajustados por um processo de linearização apropriado^{119,120}. A avaliação da adequação dos ajustes foi realizada pela comparação dos valores dos coeficientes de determinação (R^2). Entre os modelos testados, os melhores ajustes obtidos neste estudo (para todas as amostras) foram os que utilizaram o modelo de pseudo-segunda ordem. Os resultados são mostrados na Figura 24, onde as plotagens cinéticas são exibidas juntamente com as plotagens linearizadas correspondentes ao uso do modelo de pseudo-segunda ordem. Achados semelhantes foram relatados na literatura para outros estudos de adsorção envolvendo carvão ativado e outros adsorventes^{60,66,121}.

A Tabela 7 apresenta um resumo dos resultados obtidos para o correspondente a cada corante e adsorvente. Esses resultados mostram que a capacidade máxima de adsorção de corante é alcançada para o corante MB, atingindo um valor de 334 mg.g⁻¹ para a amostra EBCP_Fe_1000_120. A capacidade de adsorção é menor no caso dos outros corantes, seguindo a ordem AM > ET > PS para todos os três adsorventes aqui analisados. Essa é precisamente a ordem inversa dos tamanhos moleculares das moléculas de corante (iguais a 13,6 ; 14,6 e 19,2 Å para AM, ET e PS, respectivamente¹²²), o que sugere que os tamanhos moleculares desempenham um papel significativo no processo de adsorção para cada caso.

A variação na capacidade de adsorção dos corantes para os diferentes adsorventes segue aproximadamente a tendência dos valores de ASE ou dos volumes de poros. Vale ressaltar que as moléculas dos três corantes utilizados (AM, ET e PS) possuem tamanhos médios compatíveis com o tamanho da classe de microporos (abaixo de 20 Å). Isso explica por que o processo de adsorção dos corantes é favorável para os três adsorventes aqui analisados. Além disso, embora a amostra EBCP_Fe_1000_120 tenha uma ASE menor em comparação com a amostra EBCP, sua alta eficiência nos

processos de adsorção dos três corantes pode ser explicada pelo fato de que essa amostra possui uma fração de volume de mesoporo maior (consulte a Tabela 6), que é deve contribuir para a capacidade de adsorção, principalmente no caso da molécula PS (cujo tamanho está próximo do limite entre as faixas de tamanho de microporos e mesoporos). Além disso, a estrutura turbostrática da amostra EBCP_Fe_1000_120 (tratada termicamente a 1000 °C) é composta por planos semelhantes ao grafeno com uma estrutura mais organizada em comparação com as outras amostras (tratadas termicamente a temperaturas substancialmente mais baixas). Isso contribui para o aprimoramento da interação eletrostática do empilhamento π - π ¹²³ entre as moléculas de adsorvato e as paredes dos poros adsorventes, levando a uma alta capacidade de adsorção para o nanocompósito tratado termicamente¹²⁴.

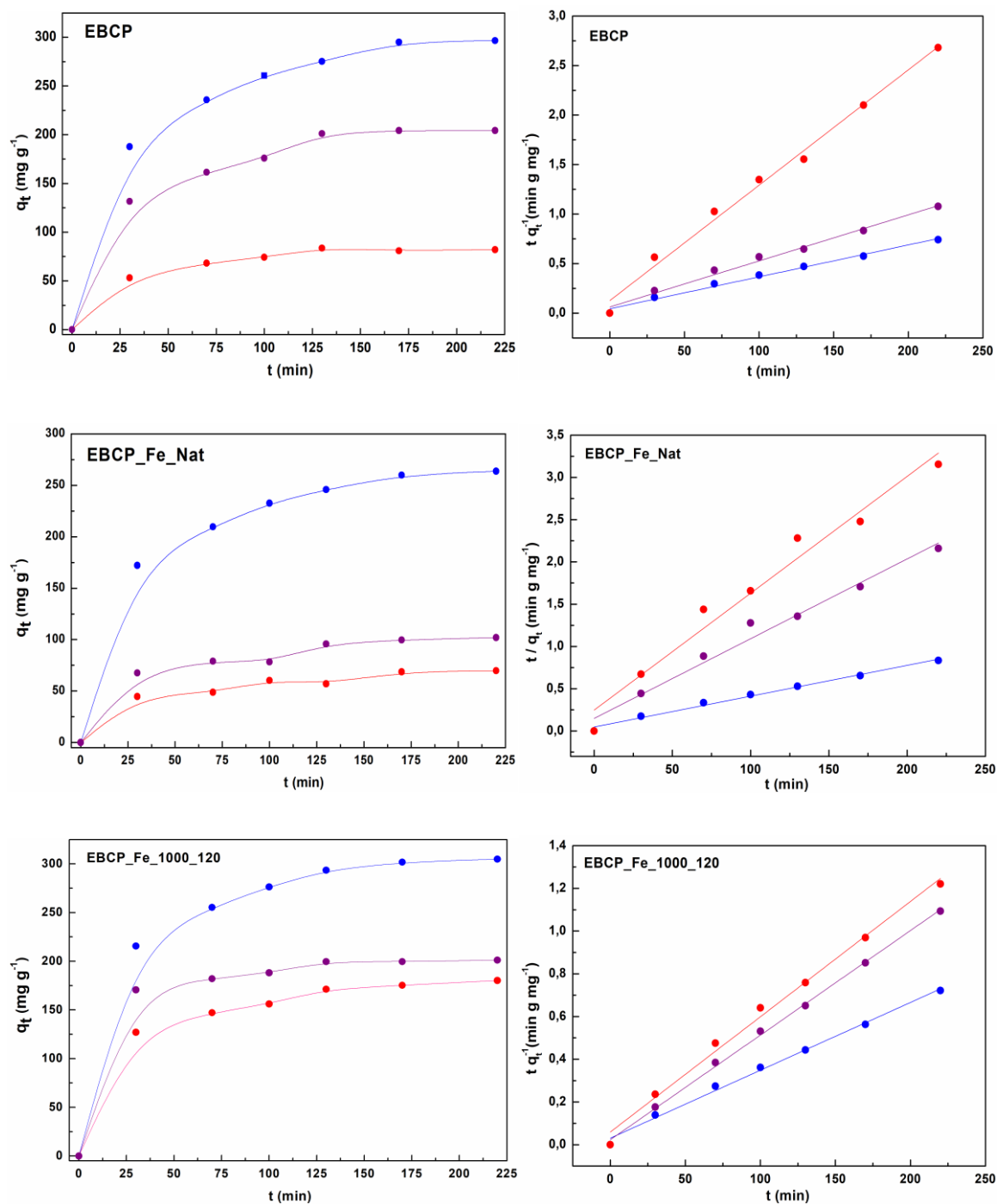


Figura 24 – Ensaio de cinética de adsorção: As imagens à esquerda apresentam a cinética de adsorção dos corantes AM (círculos azuis), ET (círculos roxos) e PS (círculos vermelhos) em cada adsorvente estudado. As curvas apresentadas são guias para os olhos. As imagens à direita exibem os ajustes lineares construídos a partir do modelo de pseudossegunda, correspondentes a cada curva de cinética de adsorção.

Em relação às constantes apresentadas na Tabela 7, observa-se que os valores de k_2 apresentam uma variação razoável entre os vários casos analisados. Mas vale ressaltar que todos os valores estão aproximadamente na mesma ordem de magnitude ($\sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$), com os valores máximos obtidos para a amostra EBCP_Fe_1000_120, que também concorda com relatórios anteriores sobre o uso da ordem dos pseudo-segundos para analisar a adsorção de corantes por carvão ativado¹²⁵.

Os resultados da análise cinética exibidos na Figura 24 indicam que o processo de adsorção dos corantes pelos adsorventes se aproxima de um platô de saturação após 4 h de adsorção. No entanto, a quantidade máxima de material adsorvido é distinta para cada corante, como mencionado acima. Assim, pode-se antecipar que a remoção desses corantes das soluções aquosas exclusivamente por adsorção não deve ser igualmente eficaz para os diferentes corantes estudados, o que torna importante a investigação de outras estratégias combinadas (por exemplo, reação de Fenton) para sua remoção.

Tabela 7- Parâmetros cinéticos obtidos usando o modelo de pseudossegunda ordem para ajustar os dados de adsorção para cada tipo de corante (AM, PS e ET) em cada diferente adsorvente utilizado.

| | Azul de metileno | | Eriocromo T | | Ponceau S | |
|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|
| | q_e | k_2 | q_e | k_2 | q_e | k_2 |
| | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | $\text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$ | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | $\text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$ | $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | $\text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$ |
| EBCP | 328 | $2,5 \times 10^{-4}$ | 239 | $3,5 \times 10^{-4}$ | 94 | $1,2 \times 10^{-3}$ |
| EBCP_Fe_Nat | 284 | $2,8 \times 10^{-4}$ | 131 | $6,4 \times 10^{-4}$ | 79 | $8,1 \times 10^{-4}$ |
| EBCP_Fe_1000_120 | 334 | $3,9 \times 10^{-4}$ | 225 | $1,5 \times 10^{-3}$ | 198 | $8,4 \times 10^{-4}$ |

As Figura 25, Figura 26 e Figura 27 ilustram as experiências completas que combinam adsorção e reação de Fenton para todas as amostras e corantes usados neste trabalho. A parte superior das Figura 25 - Figura 27 exibem graficamente o perfil de degradação do corante em função do tempo para as 3 amostras estudadas. A parte inferior das Figura 25 - Figura 27 mostras as fotografias de vários frascos de vidro contendo a solução estoque (para cada corante) e as soluções coletadas após o final do estágio de adsorção ou de reação de Fenton, para cada um dos adsorventes/catalisadores usados nesses processos. Essas imagens são úteis para ilustrar visualmente a aparência de cada solução de corante após o final da adsorção ou da reação de Fenton, demonstrando a eficácia de cada etapa no processo de remoção dos corantes das soluções aquosas. A primeira etapa é no final do processo de adsorção por um período de 24 h (identificado por uma estrela em todas as parcelas exibidas) e a segunda etapa é após o processo de Fenton (iniciado com a adição de H_2O_2), que durou um total de 16 h. Todos os testes apresentados foram realizados em triplicata e o desvio padrão utilizado para avaliar as incertezas dos valores de remoção obtidos não excedeu o valor relativo de 5%. Assim, as barras de incerteza são omitidas nas plotagens mostradas nas Figuras 9-11, pois são cobertas pelos tamanhos dos símbolos usados nessas Figuras citadas.

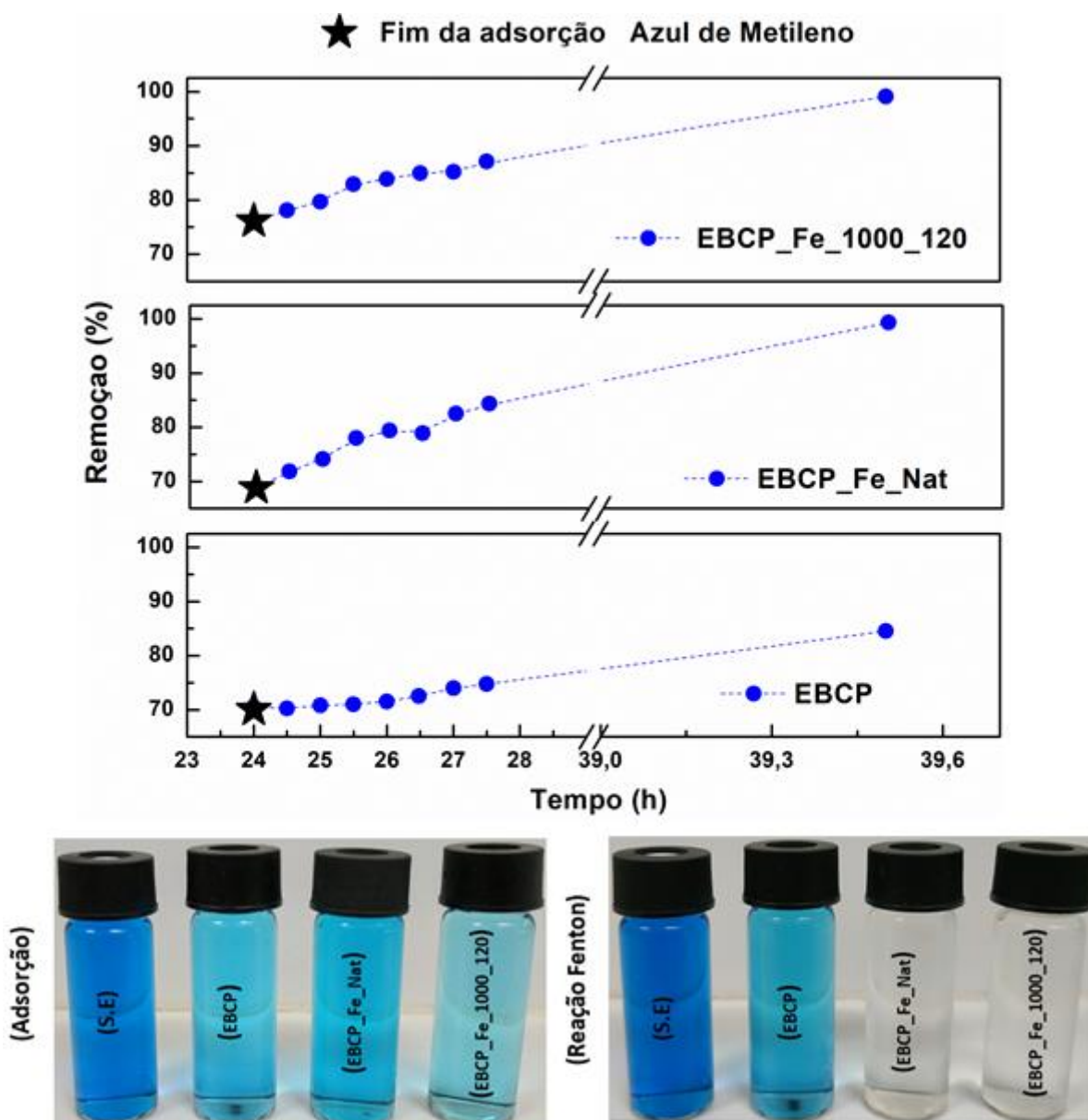


Figura 25 – Parte superior: remoção do corante AM em função do tempo. O ponto marcado com uma estrela indica o fim do estágio de adsorção e o início da reação de Fenton (com a adição de H_2O_2 ao sistema). Parte inferior: fotos dos frascos de vidro contendo a solução-mãe (S.E.) e as soluções coletadas após o final da fase de adsorção ou da reação de Fenton usando diferentes tipos de adsorventes / catalisadores, conforme indicado.

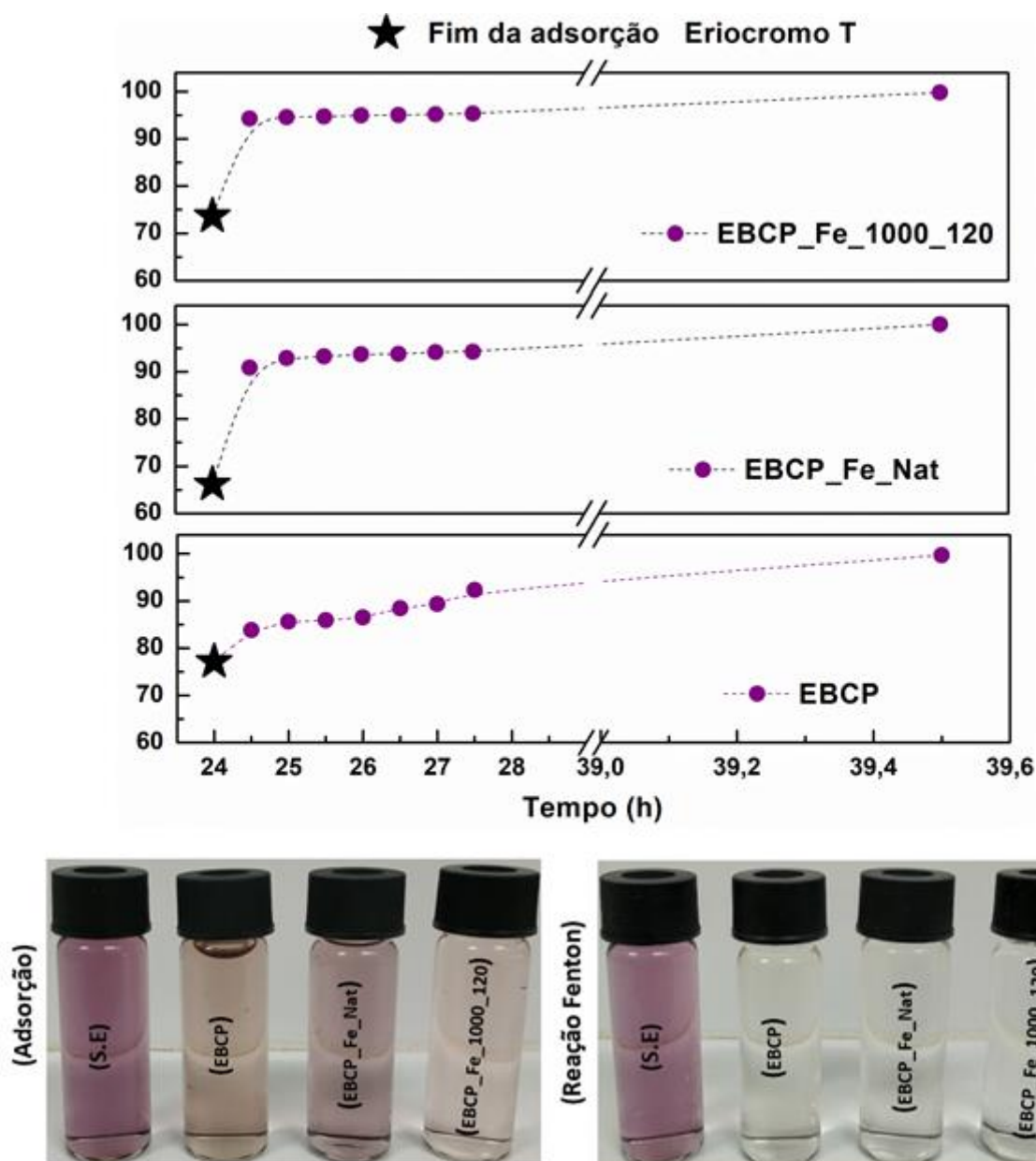


Figura 26 - Parte superior: remoção do corante ET em função do tempo. O ponto marcado com uma estrela indica o fim do estágio de adsorção e o início da reação de Fenton (com a adição de H_2O_2 ao sistema). Parte inferior: fotos dos frascos de vidro contendo a solução-mãe (S.E.) e as soluções coletadas após o final da fase de adsorção ou da reação de Fenton usando diferentes tipos de adsorventes / catalisadores, conforme indicado.

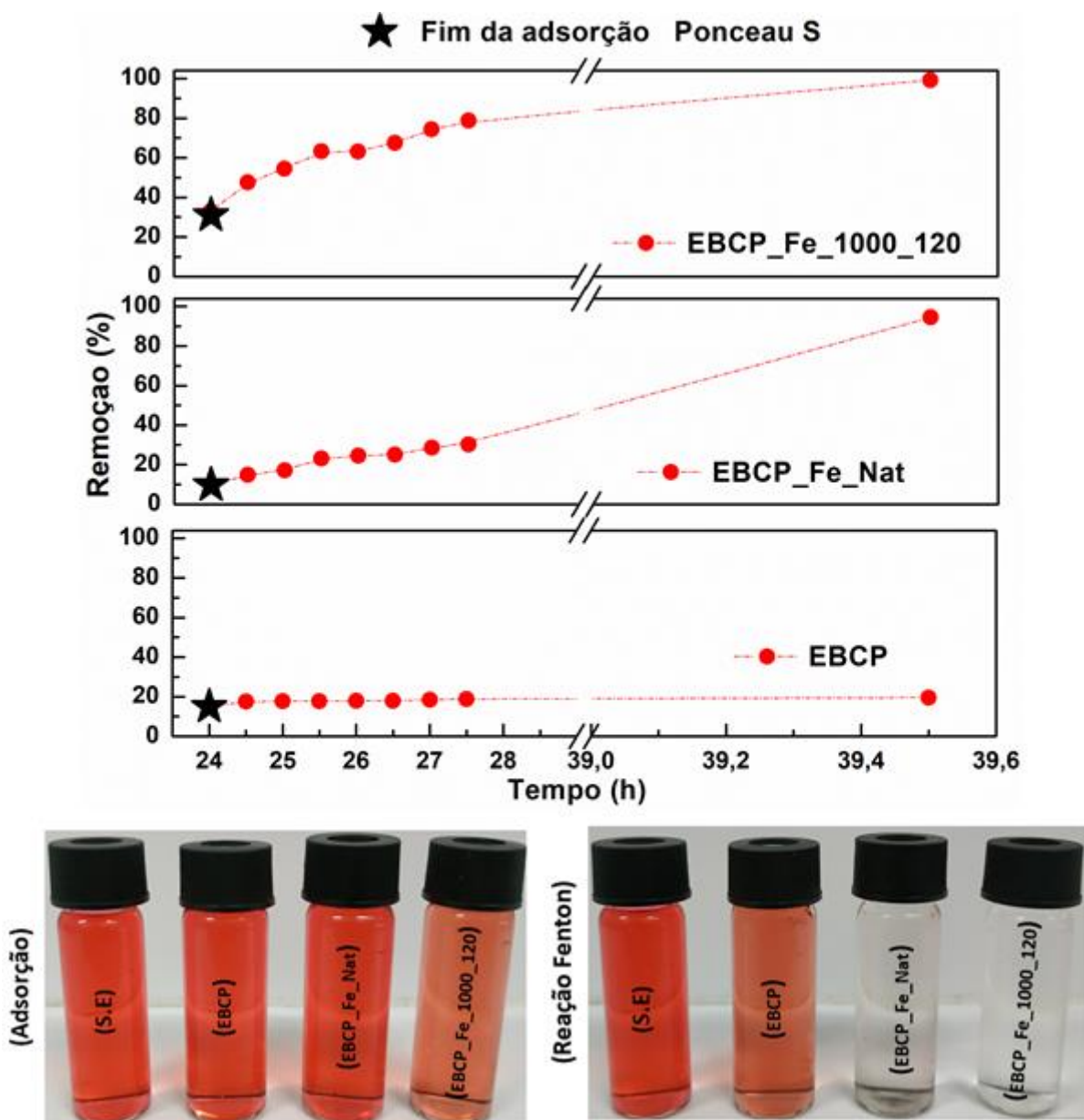


Figura 27 - Parte superior: remoção do corante PS em função do tempo. O ponto marcado com uma estrela indica o fim do estágio de adsorção e o início da reação de Fenton (com a adição de H_2O_2 ao sistema). Parte inferior: fotos dos frascos de vidro contendo a solução-mãe (S.E.) e as soluções coletadas após o final da fase de adsorção ou da reação de Fenton usando diferentes tipos de adsorventes / catalisadores, conforme indicado.

A partir dos resultados apresentados nas das Figura 25 - Figura 27 é possível verificar que os diferentes corantes exibem comportamento distinto nas experiências de adsorção combinada / reação de Fenton. No caso do AM (Figura 25), como a capacidade de adsorção é grande para os três adsorventes (consulte a Figura 24 e a Tabela 7), a remoção após o estágio de adsorção já é alta (perto de 70%) e a adição de H_2O_2 pode ser observar um lento aumento nos valores de remoção; a taxa crescente é bastante semelhante aos dois catalisadores contendo Fe (amostras EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120), com valores de remoção próximos a 100% atingidos nesses casos. Para ET (Figura 26), há um aumento repentino nos valores de remoção logo após a adição de H_2O_2 , principalmente quando a amostra EBCP_Fe_Nat é usada como catalisador da reação de Fenton; a remoção também aumenta quando as outras amostras são usadas, mas a uma taxa significativamente mais lenta. Para os três corantes e a amostra EBCP_Fe_1000_120, as três curvas atingem quase 100% de remoção no final do experimento, como também evidenciado pelo aspecto claro das soluções mostradas na parte inferior da Figura 26. O comportamento do corante PS é marcadamente distinto (Figura 27). Primeiro, os valores de remoção inicial correspondentes apenas à adsorção são bastante baixos (iguais a 15, 10 e 33% para os adsorventes EBCP, EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120, respectivamente). A adição de H_2O_2 causa um aumento bastante limitado nos valores de remoção no caso da amostra de EBCP, até 20% do final do experimento. Quando a amostra EBCP_Fe_Nat é usada como catalisador, a eficácia da reação de Fenton é significativamente melhorada; a remoção aumenta lentamente com o tempo, neste caso, atingindo um valor de quase 95% após 16 h. Por outro lado, a presença das nanopartículas de fosfeto de ferro na amostra EBCP_Fe_1000_120 leva a um rápido aumento na remoção com o tempo e à obtenção de mais de 99% de remoção até o final do experimento. O aspecto claro das soluções obtidas quando as duas amostras contendo Fe são usadas como catalisadores na reação Fenton (parte inferior da Figura 27) ilustra esse comportamento.

O comportamento distinto observado para o corante PS pode ser explicado pelo fato de sua estrutura química (ilustrada na Figura 1) ter 4 grupos sulfônicos, o que causa um impedimento estérico para as interações π - π dos 4 anéis de benzeno do corante com a superfície de carvão ativado^{102,126}. Assim, a capacidade de adsorção dos três

adsorventes estudados é baixa para o corante PS; é de fato possível observar na Figura 27 que as soluções nos 4 frascos obtidos após a etapa de adsorção apresentam cor semelhante à da solução estoque. No entanto, o processo de degradação é muito eficiente na decomposição desse corante e os 4 frascos mostrados na Figura 27 (após a etapa de reação de Fenton) indicam que as amostras EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120 têm grande eficiência na remoção do corante PS. O bom desempenho das amostras EBCP_Fe_Nat e EBCP_Fe_1000_120 como catalisadores da reação de Fenton pode estar relacionado à presença de fases contendo Fe nesses materiais. Como descrito anteriormente, a amostra EBCP_Fe_Nat é composta por óxidos de ferro nanoestruturados e fosfatos de ferro. Por outro lado, a amostra EBCP_Fe_1000_120 contém uma mistura das fases FeP e Fe₂P, que compreendem íons Fe com estados de oxidação Fe³⁺ e Fe²⁺ ¹²⁷. A presença de íons Fe²⁺ formados pela redução térmica dos óxidos e fosfatos de ferro após o tratamento térmico a 1000 °C ¹¹³ acelera o processo de degradação via reação de Fenton devido à maior densidade de elétrons dessas espécies, o que explica a maior taxa de degradação de corante PS quando a amostra EBCP_Fe_1000_120 é usada em comparação com a amostra EBCP_Fe_Nat ⁹⁰. Esses resultados mostram como os detalhes da composição química e das propriedades físicas/estruturais dos nanocompósitos (que podem ser controlados pela escolha das condições utilizadas nos estágios de produção das amostras) são influentes para a aplicação eficiente desses materiais como adsorventes/catalisadores para a remoção de corantes presentes em soluções aquosas.

6.3. Caracterização química e estrutural dos nanocompósitos contendo os metais de transição Co e Ni

Os resultados da análise elementar das amostras EBCP_Co_Nat, EBCP_Ni_Nat e dos seus produtos após tratamento térmico são exibidos na Tabela 8. Para as duas amostras naturais sintetizadas, EBCP_Co_Nat e EBCP_Ni_Nat, os teores dos sais dos metais de transição, utilizados no processo de síntese, foram calculados para obter um percentual de 20% em massa do metal em relação à massa do compósito. Observa-se que houve uma redução dos teores de Co e Ni para 14,0 e 12,7%, respectivamente. Essa redução ocorreu devido à introdução do composto NH₄H₂PO₄ que é o composto responsável pela fonte de fósforo principal. Vale a pena ressaltar

que uma pequena fração do fosforo encontrado é oriundo do processo de ativação com o agente ativante H_3PO_4 .

Tabela 8- Resultados de análise elementar (valores percentuais em massa) do carvão ativado e dos nanocompósitos sintetizados à base de níquel e cobalto em diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico.

| Amostra | C^a (%/m) | H^a (%/m) | N^a (%/m) | O^a (%/m) | Co^b (%/m) | Ni^b (%/m) | Si^b (%/m) | P^b (%/m) |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| EBCP | 55 (2) | 0,7 (1) | 0,34 (3) | 33 (2) | - | - | 4,5 (2) | 6,5 (3) |
| EBCP_Co_Nat | 34 (1) | 5,2 (2) | 1,83 (6) | 27 (1) | 14,0 (3) | - | 1,1 (1) | 17,1 (3) |
| EBCP_Co_1000_120 | 56 (3) | 0,7 (1) | 0,52 (3) | 9 (1) | 20,0 (5) | - | 1,1 (1) | 9,6 (2) |
| EBCP_Ni_Nat | 36 (1) | 4,2 (1) | 0,83 (4) | 23 (1) | - | 12,7(4) | 1,6 (1) | 23,4 (6) |
| EBCP_Ni_1000_120 | 56 (3) | 0,7 (1) | 0,52 (3) | 9 (1) | - | 20,0 (5) | 1,1 (1) | 9,7 (2) |

^a A determinação dos elementos C, H, N e O foi realizada por análise elementar.

^b A determinação dos elementos Co, Ni, Si e P foi realizada por FRX.

Após a realização dos tratamentos térmicos a 1000 °C houve um aumento substancial e sucessivo no percentual dos metais de transição das amostras, o que pode se explicado primeiramente pela perda de água adsorvida, provenientes do carvão ativado e/ou dos óxidos-hidróxidos de cobalto e níquel formados na síntese^{34,105,129,130}. O que é corroborado pela redução significativa dos teores de oxigênio e hidrogênio nas amostras. Outro fator importante é o processo de redução que as nanopartículas sofrem para formação dos fosfetos metálicos^{48,108,131–133}, o que acarreta em uma diminuição do percentual de carbono e, conseqüentemente, um aumento no percentual do metal presente nas amostras. O mesmo raciocínio pode ser utilizado para o fósforo, que nas amostras naturais (sem qualquer tratamento térmico) possui um percentual de 17,1 e 23,4%, nas amostras EBCP_Co_Nat e EBCP_Ni_Nat, respectivamente; com o tratamento térmico, esses valores são reduzidos para 9,6 e 9,7%, respectivamente. Essa diminuição do teor de fosforo pode ser explicada pela redução dos nanocompósitos presente os e posterior oxidação do fósforo à sua forma gasosa PH_3 ^{134,135}. O teor de silício nessas amostras (1,1 a 1,6 %) advém da própria biomassa do endocarpo de babaçu^{97,136}.

A Figura 28 exhibe as imagens de MEV das amostras EBCP_Co_Nat e EBCP_Ni_Nat. Nessas imagens é possível perceber estruturas típicas de um carvão ativado, com

canais e paredes associados à matriz lignocelulósica de origem ¹³⁷. Estruturas peculiares são observadas na superfície da matriz carbonosa, possuindo coloração esbranquiçada. À observação desse tipo de tonalidade em microscopia eletrônica de varredura está associada a efeitos de concentração de carga estática¹³⁸. Em geral, óxidos e hidróxidos oriundos de compostos inorgânicos possuem essas características. Isso ocorre em geral para regiões com baixa condutividade elétrica.

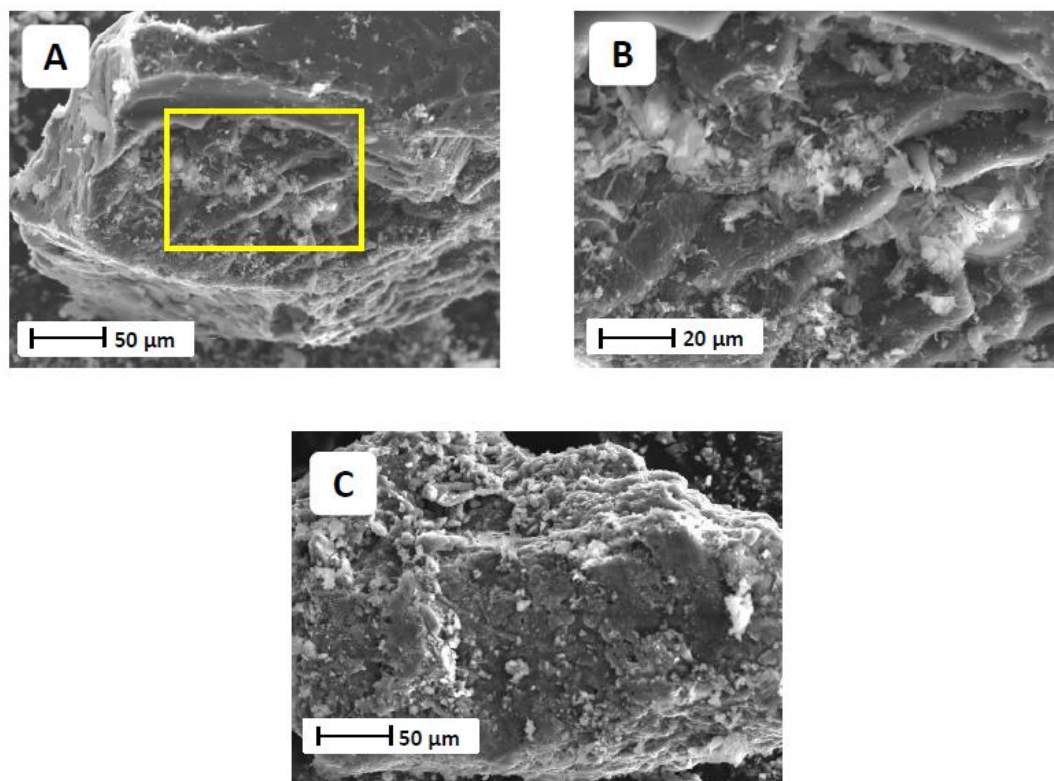


Figura 28 - Imagens de MEV da amostra EBCP_Co_Nat, exibidas em (a) e (b). Em (c), é exibida uma imagem de MEV da amostra EBCP_Ni_Nat.

As Figura 29 e Figura 31 apresentam as imagens de MEV das amostras EBCP_Co_1000_120 e EBCP_Ni_1000_120, as quais exibem morfologia típica de um carvão ativado, com a presença de diversas estruturas na superfície do carvão ativado. Na amostra EBCP_Co_1000_120 é possível observar estruturas que não possuem uma geometria bem definida na superfície do carvão ativado. Já na amostra EBCP_Ni_1000_120 é possível observar a existência de estruturas com uma geometria esférica bem definida com tamanho variado de 0,2 a 1,0 μm¹³⁹. Ambas as amostras EBCP_Co_1000_120 e EBCP_Ni_1000_120 exibem estruturas com tonalidade diferente da matriz de suporte. Isso é um indicativo de que estas espécies

possuem uma condutividade elétrica diferente, o que pode ser associado à sua composição química. Por exemplo, nas amostras naturais (sem qualquer tratamento térmico), observa-se na superfície estruturas das amostras possui estruturas esbranquiçadas associadas a efeitos de concentração de carga estática. Já nas amostras tratadas termicamente foi possível observar a ausência dessas espécies e o surgimento de estruturas com uma tonalidade cinza clara, característica de compostos que possuem uma boa condutividade elétrica como é o caso dos fosfetos de cobalto e níquel ¹³³.

As Figura 30 e Figura 32 exibem o mapeamento realizado com o auxílio da técnica de EDS na região indicada pelo quadro amarelo nas duas amostras nas Figura 29 e 30c. Para realização do mapeamento foram selecionados os elementos C, O, P Si, Co e Ni. Lembrando que os elementos Co e Ni só foram selecionados separadamente para as amostras que continham cada um dos dois, pois esses elementos não ocorrem naturalmente no tipo de matriz carbonosa utilizada neste estudo ⁹⁷. A partir do mapeamento de EDS realizado nas duas amostras foi possível observar que as partículas dispersas na superfície do carvão ativado são formadas pela combinação dos elementos de transição com o fósforo, não havendo indicativo da formação de óxidos, que seriam formados pela combinação do oxigênio como o elemento de transição. Essa observação poderá ser comprovada nos próximos parágrafos que abordam a técnica de DRX.

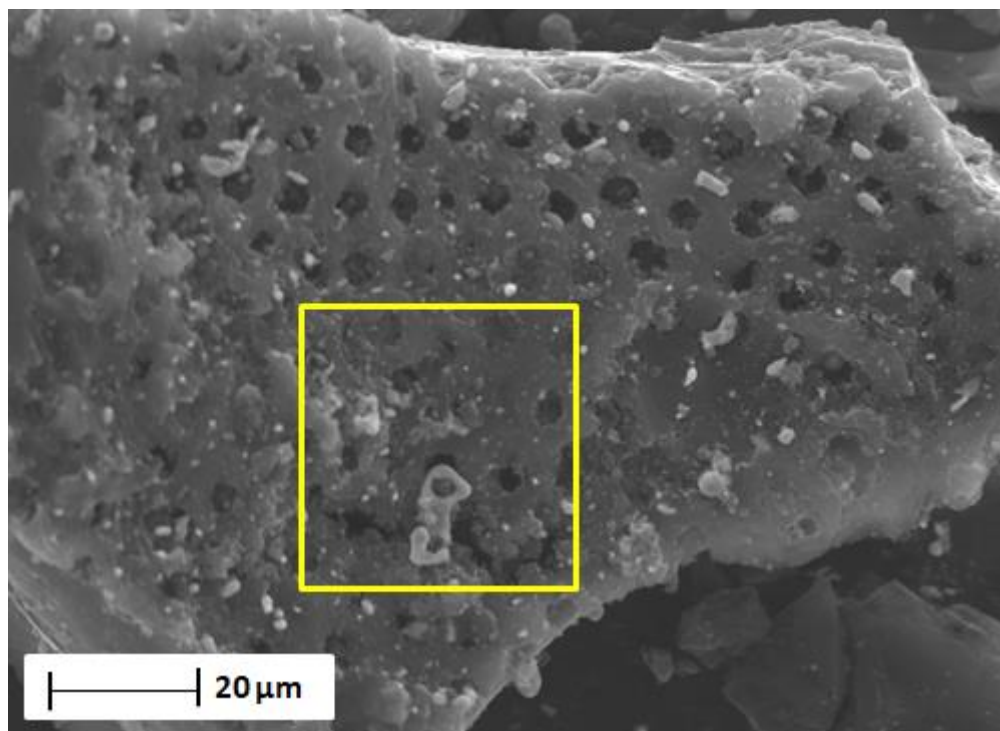


Figura 29- Imagem de MEV da amostra EBCP_Co_1000_120. O retângulo amarelo corresponde à área realizada o mapeamento por EDS.

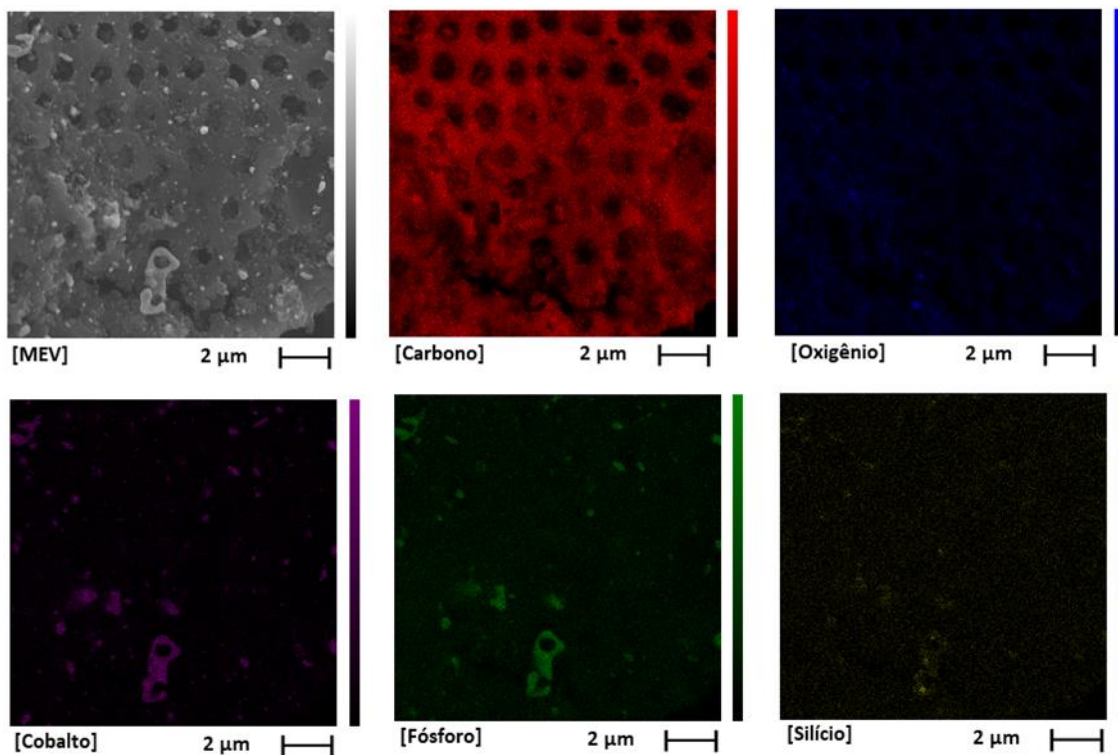


Figura 30- Imagem de MEV da amostra EBCP_Co_1000_120 (acima e à esquerda) que corresponde ao mapeamento com EDS dos elementos C (vermelhor), O (azul), Co (roxo), P (verde) e Si (amarelo), separadamente..

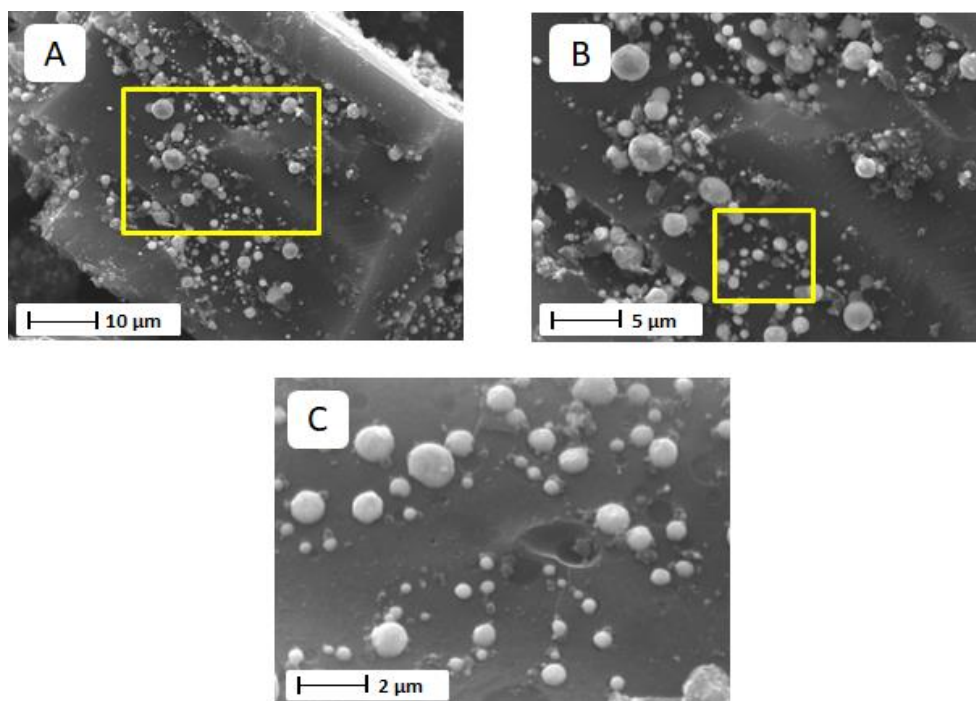


Figura 31- Imagens de MEV da amostra EBCP_Ni_1000_120 com diferentes magnificações. O retângulo amarelo em (a) corresponde à área ampliada e em (b). A imagem em (c) foi obtida após a ampliação do retângulo apresentado em (b). A imagem em (c) corresponde na área realizada o mapeamento por EDS.

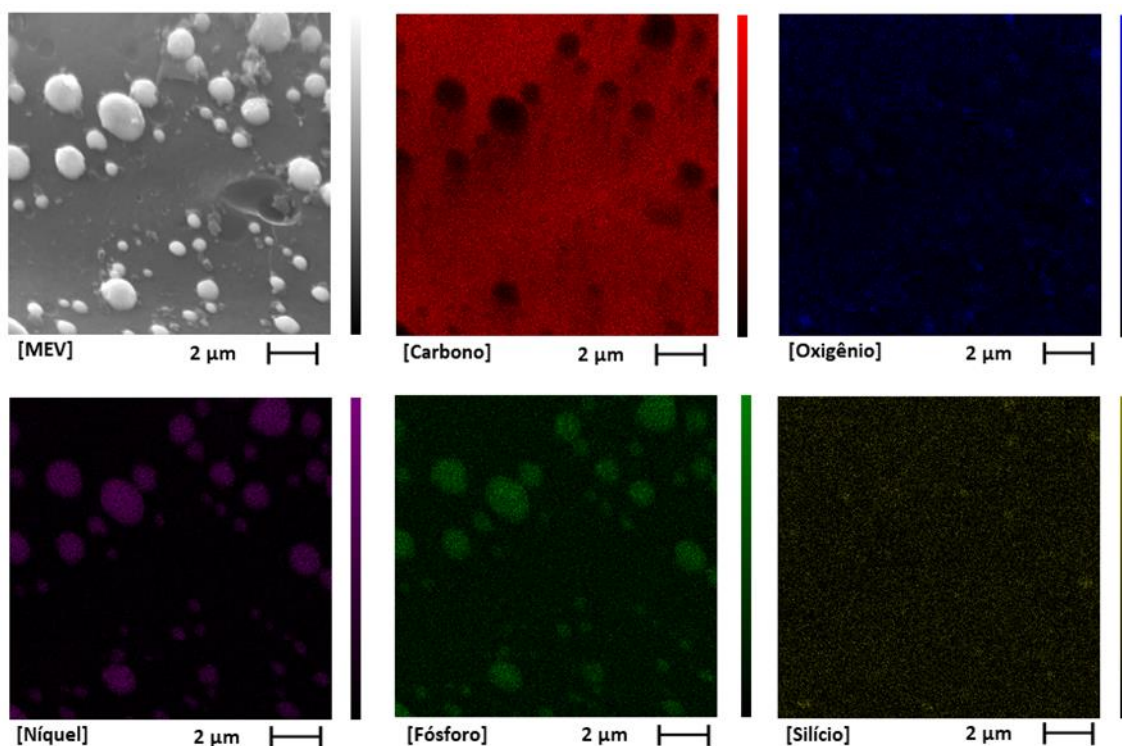


Figura 32- Imagem de MEV da amostra EBCP_Ni_1000_120 (acima e à esquerda) que corresponde ao mapeamento com EDS dos elementos C (vermelhor), O (azul), Ni (roxo), P (verde) e Si (amarelo), separadamente.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas para amostras de EBCP, EBCP_1000_120, EBCP_Ni_Nat, EBCP_Ni_1000_120, EBCP_Co_Nat, EBCP_Co_1000_120 são apresentadas nas Figuras 33, 34 e 35. O primeiro aspecto a ser analisado é o tipo de isoterma correspondente a cada caso, ou seja, sua classificação de acordo com a UPAC¹¹⁸. As isotermas obtidas para todas as amostras se assemelham à forma de uma isoterma do tipo I devido ao aumento abrupto da quantidade de N₂ adsorvido a baixas pressões relativas, o que é característico de materiais microporosos¹⁴⁰. Além disso, todas as curvas mostram características das isotermas do tipo IV devido à ocorrência de uma de histerese (que são típicas de materiais mesoporosos) e sem saturação do volume de gás adsorvido a altas pressões relativas. Conseqüentemente, as curvas de distribuição de tamanho dos poros indicam uma distribuição ampla e heterogênea de poros com tamanhos diferentes em todas as amostras nas classes de micro e mesoporos.

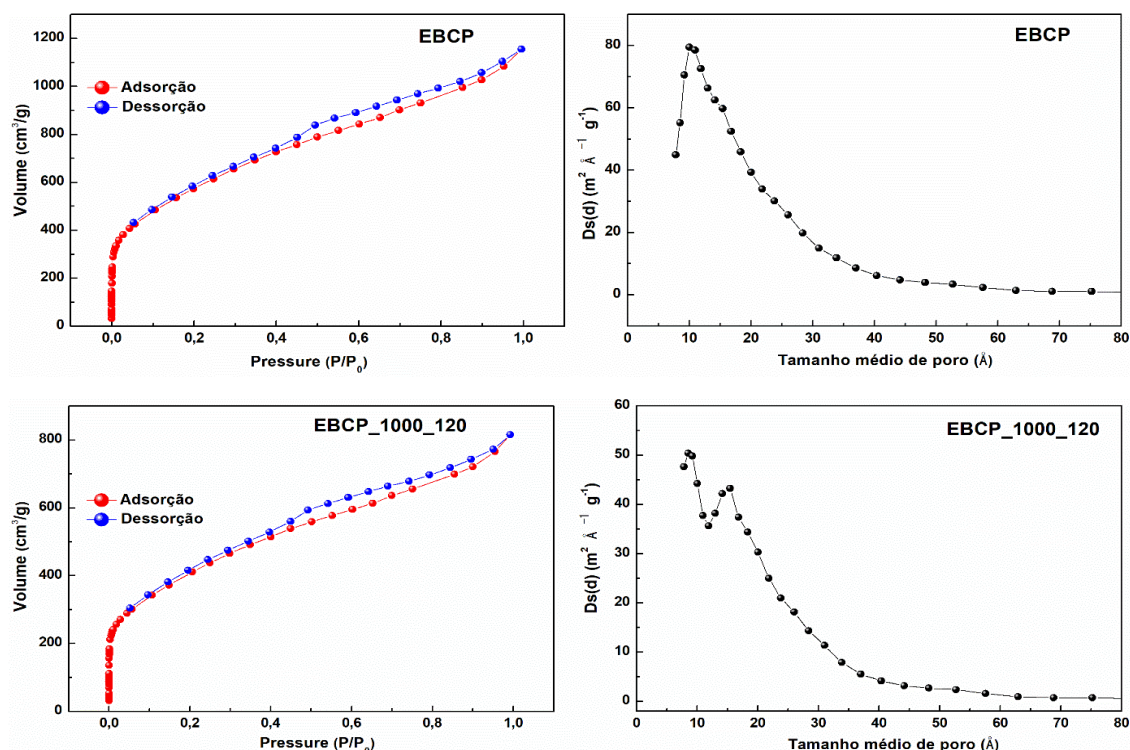


Figura 33 – Isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N₂ a 77 K registradas para as amostras EBCP e EBCP_1000_120 (à esquerda) e curvas de distribuições da área em relação ao tamanho de poros obtida a partir das isotermas (à direita).

Como mencionado anteriormente na Seção Experimental (Capítulo 4 seção 4.8), as amostras foram submetidas a um tratamento térmico à temperatura de 1000 °C por

um período de 120 minutos. Tal tratamento térmico pode ocasionar mudanças na estrutura e na superfície do carvão ativado, acarretando na diminuição da ASE, pela progressiva organização estrutural da matriz carbonosa e pelo processo de coalescência dos micro e mesoporos. A fim de investigar esse efeito, a amostra EBCP foi submetida ao tratamento térmico a 1000 °C por 120 minutos (denominada de EBCP_1000_120). Após o tratamento térmico foi possível identificar que houve uma redução abrupta da ASE de acordo com a Tabela 9. Após a síntese das amostras EBCP_Ni_Nat e EBCP_Co_Nat houve uma redução da ASE para os valores 1001 e 1037 m²/g, respectivamente, em comparação com o carvão ativado preparado (amostra EBCP). Essa redução é esperada porque à adição dos compostos contendo Ni e Co levaram a uma diminuição na fração de massa de carbono ativada, que representa a maior contribuição para o valor da ASE [46]. No entanto, a incorporação dos nanocomposito de níquel e cobalto não influenciou no tipo de isoterma ou na distribuição do tamanho dos poros, como pode ser observado nas Figuras 33, 34 e 35. Esse aspecto é um indicativo de que a incorporação dos compostos contendo Ni ou Co ocorreu de maneira homogênea em toda a estrutura porosa do carvão ativado. Por outro lado, o tratamento térmico leva a diferenças claras nas propriedades texturais e na distribuição do tamanho dos poros. Após o tratamento térmico a 1000 °C por 120 min (amostras EBCP_Ni_1000_120 e EBCP_Co_1000_120), observa-se um aumento no valor da ASE (1800 e 1345 m²/g) quando comparado ao valor obtido para as amostras EBCP_Ni_Nat e EBCP_Co_Nat (1001 e 1037 m²/g). Tendências semelhantes são observadas em relação aos volumes de poros. Contudo, é interessante notar que o tratamento térmico causa uma diminuição significativa, de 43 a 38% para a amostra EBCP_Ni_1000_120 e de 41 a 38% para a amostra EBCP_Co_1000_120, na fração de volume de microporos, que pode estar relacionada à coalescência de microporos ou a outros mecanismos de abertura dos poros e também à contribuição devida às nanopartículas de fosfetos metálicos produzidos na superfície do carvão ativado [28,46,49,50]. Conseqüentemente, as dsitribuições de tamanho dos poros obtidas para as amostras EBCP_Ni_1000_120 EBCP_Co_1000_120 exibem uma contribuição aumentada devida aos mesoporos e o tamanho médio correspondente dos poros (23 e 22 Å).

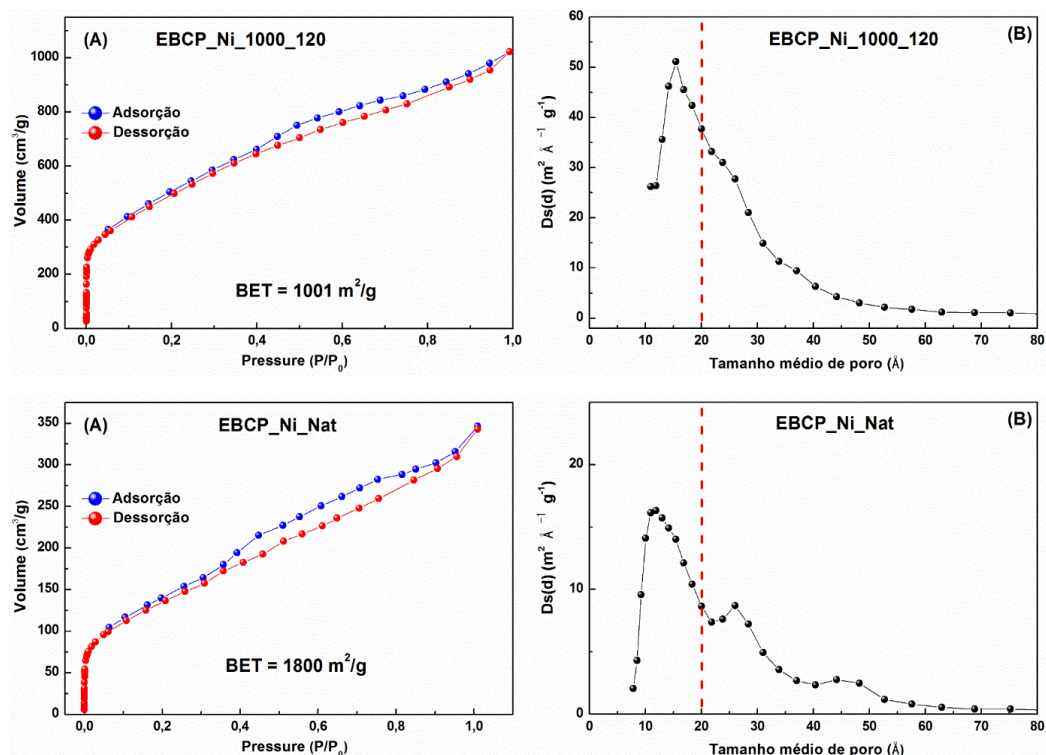


Figura 34 – Isothermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N₂ a 77 K registradas para as amostras EBCP_Ni_Nat (parte inferior) e EBCP_Ni_1000_120 (parte superior) e as distribuições das áreas em relação ao tamanho de poros obtida a partir das isothermas.

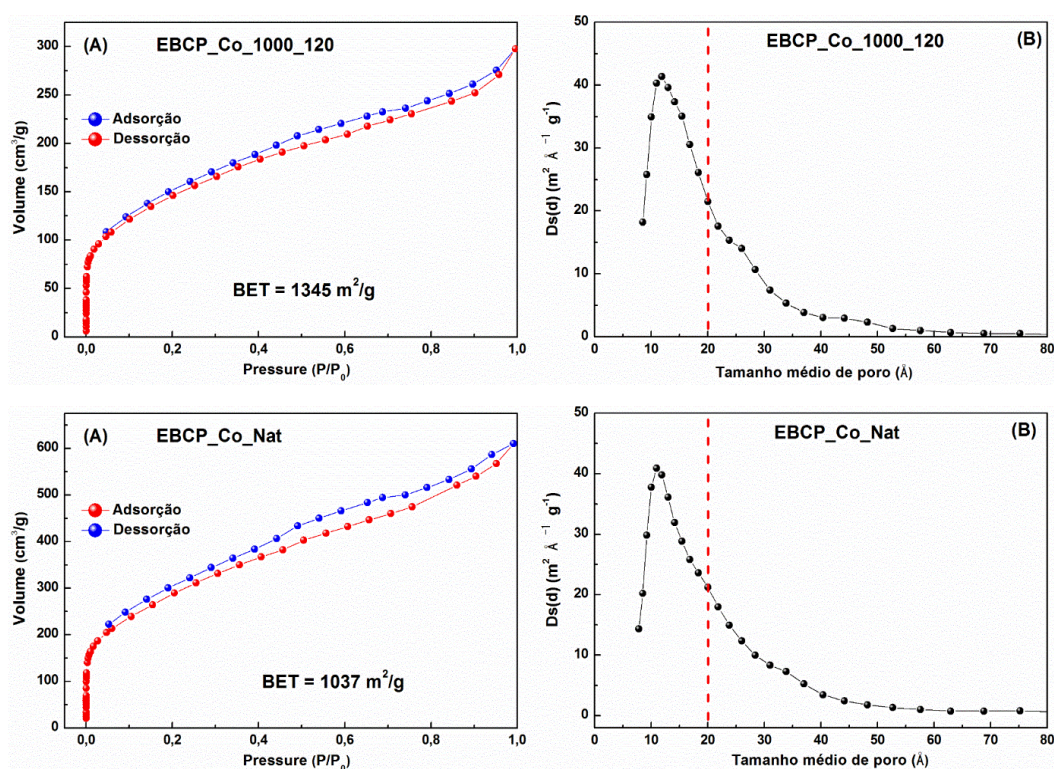


Figura 35- Isothermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N₂ a 77 K, registradas para as amostras EBCP_Co_Nat (parte inferior) e EBCP_Co_1000_120 (parte superior) e as distribuições das áreas em relação ao tamanho de poros obtida a partir das isothermas.

Esses resultados sugerem que as reações envolvendo espécies contendo Ni, Co e P e a matriz de carbono desempenham um papel significativo na evolução das características estruturais e texturais dos nanocompósitos preparados. Os aumentos no valor da ASE e nos volumes de poros com o tratamento térmico podem estar associados à redução térmica dos óxidos de níquel e cobalto e/ou fosfatos e sua conversão em fosfetos de ferro, com a consequente eliminação de compostos como CO, CO₂, PH₃ e H₂O [44,46-48].

Tabela 9- Resumo das propriedades texturais das amostras EBCP, EBCP_1000_120, EBCP_Ni_Nat, EBCP_Ni_1000_120, EBCP_Co_Nat e EBCP_Co_1000_120.

| Amostra | S_{BET}^a (m²/g) | V_{micro}^b (cc/g) | V_{meso}^c (cc/g) | V_{total}^d (cc/g) | %micro | W^e (Å) |
|-------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------|--------------------------|
| EBCP | 2067 | 0,670 | 0,945 | 1,615 | 41 | 20 |
| EBCP_1000_120 | 1469 | 0,477 | 0,660 | 1,137 | 42 | 22 |
| EBCP_Ni_Nat | 1001 | 0,338 | 0,456 | 0,794 | 43 | 20 |
| EBCP_Ni_1000_120 | 1800 | 0,551 | 0,886 | 1,437 | 38 | 23 |
| EBCP_Co_Nat | 1037 | 0,348 | 0,503 | 0,851 | 41 | 20 |
| EBCP_Co_1000_120 | 1345 | 0,414 | 0,652 | 1,066 | 38 | 22 |

^a Área superficial pelo método BET; ^b Volume de microporos = volume cumulativo de poros abaixo de 2 nm; método QSDFT; ^c Volume de mesoporos = volume cumulativo de poros entre 2-50 nm; método QSDFT; ^d Volume total a P/P₀ = 0,99; ^e Tamanho médio de poros, obtido a partir do método QSDFT.

As Figura 36 e Figura 37 exibem os difratogramas de raios-X registrados para as amostras, EBCP_Co_Nat e EBCP_Ni_Nat como preparadas e para os produtos obtidos após tratamento térmico a 1000 °C por um período de 120 minutos sob atmosfera de N₂, com uma taxa de aquecimento fixa em 5 °C/min.

O difratograma de raios-X da amostra EBCP_Co_Nat exhibe alguns picos de difração alargados e de baixa intensidade o que impossibilita a caracterização dessa fase de curto alcance cristalino. Já para a amostra EBCP_Ni_Nat observam-se somente máximos alargados associados à estrutura turbostrática da matriz de carbono, indicando que o nanocompósito produzido possui estrutura amorfa ou

nanoestruturada¹⁰⁷.

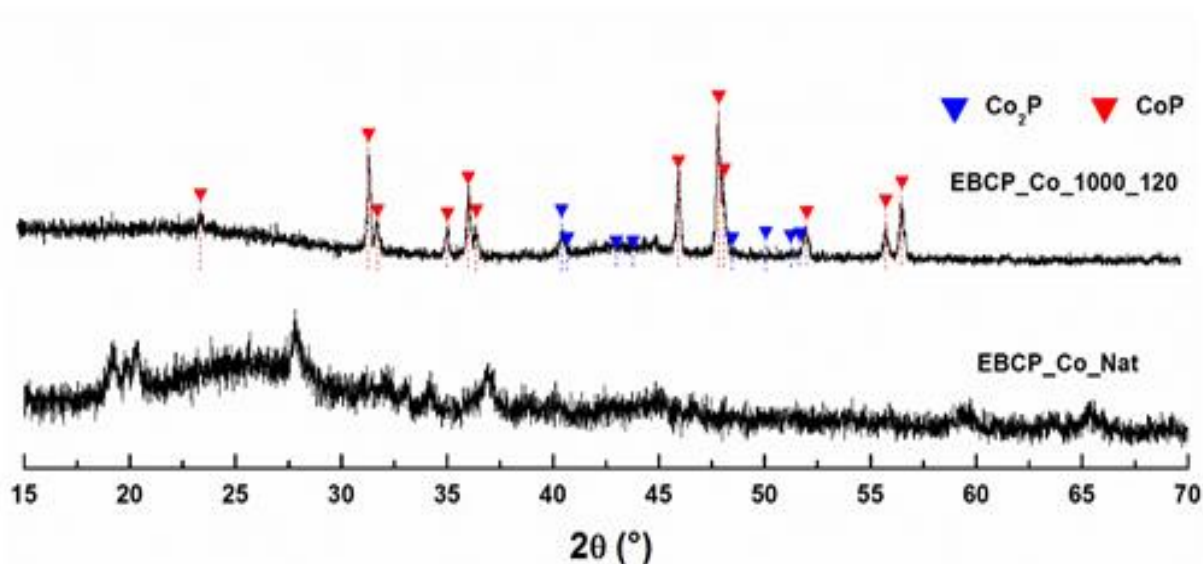


Figura 36- Difratomogramas de raios-X registrados em temperatura ambiente para a amostra EBCP_Co_Nat e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas e tempos indicados.

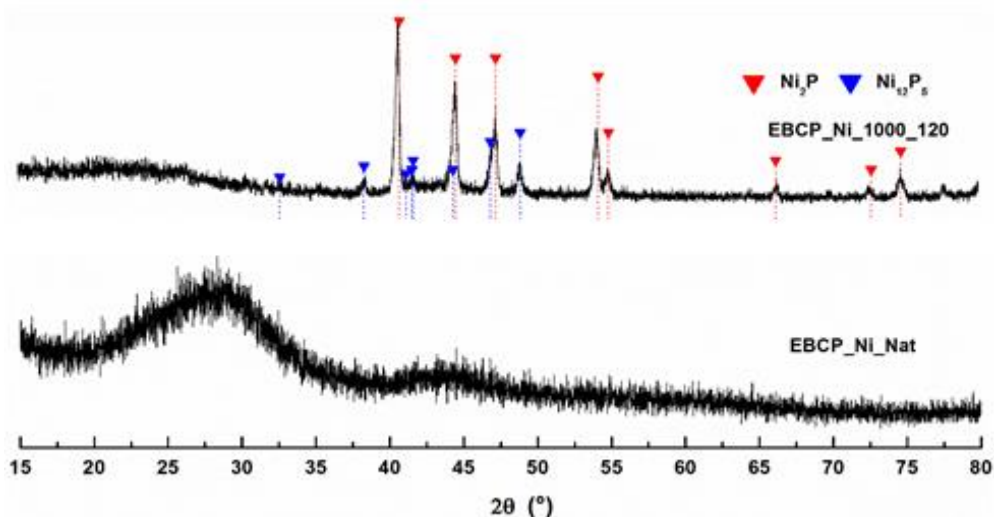


Figura 37- Difratomogramas de raios-X registrados em temperatura ambiente para a amostra EBCP_Ni_Nat e para os produtos obtidos após tratamentos térmicos dessa amostra nas temperaturas e tempos indicados.

Com o aumento da temperatura até 1000 °C por um período de 120 minutos há uma mudança no perfil dos difratogramas de raios-X, causando o aparecimento de vários picos de difração em todas as amostras. A amostra EBCP_Co_1000_120 exibe vários picos de difração, os quais foram identificados pelas fases CoP (ficha JCPDS-290497) e Co₂P (ficha JCPDS-893030)^{46,48}. Já para a amostra EBCP_Ni foi possível identificar

duas fases cristalinas bem definidas após o mesmo tratamento térmico: primeira fase é dada como Ni_2P (ficha JCPDS-290497) e a segunda é dada como Ni_{12}P_5 (ficha JCPDS-893030) ^{54,131}.

Para obter uma caracterização estrutural mais detalha das fases indexadas nos difratogramas de raios-X, foram realizados refinamentos de estrutura nas amostras EBCP_Co_Nat e EBCP_Ni_Nat e após o tratamento térmico à temperatura de 1000 °C por 120 minutos (Figura 38 e Figura 39). O objetivo principal na realização do refino de estrutura é de quantificar os percentuais de cada fase e a determinação do tamanho médio de cristalito, exibidos na Tabela 10. A amostra EBCP_Co_1000_120 possui um percentual das fases cristalinas CoP e Co_2P de 85 e 15 %, respectivamente é tamanho de cristalito de 250 e 100 nm para as fases CoP e Co_2P , respectivamente. Já amostra EBCP_Ni_1000_120 possui um percentual das fases cristalinas Ni_2P e Ni_{12}P_5 de 80 e 20%, respectivamente é um tamanho de cristalito na faixa de 80 a 50 nm, respectivamente.

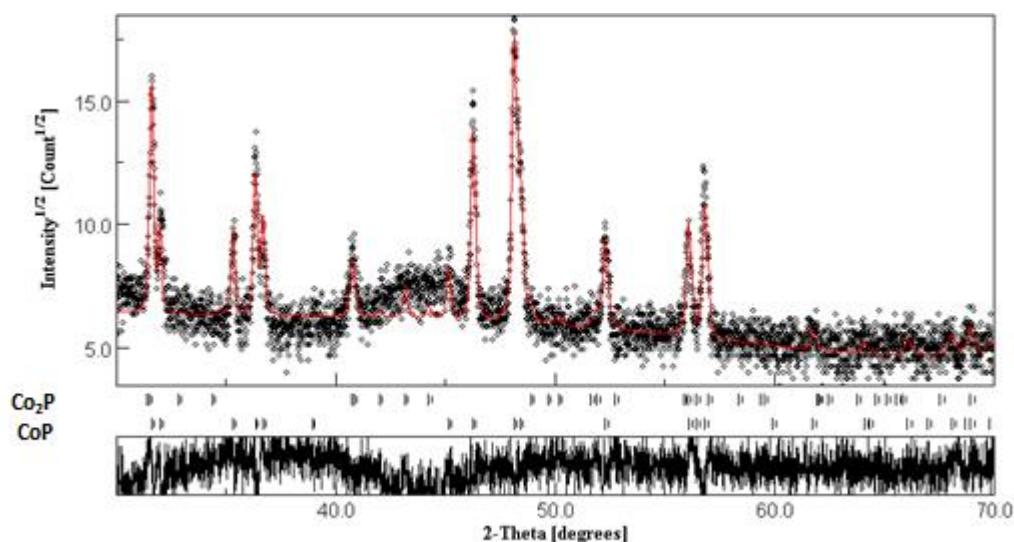


Figura 38 – Experimental (círculos pretos) e simulado (linha vermelha) do DRX da amostra EBCP_Co_1000_120. O difratograma simulado foi obtido por refinamento de estrutura, considerando as contribuições das duas fases indicadas na Figura (CoP e Co_2P). A curva de resíduo é mostrada na parte inferior da Figura.

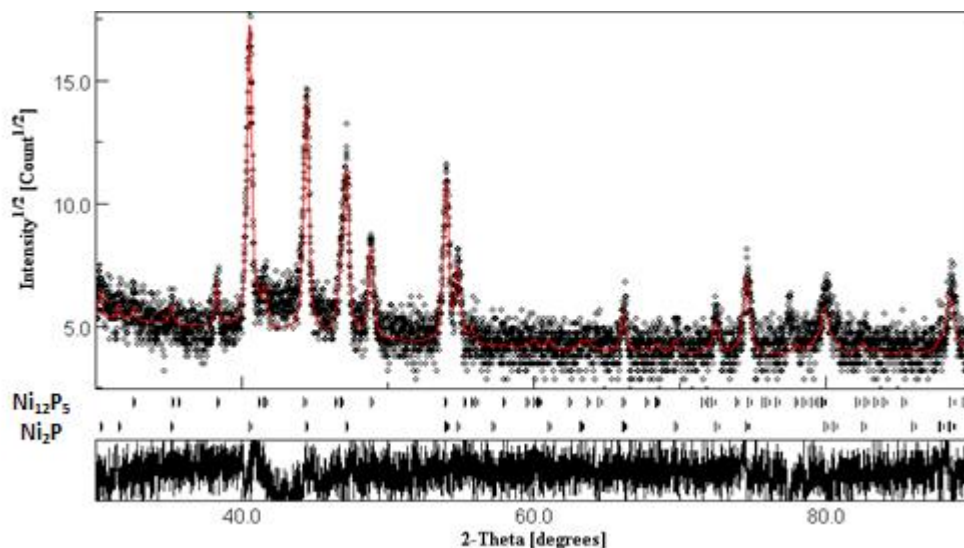


Figura 39 - Experimental (círculos pretos) e simulado (linha vermelha) do DRX da amostra EBCP_Ni_1000_120. O difratograma simulado foi obtido por refinamento de estrutura, considerando as contribuições das duas fases indicadas na Figura (Ni_{12}P_5 e Ni_2P). A curva de resíduo é mostrada na parte inferior da Figura.

Como esperado, verificamos que as duas amostras tiveram um aumento no tamanho de cristalito devido a processos de coalescência dos cristalitos quando os mesmos são submetidos a tratamentos térmicos em altas temperaturas ou por longos períodos de tratamento térmico^{56,105,116}.

Tabela 10- Parâmetros obtidos a partir do refino de estrutura registrado para as amostras EBCP_Co_1000_120 e EBCP_Ni_1000_120 nas temperaturas e tempos indicados.

| Amostra | Fase Cristalina | % de cada fase | Tamanho médio de cristalito (nm) |
|------------------|----------------------------|----------------|----------------------------------|
| EBCP_Co_1000_120 | CoP | 85 ± 1 | 250 ± 5 |
| | Co_2P | 15 ± 2 | 100 ± 3 |
| EBCP_Ni_1000_120 | Ni_2P | 80 ± 3 | 80 ± 3 |
| | Ni_{12}P_5 | 20 ± 1 | 50 ± 2 |

A partir do conjunto de técnicas utilizadas neste trabalho foi possível caracterizar os nanocompósitos de fosfeto de níquel e cobalto do ponto de vista químico e estrutural indicando que o método de síntese foi efetivo para produção desse tipo de nanocomposito. O que possibilita a aplicação desses nanocomposito em diversos

sistema de catalise como na eletrolise, dessulfurização, reforma a vapor do etanol dentre outras.

7. CONCLUSÕES

A partir do método de síntese por via úmida foi possível produzir nanocompósitos de fosfeto de ferro, níquel e cobalto suportados em um carvão ativado com alta área superficial específica. De acordo com as diferentes técnicas de caracterização utilizadas, foi possível constatar que o tratamento térmico em altas temperaturas produziu compostos com características cristalinas e texturais diferentes. Após o tratamento térmico a 1000 °C, houve o surgimento das fases nanocristalinas Fe_2P e FeP ; Co_2P e CoP ; Ni_2P e Ni_{12}P_5 , para os nanocompósitos obtidos a partir de impregnação com sais de Fe, Co e Ni, respectivamente. Foram identificadas como majoritárias as fases FeP , CoP e Ni_2P , todas dando origem a picos de difração de raios-X bem definidos, com tamanhos médios de cristalito iguais a 260, 250 e 80 nm e com frações de volume iguais a aproximadamente 93, 85 e 81%, respectivamente. Foi observado um aumento significativo na porosidade dos nanocompósitos preparados a 1000 °C, em comparação com as respectivas amostras não termicamente tratadas, sendo obtidos valores de área superficial específica na faixa 1300-1800 m^2/g . Esses elevados valores sugerem que os nanocompósitos desenvolvidos apresentam potencial para aplicações em que processos superficiais estejam envolvidos, como em processos de adsorção e catálise.

As amostras contendo as nanopartículas de fosfeto de ferro foram investigadas em ensaios de remoção via adsorção combinada com reação Fenton dos corantes industriais azul de metileno, negro de eriocromo T e Ponceau S em fase líquida. Os experimentos de análise cinética mostraram que o processo de adsorção é bem descrito por um modelo de pseudosegunda ordem e que a amostra tratada termicamente a 1000 °C apresenta valores mais elevados da constante de velocidade para esse processo. Altos valores de remoção foram obtidos para todos os corantes, na faixa de 95 a 99 %, dependendo do tipo de corante estudado. É importante ressaltar em particular a eficiência dos nanocompósitos com fosfetos de ferro na degradação do corante Ponceau S. No caso desse corante, foram obtidos baixos valores de remoção no processo de adsorção; entretanto, quando conduzido o ensaio

de degradação via reação Fenton utilizando como catalisador o nanocompósito tratado a 1000 °C (contendo as fases FeP e Fe₂P), o processo de degradação mostrou-se intenso e foram alcançados valores de remoção expressivos em um curto tempo de reação, obtendo resultados superiores aos obtidos para remoção deste contaminante em pesquisas na literatura, aliados ao processo de síntese simples desses materiais e às suas elevadas estabilidades química e física, indicam que os nanocompósitos produzidos são promissores para a remoção de corantes industriais.

Os resultados apresentados neste trabalho podem ser estendidos e aprofundados em alguns aspectos com no processo de síntese da nanopartículas de fosfeto de Fe, Ni e Co para obter um maior entendimento na relação da quantidade de fósforo inserido no processo sintético e como isso pode afetar a formação de diferentes fases encontradas para cada metal estudado. Outro aspecto que pode ser abordado é a realização de tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 1000°C afim de propiciar a formação fosfetos metálicos que possuem uma composição estequiométrica única e estáveis a temperatura ambiente.

Os nanocompósitos contendo fosfetos de Ni e Co estão sendo estudados e aplicados em processos catalíticos. Esse trabalho está sendo desenvolvido em conjunto com pesquisadores da Universidad de la República (Montevideo, Uruguai) e já se encontra em estágio avançado de desenvolvimento e deve ser submetido para publicação em breve.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Carneiro, P. A., Nogueira, R. F. P. & Zanoni, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C . I . Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *J. Am. Chem. Soc* **74**, (2007).
2. Pathania, D., Sharma, S. & Singh, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arab. J. Chem.* **10**, S1445–S1451 (2017).
3. Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N. & Samuel Suman Raj, D. Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **4**, 245–273 (2005).
4. Krehula, S. & Musić, S. Influence of aging in an alkaline medium on the microstructural properties of α -FeOOH. *J. Cryst. Growth* **310**, 513–520 (2008).
5. Krehula, S., Popovi, S. & Musić, S. Synthesis of acicular α -FeOOH particles at a very high pH. *Mater. Lett.* **54**, 108–113 (2002).
6. Cauqui, M. & Rodríguez-Izquierdo, J. M. Application of the sol-gel methods to catalyst preparation. *J. Non. Cryst. Solids* **147–148**, 724–738 (1992).
7. Arbain, R., Othman, M. & Palaniandy, S. Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling. *Miner. Eng.* **24**, 1–9 (2011).
8. Zhang, M., He, F., Zhao, D. & Hao, X. Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter. *Water Res.* **45**, 2401–2414 (2011).
9. Jiang, C., Wang, R. & Ma, W. The effect of magnetic nanoparticles on *Microcystis aeruginosa* removal by a composite coagulant. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **369**, 260–267 (2010).
10. Schwarz, J., Contescu, C. & Contescu, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chem. Rev.* **95**, 477–510 (1995).

11. Wang, Y., Wang, Y., Zhang, L., Li, H., Jiao, L., Yuan, H., Chen, L., Tang, H. & Yang, X. Solid state synthesis of Fe₂P nanoparticles as high-performance anode materials for nickel-based rechargeable batteries. *J. Power Sources* **253**, 360–365 (2014).
12. Oyama, S. T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides. *J. Catal.* **216**, 343–352 (2003).
13. Kunz, A., Peralta-Zamora, P., De Moraes, S. G. & Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova* **25**, 78–82 (2002).
14. Open Chemistry database. National Center for Biotechnology Information. USA. Available in. (2019). at <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/408829>>
15. Morais, L. C., Freitas, O. M., Gonçalves, E. P., Vasconcelos, L. T. & González Beça, C. G. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define the process. *Water Res.* **33**, 979–988 (1999).
16. Chiou, M. S. & Li, H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* **50**, 1095–1105 (2003).
17. Pérez, M. A. A., Fernández, M. & Carrera, M. Adsorción de dióxido de carbono y amoníaco en un carbonizado de cascara de coco. *Ciencias Químicas* **34**, 97–99 (2003).
18. Schneider, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado Programa de Pós Graduação em Engenharia Química Universidade Estadual do Oeste do Paraná. (2008).
19. Manocha, S. M. Porous carbons. *Sadhana* **28**, 335–348 (2003).
20. Montagnaro, F., Rodríguez-Reinoso, F., Erto, A., Lancia, A. & Balsamo, M. Post-combustion CO₂ adsorption on activated carbons with different textural properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **209**, 157–164 (2015).
21. Schettino Junior, M. Â. Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz

- Utilizando NaOH. Programa de Pós Graduação em Física Univerisdade Federal do Espírito Santo. (2004).
22. Lowell, S. & Schields, J. E. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. (Dordrecht: kluwer Academic Publishers, 2004).
 23. Marsh, H. & Rodriguez-Reinoso. *Activated carbon*. (Elsevier, 2006).
 24. Honorato, H. A. Estudo de RMN no estado sólido sobre a ocorrência de fósforo em materias carbonosos obtidos por tratamentos térmicos na presença de ácido fosfórico. Programa de Pós Graduação em Química Univerisdade Federal do Espírito Santo. (2012).
 25. Jagtoyen, M. & Derbyshire, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon N. Y.* **36**, 1085–1097 (1998).
 26. Gonçalves, M., Guerreiro, M. C., Bianchi, M. L., Oliveira, L. C. A., Pereira, E. I. & Dallago, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciência e Agrotecnologia* **31**, 1386–1391 (2007).
 27. Gregg, J. S., Sing, W. S. K. & Salzberg, W. H. Adsorption surface area and porosity. *J. Electrochem Soc* **11**, 114–125 (1967).
 28. Rouquerol, F, R. J. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. (Academic Press, 1999).
 29. Teixeira, V. G., Coutinho, F. M. B. & Gomes, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. *Quim. Nova* **24**, 808 (2001).
 30. Franklin, R. E. The structure of graphitic carbons. *Acta Crystallogr.* **4**, 253–261 (1951).
 31. Teng, H., Yeh, T.-S. & Hsu, L.-Y. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon N. Y.* **36**, 1387–1395 (1998).

32. Huang, J., Jiang, T., Gao, H., Han, B. & Liu, Z. Pd nanoparticles immobilized on molecular sieves by ionic liquids: Heterogeneous catalysts for solvent-free hydrogenation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 1397–1399 (2004).
33. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses*. Weinheim: Wiley-VCH (2003).
34. Sreeja, V. & Joy, P. a. Microwave-hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties. *Mater. Res. Bull.* **42**, 1570–1576 (2007).
35. Konyushenko, E. N., Kazantseva, N. E., Stejskal, J., Trchová, M., Kovářová, J. & Sapurina, I. Ferromagnetic behaviour of polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes containing nickel nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 231–240 (2008).
36. Rodriguez, a, Kim, J.-Y., Hanson, J. C., Sawhill, S. J. & Bussell, M. E. Physical and Chemical Properties of MoP, Ni₂P, and MoNiP Hydrodesulfurization Catalysts: Time-Resolved X-ray Diffraction, Density Functional, and Hydrodesulfurization Activity Studies. *J. Phys. Chem. B* **107**, 6276–6285 (2003).
37. Bellavance, D., Mikkelsen, J. & Wold, A. Preparation and properties of Fe₂P. *J. Solid State Chem.* **2**, 285–290 (1970).
38. Perera, S. C., Fodor, P. S., Tsoi, G. M., Wenger, L. E. & Brock, S. L. Application of De-silylation Strategies to the Preparation of Transition Metal Pnictide Nanocrystals: The Case of FeP. *Chem. Mater.* **15**, 4034–4038 (2003).
39. Wang, M., Xue, Y., Zhang, K. & Zhang, Y. Synthesis of FePO₄·2H₂O nanoplates and their usage for fabricating superior high-rate performance LiFePO₄. *Electrochim. Acta* **56**, 4294–4298 (2011).
40. Guo, S., Zhang, G. & Yu, J. C. Journal of Colloid and Interface Science Enhanced photo-Fenton degradation of rhodamine B using graphene oxide – amorphous FePO₄ as effective and stable heterogeneous catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* **448**, 460–466 (2015).

41. Tavares, L. Estudo sobre composição de fases e propriedades do FePO₄ processado em altas pressões. Programa de Pós Graduação em Física Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (2008).
42. Murata, S., Murata, K., Kidena, K. & Nomura, M. A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy and Fuels* **18**, 116–121 (2004).
43. Riaz, U., Curnow, O. J. & Curtis, M. D. Desulfurization of Organic Sulfur Compounds Mediated by a Molybdenum/Cobalt/Sulfur Cluster. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4357–4363 (1994).
44. Niu, Z., Jiang, J. & Ai, L. Porous cobalt phosphide nanorod bundle arrays as hydrogen-evolving cathodes for electrochemical water splitting. *Electrochem. commun.* **56**, 56–60 (2015).
45. Huang, Z., Chen, Z., Chen, Z., Lv, C., Humphrey, M. G. & Zhang, C. Cobalt phosphide nanorods as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* **9**, 373–382 (2014).
46. Yang, X., Lu, A. Y., Zhu, Y., Hedhili, M. N., Min, S., Huang, K. W., Han, Y. & Li, L. J. CoP nanosheet assembly grown on carbon cloth: A highly efficient electrocatalyst for hydrogen generation. *Nano Energy* **15**, 634–641 (2015).
47. Sushil, S. & Batra, V. S. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. *Appl. Catal. B Environ.* **81**, 64–77 (2008).
48. Park, J., Koo, B., Yoon, K. Y., Hwang, Y., Kang, M., Park, J. G. & Hyeon, T. Generalized synthesis of metal phosphide nanorods via thermal decomposition of continuously delivered metal-phosphine complexes using a syringe pump. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8433–8440 (2005).
49. CHEN, Y., ZHANG, J. feng, WAN, L., Effect of nickel phosphide nanoparticles crystallization on hydrogen evolution reaction catalytic performance. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **27**, 369–376 (2017).
50. Da Silva, M. R. & Dias, A. C. Hidróxido de níquel suportado em carbono: Um

- catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino. *Quim. Nova* **33**, 2027–2031 (2010).
51. Guan, Q. & Li, W. A novel synthetic approach to synthesizing bulk and supported metal phosphides. *J. Catal.* **271**, 413–415 (2010).
 52. Guan, Q., Li, W., Zhang, M. & Tao, K. Alternative synthesis of bulk and supported nickel phosphide from the thermal decomposition of hypophosphites. *J. Catal.* **263**, 1–3 (2009).
 53. Cho, G., Kim, H., Park, Y. S., Hong, Y. K. & Ha, D. H. Phase transformation of iron phosphide nanoparticles for hydrogen evolution reaction electrocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 11326–11334 (2018).
 54. Ochoa, A., Barbarias, I., Artetxe, M., Gayubo, A. G., Olazar, M., Bilbao, J. & Castaño, P. Deactivation dynamics of a Ni supported catalyst during the steam reforming of volatiles from waste polyethylene pyrolysis. *Appl. Catal. B Environ.* **209**, 554–565 (2017).
 55. Rostrup-Nielsen, J. R. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane. *J. Catal.* **85**, 31–43 (1984).
 56. Sehested, J., Gelten, J. A. P., Remediakis, I. N., Bengaard, H. & Nørskov, J. K. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: Effects of temperature and steam and hydrogen pressures. *J. Catal.* **223**, 432–443 (2004).
 57. Sehested, J., Larsen, N. W., Falsig, H. & Hinnemann, B. Sintering of nickel steam reforming catalysts: Effective mass diffusion constant for Ni-OH at nickel surfaces. *Catal. Today* **228**, 22–31 (2014).
 58. Benaddi, H., Badosz, T. J., Jagiello, J. & Schwarz, J. a. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon N. Y.* **38**, 669–674 (2000).
 59. Shi, G. & Shen, J. Mesoporous carbon supported nickel phosphide catalysts prepared by solid phase reaction. *Catal. Commun.* **10**, 1693–1696 (2009).
 60. Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N. & Alkaim, A. F. Kinetics and equilibrium study for

- the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arab. J. Chem.* **10**, S3381–S3393 (2017).
61. Afshin, S., Mokhtari, S. A., Vosoughi, M., Sadeghi, H. & Rashtbari, Y. Data of adsorption of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae. *Data Br.* **21**, 1008–1013 (2018).
 62. Jafari, A. J., Kalantary, R. R., Esrafil, A. & Arfaeinia, H. Synthesis of silica-functionalized graphene oxide/ZnO coated on fiberglass and its application in photocatalytic removal of gaseous benzene. *Process Saf. Environ. Prot.* **116**, 377–387 (2018).
 63. Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 557–572 (2014).
 64. 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).
 65. Banerjee, S. & Chattopadhyaya, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arab. J. Chem.* **10**, S1629–S1638 (2017).
 66. Pathania, D., Sharma, S. & Singh, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arab. J. Chem.* **10**, 1445–1451 (2017).
 67. Girgis, B. S. & Ishak, M. F. Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid. *Mater. Lett.* **39**, 107–114 (1999).
 68. Reck, I. M., Paixão, R. M., Bergamasco, R., Vieira, M. F. & Vieira, A. M. S. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds. *J. Clean. Prod.* **171**, 85–97 (2018).
 69. Dhananasekaran, S., Palanivel, R. & Pappu, S. Adsorption of Methylene Blue, Bromophenol Blue, and Coomassie Brilliant Blue by α -chitin nanoparticles. *J.*

- Adv. Res.* **7**, 113–124 (2016).
70. Włodarczyk-Stasiak, M. & Jamroz, J. Specific surface area and porosity of starch extrudates determined from nitrogen adsorption data. *J. Food Eng.* **93**, 379–385 (2009).
71. Kazmierczak-Razna, J., Nowicki, P., Wiśniewska, M., Nosal-Wiercińska, A. & Pietrzak, R. Thermal and physicochemical properties of phosphorus-containing activated carbons obtained from biomass. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **80**, 1006–1013 (2017).
72. Matos, J., Fierro, V., Montaña, R., Rivero, E., De Yuso, A. M., Zhao, W. & Celzard, A. High surface area microporous carbons as photoreactors for the catalytic photodegradation of methylene blue under UV-vis irradiation. *Appl. Catal. A Gen.* **517**, 1–11 (2016).
73. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
74. Brunauer, S. & Skalny, J. Adsorption on nonporous solids. *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 546–552 (1969).
75. Webb, P. & Orr, C. *Analytical methods in fine particle technology*. Micromeritics Instrument Corp. (1997).
76. Al-Degs, Y., Khraisheh, M. a M., Allen, S. J. & Ahmad, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.* **34**, 927–935 (2000).
77. Wei, L., Zhang, Y., Chen, S., Zhu, L., Liu, X., Kong, L. & Wang, L. Synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes-FePO₄ composite from phosphate residue and its application as effective Fenton-like catalyst for dye degradation. *J. Environ. Sci. (China)* **76**, 188–198 (2019).
78. Nascimento, R.F; Lima, A. C. A; Vidal, C. B. et al. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. (2014).

79. Weber Jr., Morris, J. . Kinetics of Adsorption on Carbon from solution. *J. Sanitary Eng. Div.* **89**, 31–38 (1963).
80. Boyd, G. E., Schubert, J. & Adamson, A. W. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. Ion-exchange Equilibria. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2818–2829 (1947).
81. Ho, Y. S. & McKay, G. The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Res.* **33**, 578–584 (1999).
82. Ho, Y. S. & McKay, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* **34**, 735–742 (2000).
83. Ho, Y. S. & McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **34**, 451–465 (1999).
84. Ho, Y. S. & McKay, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resour. Conserv. Recycl.* **25**, 171–193 (1999).
85. Annadurai, G., Juang, R. S. & Lee, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* **92**, 263–274 (2002).
86. Pera-titus, M., Garc, V., Baños, M. A., Giménez, J. & Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : a general review. **47**, 219–256 (2004).
87. Chys, M., Declerck, W., Audenaert, W. T. M. & Van Hulle, S. W. H. UV/H₂O₂, O₃ and (photo-) Fenton as treatment prior to granular activated carbon filtration of biologically stabilized landfill leachate. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2014). doi:10.1002/jctb.4344
88. Wang, Y., Zhao, H. & Zhao, G. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. *Appl. Catal. B Environ.* **164**, 396–406 (2015).
89. Fenton, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* **65**,

- 899–910 (1894).
90. dos Santos, A. J., Sirés, I., Martínez-Huitle, C. A. & Brillas, E. Total mineralization of mixtures of Tartrazine, Ponceau SS and Direct Blue 71 azo dyes by solar photoelectro-Fenton in pre-pilot plant. *Chemosphere* **210**, 1137–1144 (2018).
 91. Paul, T., Dodd, M. C. & Strathmann, T. J. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin : Transformation products and residual antibacterial activity. *Water Res.* **44**, 3121–3132 (2010).
 92. Feng, W. & Nansheng, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds . A minireview. **41**, (2000).
 93. Sin, J., Lam, S., Mohamed, A. R. & Lee, K. Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by TiO₂ Photocatalysis : A Review. **2012**, (2012).
 94. Plgnatello, J. J. Dark and Photoassisted Fe³⁺ Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. **26**, 944–951 (1992).
 95. Freitas, J. C. C. Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais. Programa de Pós Graduação em Física Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. (2000).
 96. Emmerich, F. G. Modelo granular, percolação-resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200 °C. Programa de Pós Graduação em Física Universidade Estadual de Campinas. (1987).
 97. Yapuchura, E. R., Tartaglia, R. S., Cunha, A. G., Freitas, J. C. C. & Emmerich, F. G. Observation of the transformation of silica phytoliths into SiC and SiO₂ particles in biomass-derived carbons by using SEM/EDS, Raman spectroscopy, and XRD. *J. Mater. Sci.* **54**, 3761–3777 (2019).
 98. Lopes, T. R., Cipriano, D. F., Gonçalves, G. R., Honorato, H. A., Schettino, M. A., Cunha, A. G., Emmerich, F. G. & Freitas, J. C. C. Multinuclear magnetic resonance study on the occurrence of phosphorus in activated carbons prepared

- by chemical activation of lignocellulosic residues from the babassu production. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 6016–6029 (2017).
99. PCPDFWIN. *International Center For Diffraction Data.* (1996).
100. Benslim, N., Mehdaoui, S., Aissaoui, O., Benabdeslem, M., Bouasla, a., Bechiri, L., Otmani, a. & Portier, X. XRD and TEM characterizations of the mechanically alloyed CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ powders. *J. Alloys Compd.* **489**, 437–440 (2010).
101. Vinje, K. Characterization of porous solids III. *Appl. Catal.* **121**, 23–28 (1995).
102. Almeida, M. R., Stephani, R., Dos Santos, H. F. & De Oliveira, L. F. C. Spectroscopic and theoretical study of the 'Azo'-Dye e124 in condensate phase: evidence of a dominant hydrazo form. *J. Phys. Chem. A* **114**, 526–534 (2010).
103. Tian, D., Xu, Z., Zhang, D., Chen, W., Cai, J., Deng, H., Sun, Z. & Zhou, Y. Micro-mesoporous carbon from cotton waste activated by FeCl₃/ZnCl₂: Preparation, optimization, characterization and adsorption of methylene blue and eriochrome black T. *J. Solid State Chem.* **269**, 580–587 (2019).
104. Djomgoue, P., Siewe, M., Djoufac, E., Kenfack, P. & Njopwouo, D. Surface modification of Cameroonian magnetite rich clay with Eriochrome Black T. Application for adsorption of nickel in aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 7470–7479 (2012).
105. Gonçalves, G. R., Schettino, M. A., Morigaki, M. K., Passamani, E. C., Baggio-Saitovitch, E. & Freitas, J. C. C. Synthesis of nanostructured iron oxides dispersed in carbon materials and in situ XRD study of the changes caused by thermal treatment. *J. Nanoparticle Res.* **17**, 303 (2015).
106. Velo-Gala, I., López-Peñalver, J. J., Sánchez-Polo, M. & Rivera-Utrilla, J. Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase. *Appl. Catal. B Environ.* **142–143**, 694–704 (2013).
107. Schettino, M. A., Morigaki, M. K., Nunes, E., Cunha, a. G., Passamani, E. C. & Freitas, J. C. C. High-temperature XRD study of thermally induced structural and chemical changes in iron oxide nanoparticles embedded in porous carbons. *J.*

- Nanoparticle Res.* **12**, 3097–3103 (2010).
108. Oyama, S. T., Gott, T., Zhao, H. & Lee, Y. K. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review. *Catal. Today* **143**, 94–107 (2009).
 109. Muthuswamy, E., Kharel, P. R., Lawes, G. & Brock, S. L. Control of Phase in Phosphide Nanoparticles Produced by Metal. **3**, 2383–2393 (2009).
 110. Park, J., Koo, B., Hwang, Y., Bae, C., An, K., Park, J. G., Park, H. M. & Hyeon, T. Novel synthesis of magnetic Fe₂P nanorods from thermal decomposition of continuously delivered precursors using a syringe pump. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 2282–2285 (2004).
 111. Sun, X., Cheng, P., Wang, H., Xu, H., Dang, L., Liu, Z. & Lei, Z. Activation of graphene aerogel with phosphoric acid for enhanced electrocapacitive performance. *Carbon N. Y.* **92**, 1–10 (2015).
 112. Selvaraju, G. & Bakar, N. K. A. Process conditions for the manufacture of highly micro-mesoporous eco-friendly activated carbon from artocarpus integer bio-waste by steam activation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **93**, 414–426 (2018).
 113. Viali, G. ., Gonçalves G.R, Passamani, E. C., Freitas, J. C. C., Schettino, M. A., Takeuchi, A. Y. & Larica, C. Magnetic and hyperfine properties of Fe₂P nanoparticles dispersed in a porous carbon matrix. *J. Magn. Magn. Mater.*
 114. Huang, X., Dong, Q., Huang, H., Yue, L., Zhu, Z. & Dai, J. Facile synthesis of iron phosphide Fe₂P nanoparticle and its catalytic performance in thiophene hydrodesulfurization. *J. Nanoparticle Res.* **16**, (2014).
 115. Yao, Z., Hai, H., Lai, Z., Zhang, X., Peng, F. & Yan, C. A novel carbothermal synthesis route for carbon nanotube supported Fe₂P nanoparticles. *Top. Catal.* **55**, 1040–1045 (2012).
 116. Costa, N. J. S., Jardim, R. F., Masunaga, S. H., Zanchet, D., Landers, R. & Rossi, L. M. Direct access to oxidation-resistant nickel catalysts through an organometallic precursor. *ACS Catal.* **2**, 925–929 (2012).
 117. Dewangan, R., Sharma, A. K., Kumar, N., Maiti, S. K., Singh, H., Gangwar, A. K.,

- Shrivastava, S., Sonal & Kumar, A. In-vitro biocompatibility determination of bladder acellular matrix graft. *Trends Biomater. Artif. Organs* **25**, 161–171 (2012).
118. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. & Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
119. Bertolini, T. C. R. & Fungaro, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. *3rd Int. Work. Adv. Clean. Prod.* 10 (2011).
120. Wang, Y., Zuo, S., Yang, J. & Yoon, S. H. Evolution of Phosphorus-Containing Groups on Activated Carbons during Heat Treatment. *Langmuir* **33**, 3112–3122 (2017).
121. El-Zomrawy, A. A. Kinetic studies of photoelectrocatalytic degradation of Ponceau 6R dye with ammonium persulfate. *J. Saudi Chem. Soc.* **17**, 397–402 (2013).
122. Curtis, D. E., Vandermeersch, T., Hutchison, G. R., Lonie, D. C., Zurek, E. & Hanwell, M. D. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminform.* **4**, 17 (2012).
123. Zhu, X., Dou, J., Huang, Q., Zhang, X. & Wei, Y. Introducing the Kabachnik–Fields multicomponent reaction for functionalization of multiwalled carbon nanotubes and their performance for removal of methylene blue. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **100**, 85–94 (2019).
124. Ji, B., Wang, J., Song, H. & Chen, W. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar derived from a fallen leaf by slow pyrolysis: Behavior and mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 103036 (2019).
125. Hameed, B. H., Din, A. T. M. & Ahmad, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* **141**, 819–825 (2007).

126. Ferreira, G. M. D., Ferreira, G. M. D., Hespanhol, M. C., de Paula Rezende, J., dos Santos Pires, A. C., Gurgel, L. V. A. & da Silva, L. H. M. Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **529**, 531–540 (2017).
127. Rahim Pouran, S., Abdul Raman, A. A. & Wan Daud, W. M. A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J. Clean. Prod.* **64**, 24–35 (2014).
128. Ferreira, G. M. D., Ferreira, G. M. D., Hespanhol, M. C., de Paula Rezende, J., dos Santos Pires, A. C., Gurgel, L. V. A. & da Silva, L. H. M. Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **529**, 531–540 (2017).
129. Sehested, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catal. Today* **111**, 103–110 (2006).
130. Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C. & Guo, Q. Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. **182**, 616–620 (2008).
131. Song, H., Dai, M., Song, H., Wan, X. & Xu, X. A novel synthesis of Ni₂P/MCM-41 catalysts by reducing a precursor of ammonium hypophosphite and nickel chloride at low temperature. *Appl. Catal. A Gen.* **462–463**, 247–255 (2013).
132. Tian, J., Liu, Q., Asiri, A. M. & Sun, X. Self-supported nanoporous cobalt phosphide nanowire arrays: An efficient 3D hydrogen-evolving cathode over the wide range of pH 0-14. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 7587–7590 (2014).
133. Li, Q., Xing, Z., Asiri, A. M., Jiang, P. & Sun, X. Cobalt phosphide nanoparticles film growth on carbon cloth: A high-performance cathode for electrochemical hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 16806–16811 (2014).
134. Kundu, S., Das, S. K. & Sahoo, P. Properties of electroless Nickel at elevated temperature - A review. *Procedia Eng.* **97**, 1698–1706 (2014).

135. Sribalaji, M., Arunkumar, P., Babu, K. S. & Keshri, A. K. Crystallization mechanism and corrosion property of electroless nickel phosphorus coating during intermediate temperature oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **355**, 112–120 (2015).
136. Gonçalves, R. G. Estudo de características químicas e estruturais de nanopartículas de óxido de ferro. Programa de Graduação em Química Universidade Federal do Espírito Santo. (2013).
137. Emmerich, F. G. & Luengo, C. a. Babassu charcoal: A sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. *Biomass and Bioenergy* **10**, 41–44 (1996).
138. Williams, D. & Barry, C. *The transmission electron microscope*. (Springer, 1996).
139. Wang, R. & Smith, K. J. The effect of preparation conditions on the properties of high-surface area Ni₂P catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **380**, 149–164 (2010).
140. Suzuki, K. Characterisation of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS. *Atmos. Environ.* **40**, 2626–2634 (2006).