

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**NÁHRIMA CHAMBELA MORAES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE  
FERRITA DE MANGANÊS/CARVÃO ATIVADO**

**Rio de Janeiro**

**2017**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**NAHRIMA CHAMBELA MORAES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FERRITA DE  
MANGANÊS/CARVÃO ATIVADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.Sc.  
Coorientadores: Ronaldo Sergio de Biasi – Ph.D.  
Robson Pacheco Pereira – D.Sc.

Rio de Janeiro

2017

c2017

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1 Moraes, Nahrima Chambela

M827s Síntese e caracterização de compósitos de ferrita de manganês / carvão ativado / Nahrima Chambela Moraes; orientada por André Ben-Hur da Silva Figueiredo; Ronaldo Sergio De Biasi; Robson Pacheco Ferreira – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2017.

89p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Carvão ativado. 3. Compósito magnético. I. Figueiredo, André Ben-Hur da Silva. II. Biasi, Ronaldo Sergio de. III. Pereira, Robson Pacheco. IV. Título. V. Instituto Militar de Engenharia.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**NAHRIMA CHAMBELA MORAES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE FERRITA DE  
MANGANÊS/CARVÃO ATIVADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.Sc.

Coorientadores: Ronaldo Sergio de Biasi – Ph.D.

Robson Pacheco Pereira – D.Sc.

Aprovada em 25 de abril de 2017 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.C. do IME – Presidente

---

Prof. Ronaldo Sergio de Biasi – Ph.D. do IME

---

Prof. Robson Pacheco Pereira – D.C. do IME

---

Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C. do IME

---

Prof. José Brant de Campos – D.C. da UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Suzana Bottega Peripolli – D.C da UERJ

Rio de Janeiro

2017

Dedico esse trabalho ao Rafael G. Silva e ao meu pai, Valter Moraes.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus que guiou meus passos até aqui, me protegendo, me abençoando, me dando forças e que sei que estará sempre comigo. À minha família, especialmente a minha mãe que sempre me apoiou em tudo. Ao meu pai (*in memoriam*) por todo incentivo em quanto vida, por me inspirar e por todo amor que me destes.

Aos professores orientadores André Ben-Hur da Silva Figueiredo, Ronaldo Sérgio de Biase e Robson Pacheco Pereira por acreditarem na minha capacidade em desenvolver esse trabalho, pelos ensinamentos passados, pela atenção e apoio. Aos colegas de laboratório pelas trocas de conhecimento.

Às minhas amigas de infância Marcelle e Érica, por terem me amparado em suas casas no início dessa jornada, Marielle, Naara e Laryssa por serem minhas eternas irmãs de coração.

Às minhas amigas de minas Ingrid, Geice Kelly, Adriela e Cleydiane por terem me proporcionado momentos incríveis e felizes, pelos conselhos e palavras de consolo em momentos difíceis e por sempre me incentivarem a nunca desistir.

Aos amigos Fernando e Thaysa, vocês são maravilhosos, obrigada por me receberem em suas vidas com tanto carinho. Ao Amauri, namorado, amigo, parceiro, obrigada por toda paciência, por todo apoio e cuidado. Obrigada, também, Alexandre e Alvina por me tratarem tão bem, à vocês todo meu apreço e consideração.

Às amigas do IME Emília, Ana Paula, Géssica, Camila, Ana Caroline e Gláucia pelo companheirismo nos dias de luta e dias de glória dessa caminhada, vocês me ajudaram muito, não tenho como agradecer a cooperação, carinho, atenção, os cafezinhos e, claro, os momentos de mureta. E por falar em mureta, obrigada Daniel, Flávio, Ramon e Austim pela companhia, pelos conselhos, pelas ajudas nas análises e pela amizade.

Obrigada Rafael, sem o seu apoio financeiro e incentivo jamais estaria concluindo esse mestrado, tens de mim uma eterna gratidão.

À Viviane, da seção de engenharia nuclear do IME, por toda boa vontade e ajuda com a parte experimental de dessecação das cascas de maçã.

Ao IMA pela cooperação em realizar as análises térmicas e, mais uma vez, ao Flávio pelo intermédio destas análises.

Ao CBPF por disponibilizar o uso de seus equipamentos para a realização das análises de DRX, FTIR e BET. Agradeço, também, ao Francisco, Silvia e Fernando pela ajuda com essas análises e pela atenção e cordialidade que recebi.

Meu imenso agradecimento ao professor da UERJ José Brant de Campos, e ao seu aluno de pós-doc. Victor Ramos pela ajuda com as análises de DRX. Obrigada, também, professor Brant pela atenção e disposição em ajudar com a revisão do texto, não tenho como te agradecer, o senhor terá sempre minha admiração.

Outra pessoa que é possuidora da minha admiração é a professora da UERJ Suzana Bottega Peripolli, agradeço grandemente o interesse e preocupação em me ajudar com as análises de adsorção.

À professora Célia Machado Ronconi da UFF e sua aluna de pós-doc, Monique Osório, pela colaboração e empenho com as análises de adsorção.

Agradeço ao Instituto Militar de Engenharia (IME) pela oportunidade concedida.

Agradeço à ex-coordenadora do curso de Ciência dos Materiais do IME, Leila Cruz, por toda atenção com os alunos e por todo esforço e eficiência em exercer as atribuições da coordenação e aos professores pelo profissionalismo, competência e ensinamentos passados.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo suporte financeiro para a execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	09	
LISTA DE TABELAS.....	11	
LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS.....	12	
LISTA DE SIMBOLOS.....	13	
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1	Posicionamento da Proposta.....	17
1.2	Justificativa.....	18
1.3	Objetivos.....	18
1.3.1	Objetivo geral.....	18
1.3.2	Objetivos específicos.....	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
2.1	CO <sub>2</sub> e efeito estufa.....	20
2.1.1	Sorção de CO <sub>2</sub> .....	22
2.2	Adsorção.....	23
2.2.1	Isoterma de adsorção.....	24
2.2.1.1	Isoterma de Langmuir.....	27
2.2.1.2	Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	28
2.2.1.3	Isoterma de Barrett, Jainer e Halenda (BJH).....	31
2.3	Carvão ativado.....	32
2.4	Maçã.....	33
2.5	Compósito magnético.....	34
2.6	Ferritas.....	35
2.6.1	Ferrita de manganês.....	37
2.7	Método de síntese por combustão em solução (SCS).....	38
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
3.1	Síntese dos compósitos magnéticos e da ferrita de manganês.....	40



3.1.1	Síntese dos compósitos magnéticos.....	40
3.1.2	Síntese da ferrita de manganês.....	43
3.2	Caracterização das amostras.....	43
3.2.1	Difração de raios-X (DRX).....	44
3.2.2	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	44
3.2.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV - TF).....	45
3.2.4	Termogravimetria (TGA).....	45
3.2.5	Adsorção e dessorção de nitrogênio (N <sub>2</sub> ).....	45
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
4.1	Difração de raios-X (DRX).....	47
4.2	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	52
4.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV - TF).....	55
4.4	Análise de termogravimetria (TGA).....	61
4.5	Análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (N <sub>2</sub> ).....	66
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>76</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>77</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG 2.1	Classificação de isotermas de adsorção IUPAC.....	25
FIG 2.2	Tipos de histereses.....	26
FIG 2.3	Curvas calculadas pela equação BET para diferentes valores de C: a) C = 1; b) C = 11; c) C = 100; d) C = 10000.....	30
FIG 2.4	Demonstração do “Ponto B” em uma isoterma tipo II.....	30
FIG 2.5	Representação de uma estrutura cristalina do tipo espinélio.....	36
FIG 3.1	Fluxograma da síntese dos compósitos.....	40
FIG 3.2	(a) cascas das maçãs na estufa (100°C), (b) cascas das maçãs secas.....	41
FIG 3.3	Cascas de maçã após trituração.....	41
FIG 3.4	(a) solução em aquecimento, (b) Evaporação da água e liberação dos gases.....	42
FIG 3.5	(a) material esponjoso produzido pela combustão, (b) pó formado após a maceração.....	43
FIG 4.1	Difratograma da amostra $MnFe_2O_4$ .....	48
FIG 4.2	Difratograma da amostra 0.....	48
FIG 4.3	Difratograma da amostra 1.....	49
FIG 4.4	Difratograma da amostra 2.....	49
FIG 4.5	Difratograma da amostra 3.....	50
FIG 4.6	Difratograma da amostra 4.....	50
FIG 4.7	Relação da diminuição do tamanho médio de cristalito com o aumento da proporção de carvão ativado no compósito.....	51
FIG 4.8	Análises de EDS da Amostra 0.....	53
FIG 4.9	Análises de EDS da Amostra 1.....	53
FIG 4.10	Análises de EDS da Amostra 2.....	54
FIG 4.11	Análises de EDS da Amostra 3.....	54
FIG 4.12	Análises de EDS da Amostra 0.....	55
FIG 4.13	Espectros de IV-TF da ferrita de manganês pura.....	56
FIG 4.14	Espectros de IV-TF das amostras.....	57

FIG 4.15	Pico atribuído ao modo vibracional do sítio tetraédrico da ferrita nos compósitos.....	60
FIG 4.16	TGA da amostra 0.....	62
FIG 4.17	TGA da amostra 1.....	62
FIG 4.18	TGA da amostra 2.....	63
FIG 4.19	TGA da amostra 3.....	63
FIG 4.20	TGA da amostra 4.....	64
FIG 4.21	(a) TG e (b) DTG das amostras 0, 1 e 2.....	65
FIG 4.22	(a) TG e (b) DTG das amostras 1, 3 e 4.....	65
FIG 4.23	Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> da amostra 0.....	66
FIG 4.24	Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> da amostra 1.....	67
FIG 4.25	Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> da amostra 2.....	67
FIG 4.26	Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> da amostra 3.....	68
FIG 4.27	Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> da amostra 4.....	68
FIG 4.28	Ilustração da ocupação dos poros do carvão ativado pelas partículas de ferrita.....	69
FIG 4.29	Distribuição do tamanho de poro da amostra 0, através do método BJH.....	70
FIG 4.30	Distribuição do tamanho de poro da amostra 1, através do método BJH.....	71
FIG 4.31	Distribuição do tamanho de poro da amostra 2, através do método BJH.....	71
FIG 4.32	Distribuição do tamanho de poro da amostra 3, através do método BJH.....	72
FIG 4.33	Distribuição do tamanho de poro da amostra 4, através do método BJH.....	72

## LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Principais comparações entre adsorção física e química.....	24
TAB. 3.1	Identificação das amostras.....	42
TAB. 4.1	Dados das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	51
TAB. 4.2	Atribuições das bandas selecionadas nos espectros IV-TF dos compósitos.....	57
TAB. 4.3	Dados extraídos das análises de TGA.....	64
TAB. 4.4	Propriedades texturais dos compósitos.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

BET	Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Isoterma de Barrett, Jainer e Halenda
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado em pó
CFC	Estrutura Cúbica de face centrada
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
FEG	Field Emission Gun
GOF	Goodness of fit
IV-TF	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
RM	Ressonância Magnética
SCS	Síntese por combustão em solução
TG/DTG	Análise de Termogravimetria/ Termogravimetria Derivativa
TGA	Análise de termogravimetria

### SÍMBOLOS

$(\text{Fe}^{3+})_A[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4^{2-}$	Estrutura invertida do espinélio
$(\text{M}^{2+})_A[\text{Fe}_2^{3+}]_B\text{O}_4^{2-}$	Estrutura normal do espinélio
$(\text{M}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x)_A[\text{M}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{2-x}]_B\text{O}_4^{2-}$	Estrutura parcialmente invertida do espinélio
a	Parâmetro de rede
$\text{AB}_2\text{O}_4$	Fórmula geral da estrutura do espinélio
C	Constante relacionada com o calor de adsorção
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
$\text{Co}^{2+}$	Cobalto divalente
$\text{Cu}^{2+}$	Cobre divalente
F/C	Ferrita/ Carvão ativado
Fd-3mS	Grupo espacial da estrutura cúbica da célula unitária

$\text{Fe}^{2+}$	Ferro divalente
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetita
G/N	Glicina/nitrato
$\text{H}_2$	Gás hidrogênio
KBr	Brometo de potássio
M	Metal divalente
$\text{MFe}_2\text{O}_4$	Fórmula da ferrita
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	Espinélio
$\text{Mn}^{2+}$	Manganês divalente
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Jacobsita ou ferrita de manganês
N	Número de Avogadro
$\text{N}_2$	Gás nitrogênio
$\text{Ni}^{2+}$	Níquel divalente
$\text{NiAl}_2\text{O}_4$	Óxido de aluminato de níquel
p	Pressão
$p/p^\circ$	Pressão de vapor relativo
$p^\circ$	Pressão de saturação do gás
q	Massa ou mols de adsorvato por unidade de massa de adsorvente
$q_a$	Calor de adsorção na primeira camada
$q_L$	Calor de liquefação em todas as outras camadas
R	Constante dos gases
$S_{\text{BET}}$	Área superficial específica
T	Temperatura
$T_{\text{final}}$	Temperatura final de degradação
$T_{\text{inicial}}$	Temperatura inicial de degradação
$T_{\text{máx}}$	Temperatura máxima de degradação
V/A	Volume por área
$\nu_1$	Frequência de vibração tetraédrica
$V_a$	Quantidade de gás adsorvido em ml
$V_m$	Capacidade de adsorção na monocamada
$V_p$	Volume de poros
$\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Ferrita mista de zinco e manganês

$\rho$

Densidade

$\omega$

Área ocupada por uma molécula do adsorbato

## LISTA DE SIGLAS

CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
COP	Conferência das Partes
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EUA	Estados Unidos da América
ICSD	Inorganic Cristal Structure Database
IMA	Instituto de Macromoléculas
IME	Instituto Militar de Engenharia
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAMATE	Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais
ONU	Organização das Nações Unidas
UFF	Universidade Federal Fluminense



## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo principal sintetizar e caracterizar compósitos de ferrita de manganês com carvão ativado, à base de biomassa de casca de maçã, visando sua aplicação futura como material adsorvedor de gases. O interesse nessa classe de materiais tem seu foco na busca por alternativas para mitigar as emissões de gases associados ao efeito estufa, em particular, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Foram sintetizados cinco compósitos utilizando o método de síntese por combustão em solução (SCS), onde três amostras com razões Ferrita/Carvão Ativado diferentes (F/C 1/1, 1/2 e 2/1) foram obtidas e comparadas a outras duas amostras com razão F/C 1/1: uma sem repouso da mistura reacional e outra com razão Glicina/Nitrato (G/N) 2,5, em contraste às demais (para as quais G/N = 1,5). Foi sintetizada, também, uma amostra de ferrita de manganês pura (nominal) para corroborar a interpretação das caracterizações dos compósitos, realizadas através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF), termogravimetria (TGA) e adsorção e dessorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Através das análises de DRX foi verificada a formação da fase ferrita nos compósitos, enquanto a amostra de ferrita pura (nominal) apresentou também a fase magnetita. Ainda a partir dos dados de DRX, os compósitos exibiram tamanhos médios de cristalitos menores, sendo observado que o aumento da biomassa na mistura favoreceu a diminuição das dimensões dos nanocristalitos. Os ensaios de EDS confirmaram a presença dos elementos que compõem a fase da ferrita e do carvão ativado (Fe, Mn, O, K e C). As análises de IV-TF confirmaram a fase ferrita e indicaram uma grande variedade de estruturas químicas diferentes associadas ao carvão parcialmente oxidado. As análises de TGA apresentaram perdas de massa abaixo de  $100^\circ\text{C}$ , em  $200^\circ\text{C}$ ,  $380^\circ\text{C}$  e entre  $605^\circ\text{C}$  e  $670^\circ\text{C}$ . Os resultados texturais das amostras indicaram que os compósitos são materiais mesoporosos, todavia, os valores de área superficial e volume de poros não indicaram valores consideráveis para materiais com altas propriedades adsorptivas, indicando a necessidade do aprimoramento e controle dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da síntese utilizada, visando aumentar a homogeneidade da estrutura e a porosidade dos compósitos. Foi realizada a análise de adsorção de  $\text{CO}_2$  nas amostras sintetizadas, porém, o resultado foi inconclusivo.

## ABSTRACT

The main objective of the present work was to synthesize and characterize manganese ferrite composites with activated carbon, from apple peel biomass, aiming its future application as gas adsorbing material. The interest in this class of materials is focused on finding alternatives to mitigate greenhouse gas emissions, particularly carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). Five composites were synthesized using the solution combustion synthesis (SCS) method, where three samples with different ferrite/activated carbon proportions (F/C 1/1, 1/2 and 2/1) were obtained and compared to two other samples with reasons F/C 1/1: one without rest of the reaction mixture and another with glycine/nitrate ratio G/N 2.5, in contrast to the others (to which G/N = 1.5). A sample of pure manganese ferrite (nominal) was also synthesized, aiming to corroborate the interpretation of the composites characterizations, performed through X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and nitrogen (N<sub>2</sub>) adsorption and desorption. Through the XRD analyses, a ferrite phase formation was verified in the composites, while the pure ferrite sample (nominal) also presented the magnetite phase. Still from the XRD data, the composites exhibited smaller average crystallite sizes, as the increase of biomass in the reaction mixture favored the nanocrystallites dimensions decrease. The EDX tests confirmed the presence of the elements composing the ferrite phase and activated carbon (Fe, Mn, O, K e C). FTIR analyses confirmed the ferrite phase and indicated a wide variety of different chemical structures associated with partially oxidized coal. The TGA analyses showed mass losses below 100°C, at 200°C, 380°C and between 605°C and 670°C. The textural results indicated that the composites are mesoporous materials, however, surface area and pore volume values did not indicate high adsorptive properties, suggesting the need to improve and control the kinetic and thermodynamic parameters of the synthesis, aiming to optimize the structure homogeneity and composites porosity. CO<sub>2</sub> adsorption analysis was carried out on synthesized samples, however, the results were inconclusive.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 POSICIONAMENTO DA PROPOSTA

O efeito estufa é um processo natural que se forma na atmosfera e é induzido, basicamente, por dióxido de carbono, vapor de água, gás metano e óxido nitroso. Ele é responsável pelo controle e manutenção da temperatura da Terra, absorvendo a radiação que seria refletida diretamente para o espaço e retendo o calor na atmosfera, permitindo a sobrevivência dos seres que habitam o planeta, pois sem ele a temperatura da Terra seria de 20 a 30 graus Celsius mais baixa. Contudo, devido a um grande número de fatores, incluindo as atividades humanas, as concentrações desses gases vêm aumentando na atmosfera, fazendo com que a camada de gases associada ao efeito estufa retenha mais radiação solar, provocando o fenômeno atualmente conhecido como aquecimento global, que consiste no aumento da temperatura média dos oceanos e da atmosfera terrestre (PHILLIPSON, 2011).

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) representa cerca de dois terços dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Com isso, tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> vêm sendo estudadas com o intuito de reduzir as emissões de gases-estufa para a atmosfera, sendo as principais aplicações nas fontes de emissões de gases de indústrias e de queima de combustíveis fósseis para geração de energia (PHILLIPSON, 2011; METZ *et al.*, 2005).

O carvão ativado, de origem vegetal, tem sido muito utilizado como material adsorvente por possuir alta capacidade de adsorção, devido à presença de uma estrutura porosa, por seu baixo custo e alta estabilidade térmica. Estudos envolvendo compósitos de carvão ativado com partículas magnéticas mostraram excelentes resultados de adsorção de diversas substâncias, uma vez que essas partículas podem ser capazes de potencializar a capacidade de adsorção do material e possibilitar uma separação magnética do meio fluido (HEITMANN *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2002; SHAO *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2015).

Dentre as muitas partículas magnéticas estudadas, encontram-se as ferritas, formadas por um óxido misto de ferro e um outro metal. As ferritas possuem estrutura espinélio que lhes confere estabilidade termodinâmica e atividade eletrocatalítica, dentre várias outras propriedades. Sua fórmula geral é dada por  $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ , onde M é um metal divalente (CALLISTER e RETHWISCH, 2012; CARDOSO, 2011).

## 1.2 JUSTIFICATIVA

As emissões de gases-estufa para a atmosfera, ocasionando o aquecimento global, trazem consequências desastrosas para a preservação dos sistemas vitais do planeta Terra. A necessidade de desenvolver materiais capazes de adsorver gases, como o  $CO_2$ , de forma eficiente e econômica, possibilitando a redução das emissões de gases-estufa, motivou o presente estudo.

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é sintetizar e caracterizar compósitos de carvão ativado, à base de biomassa de casca de maçã, com partículas de ferrita de manganês, através do método de síntese por combustão em solução (SCS), visando sua aplicação futura como material adsorvedor de gases, especialmente  $CO_2$ .

### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar cinco compósitos de carvão ativado com partículas de ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ ), que diferem entre si na razão glicina/nitrato (G/N), na proporção ferrita/carvão ativado (F/C) e metodologia de síntese;
- Caracterizar os compósitos magnéticos através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF), termogravimetria (TGA) e análise de adsorção e dessorção de nitrogênio ( $N_2$ );
- Caracterizar a ferrita pura através das técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (IV-TF), para melhor interpretação dos resultados de caracterização dos compósitos;
- Analisar a influência do teor de glicina na solução, da proporção F/C e do repouso da mistura nas propriedades dos compósitos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 CO<sub>2</sub> E EFEITO ESTUFA

Mudanças climáticas vêm ocorrendo naturalmente na história do planeta, porém, a velocidade com que vêm acontecendo e os fatores que têm causado essas transformações recentes têm sido discutidos por cientistas, onde a maioria concorda ser consequência de atividade humana como, por exemplo, emissões de gases de indústrias e pelos veículos automotivos e, também, queima de combustíveis fósseis para geração de energia (PHILLIPSON, 2011; METZ *et al.*, 2005).

Segundo PHILLIPSON (2011), emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) são a maior causa das preocupações relacionadas com a problemática das alterações climáticas, uma vez que representam mais de dois terços dos gases responsáveis pelo efeito estufa. O processo de efeito estufa é responsável pelo controle e manutenção da temperatura da Terra e é induzido, essencialmente, por dióxido de carbono, vapor de água, gás metano e óxido nitroso, que se formam naturalmente na atmosfera. A temperatura da Terra seria de 20 a 30 graus Celsius mais baixa se não houvesse a presença desses gases, chamados de gases-estufa, que absorvem a radiação que seria refletida diretamente para o espaço e retêm o calor na atmosfera.

Assume-se que o aumento da concentração desses gases na atmosfera faz com que a camada de gases-estufa retenha mais radiação solar, aumentando o efeito estufa. Em outras palavras, o calor que atinge a Terra passa a ser maior que a radiação refletida para o espaço, ocasionando o fenômeno chamado aquecimento global (PHILLIPSON, 2011).

Na tentativa de reduzir as emissões de gases de países desenvolvidos, foram firmados acordos como o chamado Protocolo de Kyoto, que estipulou uma meta de redução de 5% até 2012 em relação aos níveis de emissão de 1990 e redução de 18% entre 2013 e 2020. Os Estados Unidos da América (EUA), maior emissor de CO<sub>2</sub> do mundo, recusaram assinar o tratado, no entanto, permaneceram aplicadas as obrigações e responsabilidades definidas pela Convenção-Quadro das Nações

Unidas. Na COP 21 (21ª Conferência das Partes), foi aprovado um outro acordo que engloba a responsabilidade de redução de emissões de gases-estufa para países desenvolvidos e em desenvolvimento, de acordo com as prioridades e possibilidades de cada país (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016)<sup>1</sup>.

Um outro acordo, chamado de Acordo de Copenhague, foi proposto durante a 15ª Conferência das Nações Unidas e aceito pela ONU, mesmo sem aprovação unânime entre os países, no qual estipula um aumento limite de temperatura global de 2°C. O acordo estipulou um prazo até 2010 para os países apresentarem suas propostas para frear as emissões de carbono até 2020. Também foi estipulado uma ajuda financeira de US\$30 bilhões, entre 2010 e 2013, para países em desenvolvimento como fundo de combate ao aquecimento global, e uma ajuda de US\$100 bilhões por ano a partir de 2020 para países pobres conseguirem enfrentar os impactos das mudanças climáticas (BRASIL, 2009)<sup>2</sup>.

Tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> vêm sendo estudadas com o intuito de acabar com as emissões de gases-estufa para a atmosfera, minimizando os seus impactos ambientais, visando, também, o seu possível reaproveitamento. Para isso, há mais de uma década são estudados métodos de separação de gases como os listados a seguir (METZ *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2011):

- 1) Separação com sorventes ou solventes: o CO<sub>2</sub> entra em contato direto com o absorvente líquido ou sorvente sólido capaz de absorver/adsorver o gás;
- 2) Separação com membranas: membranas são materiais que permitem a permeabilização seletiva de gases (a seletividade está relacionada com o tipo de material utilizado para a fabricação da membrana);
- 3) Destilação de gás liquefeito: um gás é convertido para o estado líquido e separado em uma coluna de destilação.

A principal aplicação de captura de CO<sub>2</sub> é nas fontes de emissão de usinas de combustíveis fósseis, de usinas de processamento de combustíveis, indústrias de aços, cimento, produtos químicos, entre outros. A captura de CO<sub>2</sub> gerado a partir da queima de combustíveis fósseis e/ou biomassa podem ser feitos através de três

---

<sup>1</sup> Disponível em <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-quioto>.

<sup>2</sup> Disponível em <http://www.cop15.gov.br/pt-BR/index225c.html?page=noticias/acordo-de-copenhague>.

processos: pós-combustão, oxicomustão e pré-combustão (KANNICHE *et al.*, 2010; METZ *et al.*, 2005).

No processo de pós-combustão, o gás que seria eliminado diretamente na atmosfera após a combustão de combustíveis fósseis, ou de biomassa, passa por um equipamento de separação de gases, onde o CO<sub>2</sub> é capturado utilizando, geralmente, solventes químicos que é, então, armazenado. Os restantes dos gases são descarregados para a atmosfera (METZ *et al.*, 2005).

A oxicomustão consiste em utilizar parte dos gases de combustão (CO<sub>2</sub> e vapor de água) no próprio processo e adicionar uma quantidade de oxigênio puro em temperatura elevada para possibilitar a queima com introdução de O<sub>2</sub>. Com isso, o nitrogênio pode ser removido do processo, tendo como produto água e gás de combustão com alta pureza de CO<sub>2</sub>, que pode ser capturado e armazenado (KANNICHE *et al.*, 2010; METZ *et al.*, 2005).

O processo de pré-combustão envolve a reação de um combustível com o ar ou vapor d'água para gerar um gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), o monóxido de carbono (CO) reage com vapor de água em um reator convertendo-se em CO<sub>2</sub>, que é absorvido física ou quimicamente por um solvente orgânico. O hidrogênio resultante pode, então, ser utilizado como combustível, por exemplo, em caldeiras, fornos, turbinas a gás, entre outros (ERTESVÅG *et al.*, 2005; METZ *et al.*, 2005; KANNICHE *et al.*, 2010).

### 2.1.1 Sorção de CO<sub>2</sub>

Para um processo de captura de CO<sub>2</sub> eficiente, o material sorvente deve seguir os seguintes critérios: matéria-prima de baixo custo, baixa capacidade calorífica, elevada capacidade de adsorção, alta seletividade para o CO<sub>2</sub>, cinética (de absorção e/ou adsorção) e estabilidade térmica. Variedades de sorventes sólidos vêm sendo desenvolvidos para satisfazer essas exigências e promover condições ideais de adsorção e regeneração (YU *et al.*, 2012; SAYARI *et al.*, 2011).

De acordo com SAYARI *et al.* (2011), carvões ativados têm vantagens sobre outros tipos de adsorventes de CO<sub>2</sub> devido à sua vasta disponibilidade, baixo custo e alta estabilidade térmica. No entanto, sua capacidade de adsorção e seletividade para o



CO<sub>2</sub> diminui em pressões baixas e altas temperaturas, não sendo muito indicado em processos de pós-combustão. O carvão ativado também é fortemente afetado pela presença de vapor d'água, por ser, normalmente, um material hidrofílico (YU *et al.*, 2012).

## 2.2 ADSORÇÃO

Adsorção é um processo exotérmico que ocorre quando substâncias existentes em um fluido líquido ou gasoso se ligam à superfície de um sólido poroso, resultando na separação dos componentes desse fluido, enquanto absorção denota o processo em que as moléculas de uma substância penetram na massa do sólido. Já sorção é a expressão geral de qualquer um dos dois fenômenos (RUTHVEN, 1984; ADAMSON e GAST, 1997; GREEG e SING, 1982).

A substância que será adsorvida é denominada adsorvato e a substância que adsorve as moléculas é intitulada de adsorvente. Os fatores que influenciam no nível de adsorção são a temperatura e pressão do sistema, concentração da substância a ser adsorvida, porosidade e área superficial do material adsorvente e pH do meio em que o processo de adsorção ocorre. Os adsorventes são, geralmente, sólidos com partículas porosas. Quanto mais poroso for o adsorvente e quanto menor for o diâmetro desses poros maior a área superficial do material, logo, mais favorável será a adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção pode ocorrer de duas maneiras distintas: física ou química. A adsorção é classificada como física quando entre o adsorvente e o adsorvato ocorrerem ligações de Van der Waals; neste tipo de adsorção as moléculas de adsorvato se ligam à área superficial do adsorvente com forças fracas, podendo formar camadas moleculares sobrepostas, onde a força de adsorção diminui com o aumento do número de camadas. A adsorção química ocorre quando há formação de ligações químicas entre as moléculas adsorvidas e a superfície do material adsorvedor, formando uma única camada molecular em que a força de adsorção diminui à medida que a extensão da superfície do adsorvente é ocupada. Geralmente, adsorções químicas requerem maiores temperaturas para sua ocorrência, sendo esta

a principal característica para determinação do tipo de processo adsorptivo em ocorrência (RUTHVEN, 1984; ADAMSON e GAST, 1997).

Na TAB. 2.1 é apresentado a comparação das principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

**TAB. 2.1 Principais comparações entre adsorção física e química**

Critério	Adsorção física	Adsorção química
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Adsorvato	Todos os vapores	Alguns gases
Zona de temperatura	Baixa (próxima do ponto de ebulição)	Geralmente alta
Quantidade adsorvida por unidade de massa	Alta	Baixa
Adsorção a baixa pressão	Baixa	Alta
Adsorção a alta pressão	Alta ( $\infty$ )	Ligeiro aumento
Especificidade	Baixa (toda a superfície disponível)	Alta (adsorção só em centros ativos)
Cobertura superficial	Camadas múltiplas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Calor de adsorção	Baixo (0,5 – 5 Kcal/mol)	Alto (5 – 100 Kcal/mol)
Energia de ativação	Baixa (< 1 Kcal/mol)	Alta

Fonte: Adaptado de Figueiredo e Ribeiro, 1987 *apud* Dias, 2014.

### 2.2.1 Isoterma de adsorção

Isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato no adsorvente com a pressão ou concentração na fase fluida a uma dada temperatura, expressa em gráficos  $q$  vs  $p/p^0$ . Nestes gráficos, os valores de  $q$  (massa ou mols de adsorvato por unidade de massa de adsorvente) se encontram no eixo vertical e expressam a capacidade de adsorção do material adsorvedor, em função da pressão de vapor relativa ( $p/p^0$ ) que é a razão entre a pressão real no interior do sistema e a pressão de saturação da substância adsorvida (DIAS, 2014).

A “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” (IUPAC, 1985) classifica as isotermas de fisiossorção (adsorções físicas) em seis tipos (FIG. 2.1), dadas para

sistemas gás-sólidos, porém, podendo ser estendidas para alguns sistemas sólido-sólido.

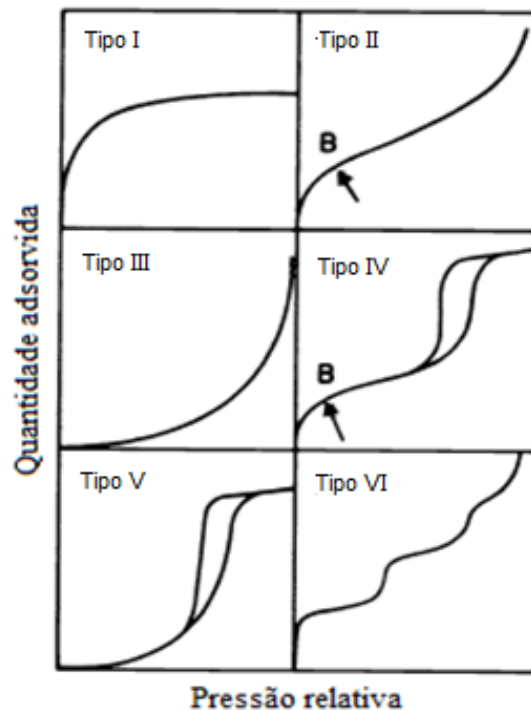


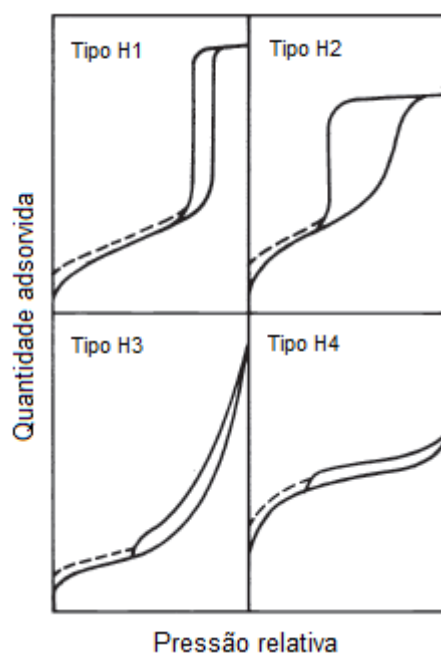
FIG. 2.1 Classificação de isothermas de adsorção IUPAC (adaptado de IUPAC, 1985).

As principais características das isothermas são listadas a seguir:

- Isotherma tipo I: é característica de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, por exemplo, carvão ativado, algumas zeólitas e alguns óxidos porosos. A adsorção é limitada pelo volume de microporos acessíveis, em vez de pela área de superfície interna do adsorvato.
- Isotherma tipo II: obtida em sólidos não porosos ou macroporosos, onde o início do processo é aproximadamente linear e a primeira inflexão acontece indicando a fase em que a monocamada está completa e a adsorção de multicamadas está prestes a começar.
- Isotherma tipo III: isothermas raramente verificadas experimentalmente, características de materiais não porosos.
- Isotherma tipo IV: típica de sólidos mesoporosos e adsorções com ciclos de histerese, associada com a condensação capilar nos mesoporos.

- Isoterma tipo V: outro tipo de isoterma pouco comum, relaciona-se com a isoterma do tipo III, em que a interação entre o adsorvente e adsorvato é fraca, mas é obtido com sólidos adsorventes porosos.
- Isoterma tipo VI: associada à adsorção de multicamadas sobre superfícies uniformes e não porosas. Cada degrau da isoterma representa a completa formação de uma monocamada e, no caso mais simples, permanece quase constante para duas ou três camadas adsorvidas.

Condensação capilar é a ocorrência do preenchimento residual dos poros por um condensado que se encontra separado da fase gasosa por meio de um menisco e que, normalmente, vem acompanhada por ciclos de histereses (REIS, 2013). Histerese é o fenômeno que acontece quando as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem e podem ser classificadas em quatro tipos (FIG. 2.2). Aparecem em isotermas do tipo IV e tipo V, mas são passíveis de ocorrer em isotermas dos outros tipos também (GREEG e SING, 1982).



**FIG. 2.2 Tipos de histereses (adaptado de IUPAC, 1985).**

- Histerese tipo H1: as duas curvas são aproximadamente verticais e quase paralelas. Associada, na maioria das vezes, a materiais porosos compostos

por aglomerados rígidos de partículas esféricas uniformes e ordenadas com distribuição de tamanho de poros estreita.

- Histerese tipo H2: somente a curva de dessorção é vertical. Esse tipo de histerese é atribuído à diferença entre o mecanismo de condensação e o processo de evaporação que ocorrem em poros com pescoços estreitos e corpos largos.
- Histerese tipo H3: as duas curvas estão bastante próximas e praticamente verticais. Associa-se a agregados com partículas em forma de placa e poros em formato de fenda.
- Histerese tipo H4: as duas curvas são praticamente paralelas e horizontais. Também associada a poros estreitos em forma de fenda, porém com indicativo de microporosidade.

Dentre os modelos matemáticos propostos para a interpretação de isotermas de adsorção destacam-se os de Langmuir, que admite um equilíbrio dinâmico entre adsorção e dessorção, em que são assumidas velocidades iguais para os dois fenômenos. Neste modelo, a adsorção é restrita à monocamada. Para os casos em que há adsorção física, que geralmente envolve adsorção em multicamadas, o modelo mais utilizado é o de Brunauer, Emmett e Teller (isoterma BET) (GREEG e SING, 1982; RUTHVEN, 1984).

#### 2.2.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir fornece uma equação matemática para o mecanismo de adsorção e é baseada nas seguintes hipóteses (ANDIA, 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2014):

- A superfície contém um número fixo de sítios de adsorção;
- Cada espécie adsorvida interage somente com um sítio e não entre si;
- A adsorção é limitada à monocamada;

- A energia de adsorção é igual em todos os sítios e independente da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças;
- A adsorção é reversível.

### 2.2.1.2 Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A isoterma BET baseia-se no princípio da isoterma de Langmuir, porém introduz hipóteses que admitem a possibilidade de haver camadas moleculares do adsorvato sobrepostas. Considera-se que cada molécula adsorvida na primeira camada fornece um sitio de adsorção para a segunda e subsequentes camadas. Apenas a primeira camada molecular é adsorvida por forças de adsorção, por serem as únicas ligadas diretamente à superfície do material adsorvente, enquanto as moléculas das outras camadas são adsorvidas através de forças que agem da mesma forma que na condensação de vapores, se comportando substancialmente como um líquido saturado. Portanto, admite-se que o calor de adsorção das camadas que não estão em contato direto com a superfície do adsorvente é constante e igual ao calor de liquefação da substância adsorvida, enquanto que a primeira camada tem um valor diferente (GREEG e SING, 1982; RUTHVEN, 1984; ADAMSON e GAST, 1997).

O modelo BET é bastante utilizado para estudar isotermas de adsorção física a pressões reduzidas ( $0,05 < p/p^{\circ} < 0,035$ ) e determinar a área superficial específica dos sólidos adsorventes, especialmente para isotermas do tipo II (GREEG e SING, 1982; RUTHVEN, 1984; IUPAC, 1985). A equação BET é expressa em sua forma linear da seguinte forma (EQ. 2.1):

$$\frac{p}{V_a(p - p^{\circ})} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)p}{CV_m p^{\circ}} \quad (2.1)$$

Em que:

$p$  = pressão;

$p^{\circ}$  = pressão de saturação do gás;

$V_a$  = quantidade de gás adsorvido em ml;

$V_m$  = capacidade de adsorção na monocamada;

C = constante relacionada com o calor de adsorção.

De acordo com o modelo BET, C é uma constante que relaciona os calores de adsorção e liquefação do gás, determinada pela equação (EQ. 2.2):

$$C = e^{(q_a - q_L)/RT} \quad (2.2)$$

Em que:

$q_a$  = calor de adsorção na primeira camada;

$q_L$  = calor de liquefação em todas as outras camadas;

R = constante dos gases;

T = temperatura absoluta.

Calculado o valor de C,  $V_m$  pode ser obtido através de um gráfico  $\frac{p}{V_a(p - p^o)}$  em função de  $\frac{p}{p^o}$ , obtido através da EQ. 2.1, onde a inclinação da reta é igual a  $\frac{(C - 1)}{CV_m}$  e a interseção com o eixo das ordenadas é igual a  $\frac{1}{CV_m}$ .

A próxima etapa do modelo BET é o cálculo da área superficial através da EQ. 2.3:

$$S_{BET} = V_m \cdot N \cdot \omega \quad (2.3)$$

Em que:

$S_{BET}$  = área superficial específica;

N = número de Avogadro;

$\omega$  = área ocupada por uma molécula do adsorvato.

Conforme mostrado na FIG. 2.3, valores de C maiores que 2 dão origem a curvas de isotermas do tipo II. Essas curvas apresentam um ponto de inflexão, chamado por Emmett e Brunauer de “Ponto B” (como representado na FIG. 2.4), que indica que a monocamada está completamente cheia, ou seja, a partir desse ponto dá-se início à adsorção da segunda camada. Quanto maior o valor de C mais pronunciada será a inflexão, portanto, mais fácil será definir o valor de  $V_m$ . Quando o valor de C é muito

maior que o valores normalmente encontrados para os sistemas de adsorção gás-sólido, infere-se a presença de microporosidades, mesmo que a isoterma identificada seja do tipo II ou do tipo IV. Nos casos em que C apresentam valores menores que 2, mas ainda positivos, a curva começa a assumir a forma da isoterma do tipo III, em que não se percebe o ponto de inflexão. (GREEG e SING, 1982).

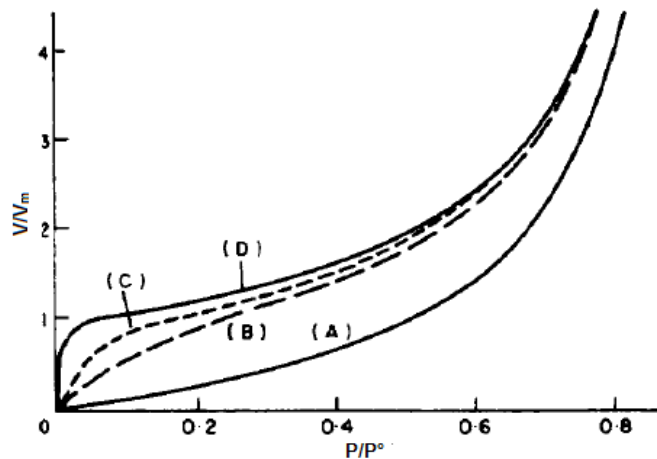


FIG. 2.3 Curvas calculadas pela equação BET para diferentes valores de C: a) C = 1; b) C = 11; c) C = 100; d) C = 10000 (adaptado de GREEG E SING, 1982).

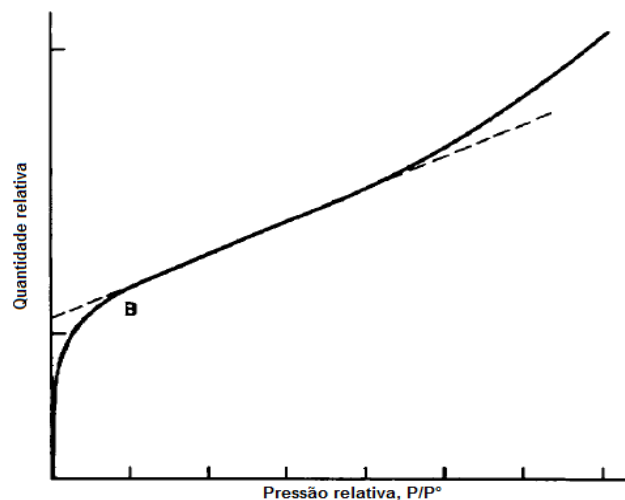


FIG. 2.4 Demonstração do “Ponto B” em uma isoterma tipo II (adaptado de GREEG E SING, 1982).

As isotermas BET são obtidas experimentalmente seguindo as seguintes etapas (REIS, 2013):



- 1) Preparação da amostra: é necessário realizar um procedimento de remoção de gases e vapores das amostras, que consiste na aplicação de vácuo por um determinado período e uma certa temperatura;
- 2) Adsorção: em um recipiente contendo a amostra a ser analisada é adicionada uma quantidade de gás estipulada, mantendo uma temperatura constante. A adsorção ocorre em diferentes pressões até que o equilíbrio seja atingido ( $p/p^0 = 1$ ) e, nesse ponto, têm-se a pressão de equilíbrio e a quantidade de gás adsorvida;
- 3) Dessorção: faz-se o processo inverso da etapa de adsorção.

As medições de área superficial, através do modelo BET, baseiam-se na adsorção física de gases e podem ser realizadas empregando qualquer molécula de gás, porém, comumente é utilizado  $N_2$  como adsorvato, assumindo  $\omega (N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$  e com temperatura de análise de 77K, uma vez que as análises são mais confiáveis com a utilização de moléculas simétricas e com o menor tamanho possível (IUPAC, 1985; PAULINO, 2011).

#### 2.2.1.3 Isoterma de Barrett, Jainer e Halenda (BJH)

O método BJH é uma técnica que tem como objetivo determinar a distribuição de volume e de área dos poros de sólidos mesoporosos através da análise das isotermas de dessorção de  $N_2$ . No qual, faz relação entre a pressão relativa ( $p/p^0$ ) em equilíbrio com o material adsorvente e a condensação capilar nos poros. Este método faz uso da equação de Kelvin e assume o esvaziamento dos poros cheios com a diminuição da pressão, iniciando em uma pressão igual a 95% da pressão de saturação ou  $p/p^0$  igual a 0,95, situação na qual considera-se que os poros estão totalmente preenchidos (BARRETT *et al.*, 1951).

## 2.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado origina-se da pirólise e carbonização, a altas temperaturas, de matérias-primas como antracito<sup>3</sup>, lignina, madeira, cascas e caroços de frutos (biomassa), petróleo e polímeros sintéticos, ou seja, materiais com alto teor de carbono. A fração volátil e as substâncias de baixa massa molecular são removidas durante o processo e o material residual pode ser submetido à ativação física ou química. A ativação física consiste em utilizar gases oxidantes como, por exemplo, vapor d'água acima de 800°C ou dióxido de carbono a temperaturas mais elevadas. Uma estrutura microporosa é gerada durante o processo de ativação do material (SUZUKI, 1990).

A ativação química é um processo em que agentes químicos são utilizados para a formação dos poros por meio da desidratação e degradação química. Neste, a mistura é aquecida a uma temperatura de até 750°C. As principais vantagens da ativação química em relação à ativação física são: o menor custo energético, maior rendimento do carvão ativado, menor tempo de ativação e, comumente, maior porosidade. Dentre as desvantagens estão os custos dos agentes químicos e a necessidade de lavagem no carvão para remoção de reagentes (DIAS *et al.*, 2007; MARCIÁ-AGULLÓ *et al.*, 2004; SUZUKI, 1990).

Carvões ativados tendem a ser materiais hidrofílicos e organofílicos, devido ao fato da sua superfície ser, particularmente, apolar. Sua estrutura consiste em microcristalitos de grafite, empilhados sem orientação preferencial e os microporos são formados entre os cristais (RHUTVEN, 1984).

A *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1985)* classifica os poros, de acordo com as suas dimensões, da seguinte forma:

- Macroporos: poros com diâmetros maiores que 500 Å;
- Mesoporos: poros com diâmetros entre 20 Å e 500 Å;
- Microporos: poros com diâmetros menores que 20 Å.

---

<sup>3</sup> Uma variedade de carvão mineral fóssil, que apresenta o maior teor de carbono fixo, cerca de 90% (FREITAS e SOUZA JÚNIOR, 1988).

Alguns adsorventes apresentam tanto microporos quanto macroporos, esses materiais com estrutura porosa bi-dispersa, em que os macroporos atuam como caminhos de difusão das moléculas a serem adsorvidas, que se encontram fora da partícula até os microporos (SUZUKI, 1990).

Além da área superficial interna, que origina os poros, a área superficial específica também interfere na capacidade adsorviva do material. Quanto maior a área superficial das partículas do carvão ativado, maior a sua capacidade de adsorção (SUZUKI, 1990).

Muitos carvões ativados apresentam grupos oxigenados, que inferem certa hidrofiliabilidade, acidez e potencial negativo ao material. Os carvões ativados também podem conter cinzas, que variam entre 1% e 12%, consistindo principalmente de sílica, alumina, ferro, metais alcalinos e alcalinos terrosos, que também influenciam nas propriedades do adsorvente (RHUTVEN, 1984).

Comercialmente, carvão ativado é encontrado na forma de pó (CAP), com partículas menores que 0,177 mm, ou granular (CAG), com partículas maiores que 0,177 mm. O CAG pode ser preparado a partir de material duro, comumente utilizado como coluna de preenchimento para tratamentos de gases ou de líquidos. O CAP tende a ser mais eficaz como agente adsorvedor devido às suas pequenas partículas, e conseqüentemente, maior área superficial (DIAS *et al.*, 2007).

## 2.4 MAÇÃ

A maçã possui cerca de 7.500 espécies e variedades, é uma das frutas mais cultivadas no mundo, onde a Ásia é a região que possui a maior área de cultivo (60% do total de área cultivada). No Brasil, a maior parte da produção é concentrada no estado de Santa Catarina, que possui 18.428 ha de área plantada. Aproximadamente, 80% das maçãs produzidas no país é destinada ao consumo *in natura*, outro destino é para a fabricação de produtos como suco concentrado, cidra, vinagre, polpa, chá, doce, entre outros. A maior parte da produção nacional provém das cultivares Gala e Fuji e suas mutações clonais, onde a variedade Fuji é responsável por cerca de 40% da produção (EMBRAPA, 2006).

A colheita das maçãs Fuji se dá entre os meses de fevereiro a abril no Hemisfério Sul e de setembro a novembro no Hemisfério Norte, podendo ser armazenadas sob atmosfera controlada por mais de oito meses (EMBRAPA, 2006; MARÍN, 2015). O processamento dos produtos à base de maçã gera um resíduo agroindustrial com baixo teor de compostos minerais. Visando o reaproveitamento desses resíduos, ROBINSON *et al.* (2002) e MARÍN (2015) investigaram a possibilidade de utilizá-los como bioadsorvente de corantes em água. Os resultados foram extremamente promissores, com remoção de mais de 94% da concentração dos corantes, demonstrando, assim, que resíduos agroindustriais provenientes da maçã podem ser altamente eficientes como materiais adsorvedores.

O alto teor de carbono contido no bagaço da maçã propicia sua utilização na produção de carvão ativado. GUERRERO *et al.* (2014) analisaram a composição mineral de maçãs, utilizando a técnica de espectrometria de emissão atômica, e constataram que o bagaço é constituído, principalmente, por carbono (47,98%) e oxigênio (37,44%). Outros elementos que constituem a maçã são: nitrogênio (N), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn). Sendo que, dentre esses outros elementos, o potássio é o que possui maior concentração na casca da fruta. Mesmo com a presença desses minerais, o bagaço da maçã possui baixa concentração de cinzas (3,4%) e um elevado conteúdo volátil (81,32%) que o torna bastante atraente para processos de degradação térmica (HENRÍQUEZ *et al.*, 2010).

Ainda segundo GUERRERO *et al.* (2014), o bagaço da maçã é constituído, principalmente, de celulose, hemicelulose, lignina e pectina. Outra característica importante do bagaço da maçã é seu alto teor de umidade, cerca de 89% em base úmida. Essa umidade é atribuída à água livre do bagaço, que não se liga a nenhuma estrutura molecular e de fácil eliminação (MARÍN, 2015).

## 2.5 COMPÓSITO MAGNÉTICO

Os compósitos são materiais constituídos de duas ou mais fases distintas, em geral sólidos com propriedades individuais, com o intuito de combinar essas

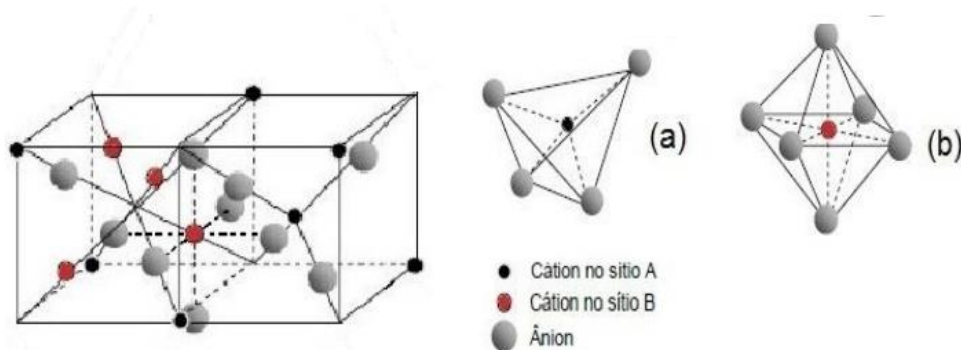
propriedades, visando alcançar efeitos combinados que não poderiam ser satisfeitos com um único material. Ou seja, um compósito é um material multifásico em que as fases presentes são quimicamente distintas e separadas por uma interface (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Adsorventes com partículas de tamanho reduzido apresentam propriedades físico-químicas distintas dos demais materiais, além de uma maior área de superfície. Em alguns casos, partículas magnéticas também são capazes de potencializar a capacidade de adsorção do material (CHANG *et al.*, 2006; HEITMANN *et al.*, 2014).

Compósitos magnéticos de carvão ativado com ferritas ou íons metálicos vêm sendo estudados como materiais adsorventes de diversas substâncias contaminantes, apresentando excelentes resultados de adsorção e, também, propriedades magnéticas que possibilitam uma separação magnética do meio fluido (ALMEIDA, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2002; SHAO *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2014).

## 2.6 FERRITAS

As ferritas são materiais cerâmicos, com propriedades magnéticas, representadas pela fórmula química  $MFe_2O_4$ , podendo ser escrita como  $M^{2+}O^{2-}(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$ , onde M é um metal divalente, como o ferro ( $Fe^{2+}$ ), níquel ( $Ni^{2+}$ ), manganês ( $Mn^{2+}$ ), cobalto ( $Co^{2+}$ ), cobre ( $Cu^{2+}$ ), dentre outros. Possuem estrutura semelhante à estrutura do espinélio ( $MgAl_2O_4$ ), representado pela fórmula geral  $AB_2O_4$ , onde os íons  $O^{2-}$  formam uma rede cristalina cúbica de face centrada (CFC) em que os cátions divalentes ocupam um oitavo dos interstícios tetraédricos (sítios A) e os cátions trivalentes ocupam metade dos interstícios octaédricos (sítios B), conforme representado na FIG. 2.5 (CALLISTER e RETHWISCH, 2012; ATKINS *et al.*, 2010; CULLITY e GRAHAM, 2009).



**FIG. 2.5** Representação de uma estrutura cristalina do tipo espinélio (adaptado de CULLITY e GRAHAM, 2009).

A estrutura espinélio é classificado, conforme a ocupação dos cátions nos interstícios, de três formas: normal, invertida ou parcialmente invertida. Quando somente os cátions divalentes ocupam os interstícios dos sítios A e os cátions trivalentes ocupam os interstícios dos sítios B, o espinélio é denominado normal e sua fórmula está representada conforme EQ. 2.4. A estrutura espinélio é dita invertida quando os cátions trivalentes ocupam os interstícios dos sítios A e metade dos interstícios dos sítios B e os cátions bivalentes ocupam a outra metade dos interstícios dos sítios B e é representado pela fórmula da EQ. 2.5. E por último, na estrutura espinélio parcialmente invertida o número de cátions divalentes que ocupam os interstícios dos sítios A é simbolizado pela letra X, que varia de 0 a 1, com fórmula geral representada na EQ. 2.6 (CARDOSO, 2011).



Nas equações 2.4, 2.5 e 2.6, os parênteses indica a ocupação dos sítios A e os colchetes a ocupação dos sítios B.

A ocupação das posições tetraédricas e octaédricas influenciam nas características magnéticas do material. Por exemplo, ferritas de zinco e cádmio têm estruturas de espinélio normal e são materiais paramagnéticos (fenômeno característico de materiais que possuem elétrons desemparelhados e que só se alinham na presença de um campo magnético, resultando em um momento magnético fraco). Já as ferritas de ferro, cobalto e níquel possuem estrutura espinélio invertida e

são ferrimagnéticas, apresentando acoplamento de *spins* antiparalelos entre os cátions, porém, não se cancelam completamente, resultando em um momento magnético espontâneo (CALLISTER e RETHWISCH, 2012; CULLITY e GRAHAM, 2009).

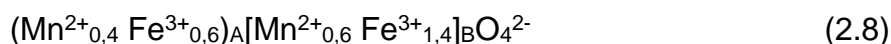
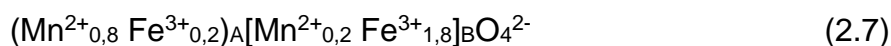
Diferentemente dos materiais *bulk*, partículas nanométricas, ao invés de possuírem divisões de domínios magnéticos onde cada domínio possui uma direção de alinhamento de *spins* diferentes, se comportam como um monodomínio, uma vez que, devido ao seu tamanho reduzido, a divisão dos domínios se torna energeticamente inviável. Uma das propriedades magnéticas das nanopartículas de monodomínio é o fenômeno conhecido como superparamagnetismo, semelhante ao paramagnetismo, porém, com um momento magnético com valor com ordem de grandeza superior (KNOBEL, 2000).

Assim como as propriedades magnéticas, materiais em escala nanométrica possuem características que diferem dos materiais *bulk*, uma vez que as propriedades dos materiais em grande escala são determinadas inteiramente pelo seu volume, por possuir uma área superficial relativamente pequena que não contribui significativamente na relação área/volume ( $A/V$ ) dos materiais, ao passo que as propriedades dos nanomateriais são ditadas essencialmente por sua grande área superficial, que desempenha um papel importante na razão  $A/V$ , ou seja, a dimensão dos materiais produzirão uma relação  $A/V$  diferente e, portanto, propriedades distintas. Valores de ponto de fusão, condutividade térmica e elétrica são significativamente alterados com a diminuição do tamanho de partícula, assim como dureza e resistência (ASHBY *et al.*, 2009).

### 2.6.1 Ferrita de manganês

As ferritas de manganês ( $MnFe_2O_4$ ), como material *bulk*, são ferrimagnéticas e possuem peso molar e ponto de fusão igual à 230,6 g/mol e 1500°C, respectivamente, e apresentam uma estrutura cristalina tipo espinélio parcialmente invertida, onde 80% dos íons  $Mn^{2+}$  ocupam os interstícios do sítio A e os outros 20% o sítio B (EQ. 2.7) (CULLITY e BRAHAM, 2009; SMIT e WIJN, 1959). Já para as ferritas de manganês

nanométricas, alguns autores apontam uma inversão em torno de 60%, ou seja, apenas 40% dos íons  $Mn^{2+}$  se localizam nos interstícios do sítio A (EQ. 2.8). Essa diferença pode ser devida ao tamanho das partículas (quanto menor o tamanho das partículas maior será o grau de inversão) e aos efeitos do aumento da área superficial (CARTA *et al.*, 2010; SILVA, 2011; DOAGA *et al.*, 2013).



A ferrita de manganês tem sido muito utilizada em tratamentos biológicos devido à sua baixa toxicidade, um exemplo muito comum é o seu uso como agente de contraste em ressonância magnética (RASANEH e DADRAS, 2015). Há sete anos YANG *et al.* (2010) estudaram a aplicação de nanopartículas de ferrita de manganês em imagens de RM e, através de análises citotoxicidade *in vitro*, atestaram que as nanopartículas foram biocompatíveis e pouco tóxicas a uma concentração de partículas abaixo de 200 mg/L.

Há mais de dez anos Wu e Qu (2004) estudaram a ferrita  $MnFe_2O_4$  como material adsorvedor de corantes em água, obtendo excelentes resultados de adsorção e regeneração do material. Compósitos de carvão ativado com ferrita de manganês foram, também, analisados como material adsorvedor de antibióticos em meio fluido, utilizando proporções de ferrita/carvão diferentes, sendo eficazes na adsorção da substância e apresentando propriedades magnéticas adequadas à aplicação de separação magnética do meio fluido (SHAO *et al.*, 2012). Há três anos, compósitos de carvão ativado com ferrita mista de zinco e manganês também foram estudados como adsorvedores de corantes por ZHANG *et al.* (2014), alcançando grande desempenho na adsorção e na separação magnética.

## 2.7 MÉTODO DE SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO (SCS)

As ferritas podem ser sintetizadas por diferentes métodos como, por exemplo, precipitação sol-gel (DE BIASE *et al.*, 2008), co-precipitação (DIEGUES *et al.*, 2006),



métodos térmicos, como a síntese por combustão (PAIVA *et al.*, 2008), dentre outros. Geralmente, esses processos visam a produção de pós com alta pureza, tamanho de partículas finas, uma pequena agregação ou aglomeração e baixo custo de produção (ALVES *et al.*, 2013).

Um método para a preparação de pós homogêneos, com alta pureza e baixo custo é a síntese por combustão em solução. A SCS é preparada utilizando sais, tais como nitratos, sulfatos e carbonatos metálicos, como agentes oxidantes e uma solução aquosa contendo um redutor (combustível), como a glicina, sacarose, ureia e outros (PATIL *et al.*, 1997; ALVES *et al.*, 2013).

A síntese de combustão em solução baseia-se no princípio que, uma vez que a reação é iniciada a partir de uma dada temperatura, ocorre uma reação exotérmica que se torna autossustentada por um determinado período. Essa reação começa através de uma temperatura de ignição, que libera calor, resultando numa temperatura máxima de combustão ( $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) por um período de aproximadamente 2 segundos, tendo como produto final um pó. Em alguns casos, é necessário um tratamento térmico subsequente para favorecer a formação da fase desejada (PATIL *et al.*, 1997).

Vários parâmetros influenciam o mecanismo de reação de combustão, como o tipo de combustível, a razão combustível/oxidante (razão glicina/nitrato), a temperatura de ignição e a quantidade de água utilizada na mistura. A temperatura e o tempo de reação são fatores importantes que controlam a transformação de fases durante o processo. O tipo de combustão provoca modificações nas características dos pós, tais como tamanho de cristalito, área superficial e natureza de aglomeração. Os tamanhos dos poros das partículas também são influenciados pela razão combustível/oxidante, sendo que a quantidade de combustível é diretamente proporcional ao tamanho dos poros (ALVES *et al.*, 2013; ZHANG E STANGLE, 1994).

A glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) é um aminoácido de baixo custo e que atua como agente de complexação para vários íons metálicos de diversos tamanhos. Esse aminoácido, em solução aquosa, apresenta cargas positivas e negativas, o que impede a precipitação seletiva e promove a homogeneidade do material (ALVES *et al.*, 2013).

Os nitratos são utilizados no processo de combustão como precursores de cátions para a formação dos óxidos metálicos e para promoverem a oxidação da glicina. Em geral, a escolha dos nitratos como agentes oxidantes se deve à sua alta solubilidade

em água, permitindo, assim, uma maior homogeneização das partículas (ALVES *et al.*, 2013).

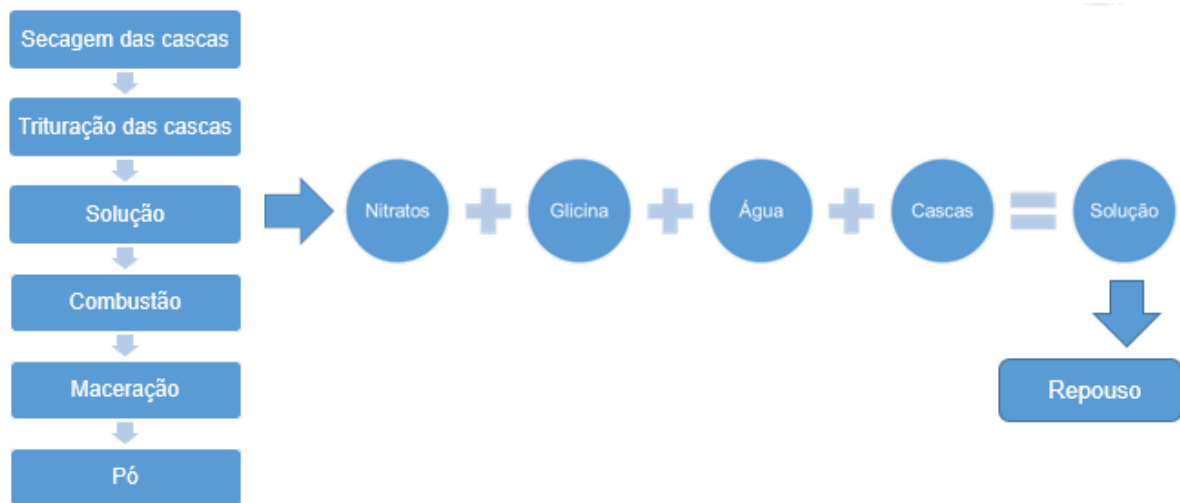
ALMEIDA (2016) utilizou o método de SCS para sintetizar um compósito de carvão ativado, a base de biomassa de casca de banana, com partículas de ferrita de manganês, que se mostrou satisfatório para a produção de um material poroso e com ótima capacidade adsortiva na remoção do corante azul de metileno em meio aquoso.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS E DA FERRITA DE MANGANÊS

##### 3.1.1 Síntese dos compósitos magnéticos

Para a preparação dos compósitos magnéticos de carvão ativado com partículas de ferrita de manganês seguiu-se o método utilizado por ALMEIDA (2016), onde é explorada a combustão da síntese da ferrita (SCS) para a queima da biomassa, convertendo-a em carvão ativado, conforme simplificado pela FIG. 3.1 a seguir.



**FIG. 3.1 Fluxograma da síntese dos compósitos**

Primeiro foi realizada a secagem das cascas das maçãs, da variedade Fuji, em estufa a 100°C por aproximadamente 15 horas (FIG. 3.2), as cascas secas foram trituradas (FIG 3.3) e misturadas em uma solução contendo nitratos de Fe e Mn com 98% de pureza, glicina (98,5%), todos da marca Aldrich, e água destilada. A mistura foi deixada em repouso por aproximadamente 16 horas, em temperatura ambiente,

para que a biomassa de cascas das maçãs pudesse absorver a solução, com o intuito de gerar mais poros no material com a evaporação da água durante a queima.



(a)

(b)

**FIG. 3.2 (a) cascas das maçãs na estufa (100°C), (b) cascas das maçãs secas.**



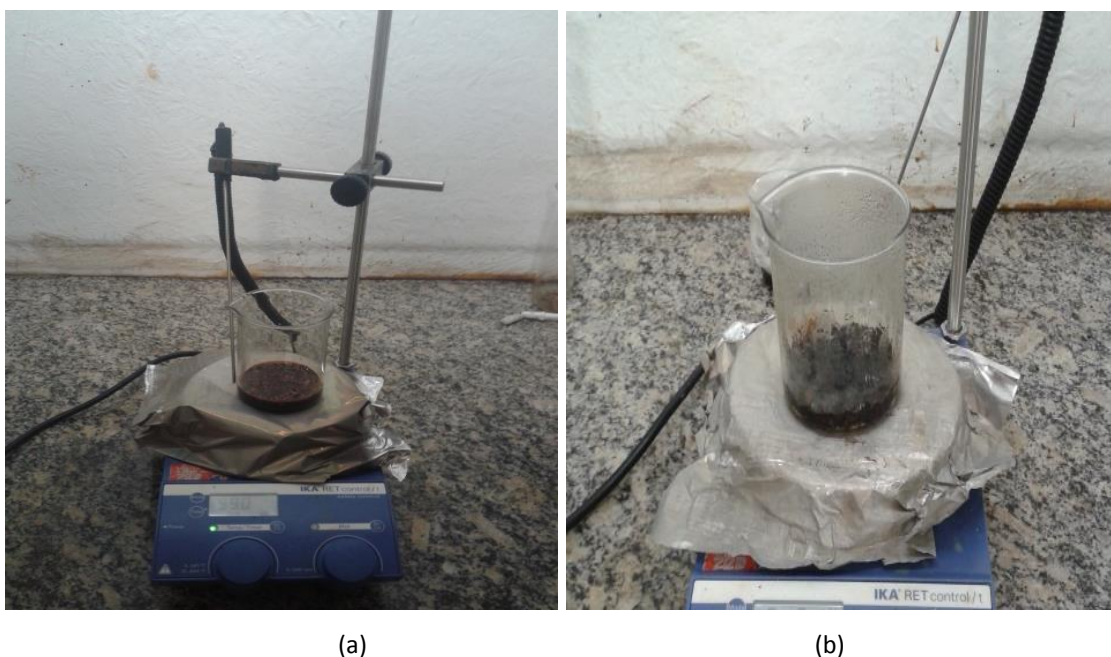
**FIG. 3.3 Cascas de maçã após trituração.**

Os nitratos e a glicina foram pesados em proporções estequiométricas em uma balança analítica da marca Bioprecisa, modelo FA2104N. Para cada 1 g de ferrita a ser sintetizada foram utilizados 10 mL de água destilada para diluição dos reagentes. Foram preparados cinco compósitos magnéticos diferindo na razão glicina/nitrato (G/N), na proporção ferrita/carvão ativado (F/C) e metodologia, conforme TAB. 3.1:

**TAB. 3.1 Identificação das amostras.**

Amostras	Razão G/N	Proporção F/C	Repouso da mistura
0	1,5	1:1	Não
1	1,5	1:1	Sim
2	2,5	1:1	Sim
3	1,5	1:2	Sim
4	1,5	2:1	Sim

Foram analisadas as influências do repouso da mistura, da razão G/N e da proporção F/C nas propriedades do compósito. As misturas foram preparadas em temperatura ambiente e aquecidas em uma placa de aquecimento a 100°C para evaporação da água, volatização dos gases e início da combustão (FIG. 3.4). A combustão autossustentada pode chegar a 1000°C possibilitando a queima de todo o material, inclusive da biomassa de cascas das maçãs convertendo-as em carvão ativado. O produto obtido foi um material esponjoso, o qual foi macerado para a desagregação das partículas, originando um pó fino (FIG. 3.5).

**FIG. 3.4 (a) solução em aquecimento, (b) Evaporação da água e liberação dos gases.**



(a)

(b)

**FIG. 3.5 (a) material esponjoso produzido pela combustão, (b) pó formado após a maceração.**

### 3.1.2 Síntese da ferrita de manganês

A ferrita de manganês foi obtida pelo mesmo método dos compósitos (síntese por combustão em solução), sem a adição da biomassa, com razão G/N de 1,5 e sem repouso da mistura. Foram utilizados os mesmos reagentes nas mesmas proporções. O produto da reação também foi um material esponjoso que foi macerado para a desagregação das partículas, resultando em um pó fino.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os compósitos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF), termogravimetria (TGA) e Adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>). A ferrita de manganês foi ainda caracterizada por DRX e IV-TF.

### 3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma ferramenta de análise da estrutura fina dos materiais (CULLITY, 1978). Através dessa técnica foram investigados os tamanhos médio de cristalito, identificadas e quantificadas as fases cristalinas presentes nas amostras.

Foi utilizado um difratômetro XPERT PRO PANALITICAL, no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), com fonte de radiação de cobre (Cu), gerado a 40 kV e 40 mA, dotado de monocromador de grafite, fenda incidente de 0,5°, fenda de antiespalhamento de 1°, uma máscara de 10 mm e com detector linear de 128 canais X Celerator da Panalitical. As análises foram realizadas no intervalo  $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$ , com passo (*step size*) de 0,05° e contagem por passo (*time per step*) de 150 s.

O método de Rietveld foi utilizado para o refinamento das análises, utilizando o *software* TOPAS Academic, versão 4.1. As fichas utilizadas foram obtidas do banco de dados *Inorganic Cristal Structure Database* (ICSD). O refinamento de Rietveld é um método de análise estrutural de materiais policristalinos com distribuição aleatória na forma de pó. Utiliza o princípio matemático de mínimos quadrados para obter o melhor ajuste entre o padrão de difração experimental e o de ajuste (YOUNG, 1993).

### 3.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Por meio do microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo QUANTA FEG 250, do Instituto Militar de Engenharia (IME), foram realizadas as análises de EDS dos compósitos com o intuito de identificar, qualitativamente, os elementos que os compõem. O modelo do dispositivo utilizado é o XFlash Detector 5030, da marca Bruker, com resolução de 127 eV.

### 3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)

Para a determinação da estrutura molecular e dos grupos funcionais das amostras foram realizadas análises de IV-TF, no equipamento da marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21, do CBPF. Utilizou-se o método de reflectância difusa, onde foram pesados, aproximadamente, 100 mg de brometo de potássio (KBr) para 1 mg de amostra, que foram misturados, macerados e acondicionados no porta-amostra para análise. Foram obtidos espectros de absorvância para cada amostra com resolução igual a  $2\text{ cm}^{-1}$ , compreendidos numa faixa de número de onda de 4000 a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.4 Termogravimetria (TGA)

A perda ou ganho de massa e a estabilidade térmica dos compósitos foram avaliadas por meio de curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas em uma termobalança TA Instruments, modelo Q500, instalada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ). Foi utilizada uma faixa de temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , visando avaliar a estabilidade térmica do material e eventuais etapas de decomposição subsequentes nas amostras, sob uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ).

### 3.2.5 Adsorção e dessorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ )

Através da técnica de adsorção física de  $\text{N}_2$  foram determinadas as áreas específicas (método BET), os volumes de poros (método BJH) e os tamanhos médios de poros ( $4V/A$  pelo método BET) dos compósitos. Utilizou-se cerca de 120 mg de cada amostra, que foram, inicialmente, pré-tratadas a  $120^{\circ}\text{C}$  por 1 hora sob vácuo para eliminação de gases e impurezas. E então, seguiu-se às análises utilizando o



equipamento *Micrometrics*, ASAP 2020, instalado no CBPF, empregando N<sub>2</sub> como adsorvato a uma temperatura de 77 K.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Nas FIG. 4.1 a 4.6 são exibidos os difratogramas das amostras sintetizadas, onde as curvas azuis representam os difratogramas experimentais, as curvas vermelhas exibem os difratogramas de ajuste e as curvas cinzas indicam a diferença entre as duas curvas. Através do refinamento de Rietveld foi possível determinar as fases formadas, a densidade de cada fase, o tamanho médio de cristalito, a estrutura e o parâmetro de rede de cada amostra. A qualidade dos ajustes tomou como parâmetro de avaliação o valor do *goodness of fit* (GOF), em que se considera aceitável valores entre 1 e 1,7, quanto mais próximo de 1 melhor é o ajuste. A ficha usada para determinar a fase ferrita foi a ICSD 155275 e a fase magnetita foi a ICSD 77592.

Apesar dos refinamentos terem alcançado um valor de GOF aceitável, comparando as curvas experimentais com as curvas de ajuste dos difratogramas, pode-se observar uma pequena diferença no tamanho do pico de  $35^\circ$ , plano (311) da estrutura CFC (cúbica de face centrada) da ferrita. Como a intensidade dos picos é influenciada pela distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos, foram realizados ajustes de ocupação dos sítios A e B para os elementos  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$ , foram também testados possíveis ajustes da posição do oxigênio, pois o deslocamento do oxigênio provoca a contração ou expansão dos sítios na célula unitária (CARVALHO, 2012), e feito um ajuste de orientação preferencial. Porém, esses tratamentos não foram suficientes para desfazer completamente a diferença de tamanho entre os picos. Pressupõe-se que uma interação entre o carvão e a ferrita, com uma possível incorporação do carbono na rede cristalina da ferrita, esteja causando uma diminuição no tamanho da célula unitária e interferindo na altura dos picos, de forma semelhante com o evento de contração ou expansão dos sítios que ocorre com o deslocamento do oxigênio.

Na análise do difratograma da ferrita de manganês pura (FIG. 4.1), foram identificadas duas fases, a fase jacobsita ( $MnFe_2O_4$ ), ou seja, ferrita de manganês,

representando 84,5% do material e a fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), com 15,5%. Foram obtidos valores de densidade ( $\rho$ ) aproximadamente  $5 \text{ g/cm}^3$ ; tamanho médio de cristalito de aproximadamente  $51 \text{ nm}$ ; estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial  $\text{Fd-3mS}$  (idêntico a todas as outras amostras) com parâmetro de rede ( $a$ ) de  $8,474 \text{ \AA}$  e; GOF de 1,856.

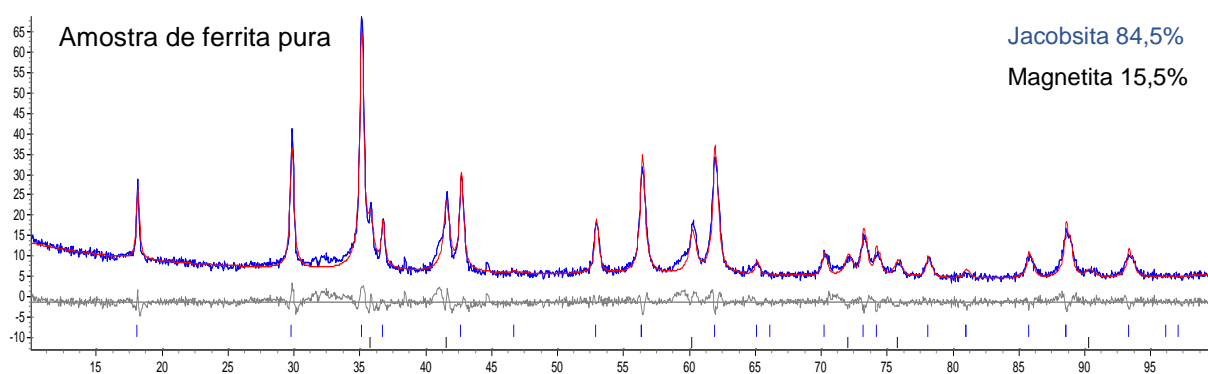


FIG. 4.1 Difratoograma da amostra  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

O refinamento da amostra 0 (FIG. 4.2) indicou 100% da fase jacobsita ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ),  $\rho \approx 5 \text{ g/cm}^3$ , tamanho médio de cristalito  $\approx 9 \text{ nm}$ ,  $a = 8,496 \text{ \AA}$  e GOF igual a 1,203.

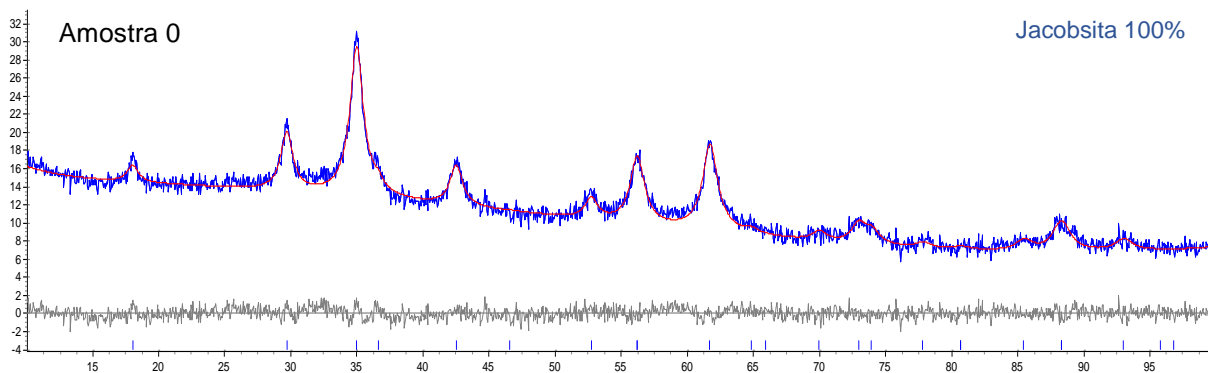


FIG. 4.2 Difratoograma da amostra 0.

Através da análise do difratograma da amostra 1 (FIG. 4.3) foi observado a presença de 100% da fase jacobsita e os valores de densidade, tamanho médio de cristalito, parâmetro de rede e GOF foram, respectivamente,  $5 \text{ g/cm}^3$ ,  $7 \text{ nm}$ ,  $8,445 \text{ \AA}$  e 1,225, respectivamente.

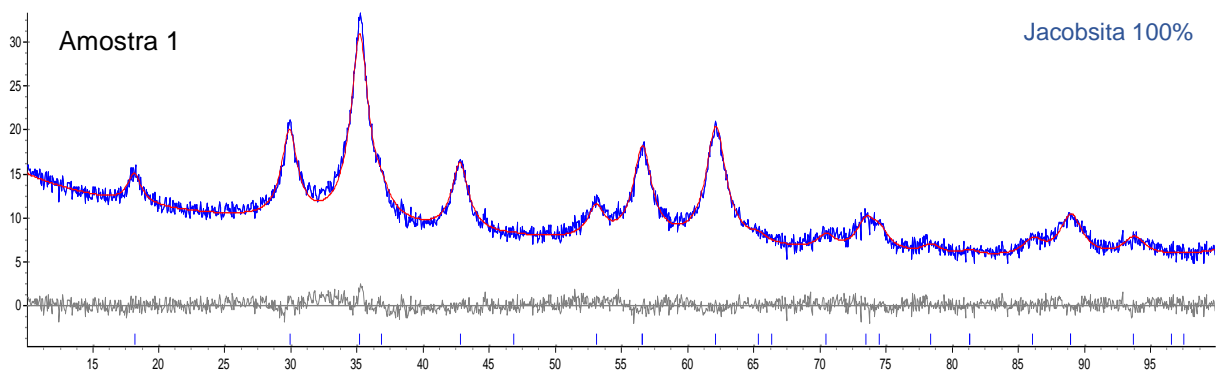


FIG. 4.3 Difratograma da amostra 1.

O refinamento do difratograma da amostra 2 (FIG. 4.4) também indicou 100% da fase jacobsita, com  $\rho \approx 5 \text{ g/cm}^3$ , tamanho médio de cristalito  $\approx 12 \text{ nm}$ ,  $a = 8,438 \text{ \AA}$  e GOF de 1,387. Dentre os compósitos, a amostra 2 foi a que apresentou maior valor de tamanho médio de cristalito, o que pode ser explicado pelo aumento da razão G/N na mistura, pois, segundo TONIOLO *et al.* (2005), o aumento da glicina causa a elevação da temperatura de combustão, o que pode favorecer o crescimento do cristalito. LEAL *et al.* (2008) também verificaram que o aumento do teor de combustível na síntese por combustão de catalisadores de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  provocou aumento da temperatura máxima alcançada durante a síntese, favorecendo a formação de cristalitos maiores.

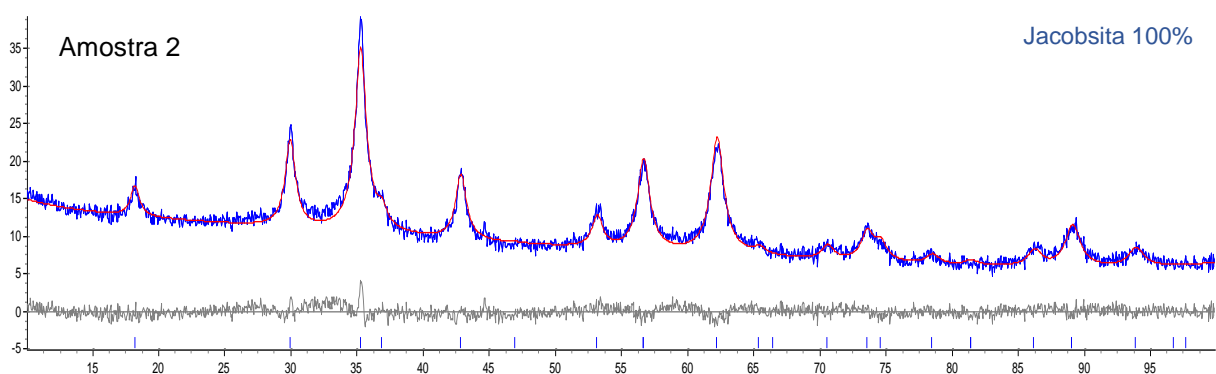
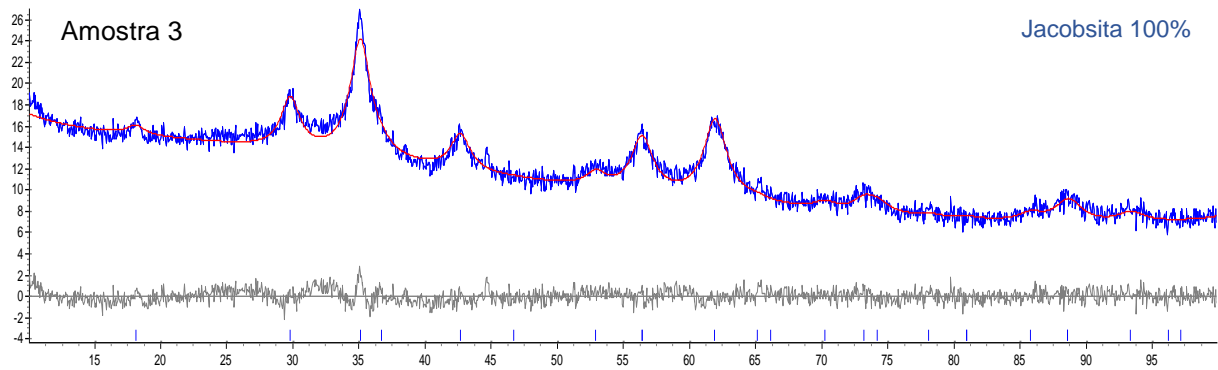


FIG. 4.4 Difratograma da amostra 2.

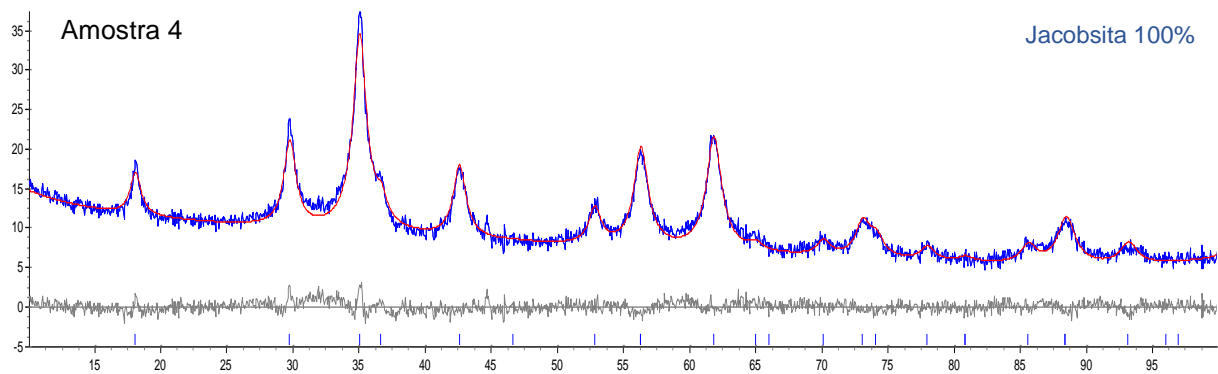
O difratograma da amostra 3 (FIG. 4.5) apresentou uma elevação do *background* da banda nanocristalina ( $2\theta$  entre  $27^\circ$  e  $40^\circ$ ), que pode indicar a presença de um material com tamanho médio de cristalito menor que  $3 \text{ nm}$ , porém esse valor está abaixo do limite mínimo de detecção da técnica utilizada. A fase presente, indicada

pele refinamento, foi 100% jacobisita, com  $\rho \approx 5 \text{ g/cm}^3$ , tamanho médio de cristalito de aproximadamente 6 nm,  $a = 8.470 \text{ \AA}$  e GOF 1,225.



**FIG. 4.5** Difratoograma da amostra 3.

A análise de DRX da amostra 4 (FIG. 4.6) indicou 100% da fase jacobisita ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ),  $\rho \approx 5 \text{ g/cm}^3$ , tamanho médio de cristalito  $\approx 10 \text{ nm}$ ,  $a = 8,486 \text{ \AA}$  e GOF igual a 1,344.



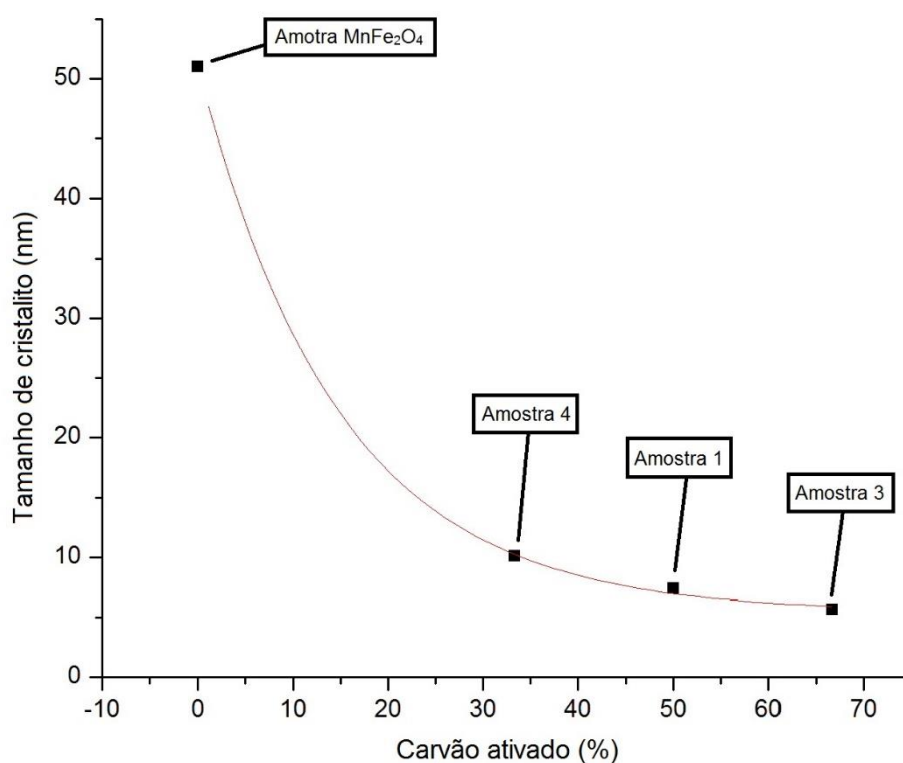
**FIG. 4.6** Difratoograma da amostra 4.

Na TAB. 4.1 é apresentado um resumo dos resultados, obtidos através dos refinamentos dos difratogramas para melhor discussão.

**TAB. 4.1 Dados das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld**

Amostras	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Tamanho de cristalito (nm)	a (Å)	GOF
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5	51	8,474	1,856
0		9	8,496	1,203
1		7	8,445	1,225
2		12	8,438	1,387
3		6	8,470	1,225
4		10	8,486	1,344

Os tamanhos médios de cristalito sofreram uma diminuição conforme o aumento da proporção de carvão ativado sobre a ferrita. Essa observação pode ser melhor analisada através da FIG. 4.7, onde foram lançados os dados das amostras MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1, 3 e 4, que sofreram o mesmo processo de síntese (repouso e razão G/N = 1,5), porém com proporção ferrita/carvão ativado diferentes, que foram dispostas em ordem crescente de quantidade de carvão em relação à ferrita nos compósitos.



**FIG. 4.7 Relação da diminuição do tamanho médio de cristalito com o aumento da proporção de carvão ativado nas amostras.**

A explicação para esta constatação pode estar na redução da velocidade de reação e da temperatura de combustão, pois foi observado que as queimas dos compósitos durante a síntese foram mais lentas do que a da ferrita pura, onde a

combustão desta se deu em alguns segundos e a daquela demorou alguns minutos. De acordo com ATINKS e PAULA (2008), a velocidade de reação é proporcional à temperatura, logo, pressupõe-se que houve um efeito sinérgico entre a cinética e a termodinâmica, onde a presença da biomassa na mistura acarretou a diminuição da temperatura de reação, favorecendo a geração de nanocristalitos com dimensões menores.

A combustão mais lenta dos compósitos também favoreceu a produção de um material de maior pureza, quando comparado à síntese da ferrita pura, uma vez que os compósitos apresentaram uma única fase, enquanto a ferrita de manganês pura apresentou duas fases distintas, a ferrita como fase majoritária e a magnetita como uma impureza.

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

As análises de EDS (FIG. 4.8) confirmaram a presença dos elementos que compõem a fase ferrita (Fe, Mn e O) e a fase carvão ativado à base de biomassa de casca de maçã (K, C e O) para todos os compósitos. Somente a amostra 0 apresentou nitrogênio (N) em sua composição, possivelmente oriundo de uma quantidade de nitrato não reagido completamente. A falta de repouso da mistura reacional pode ter provocado tal ocorrência.

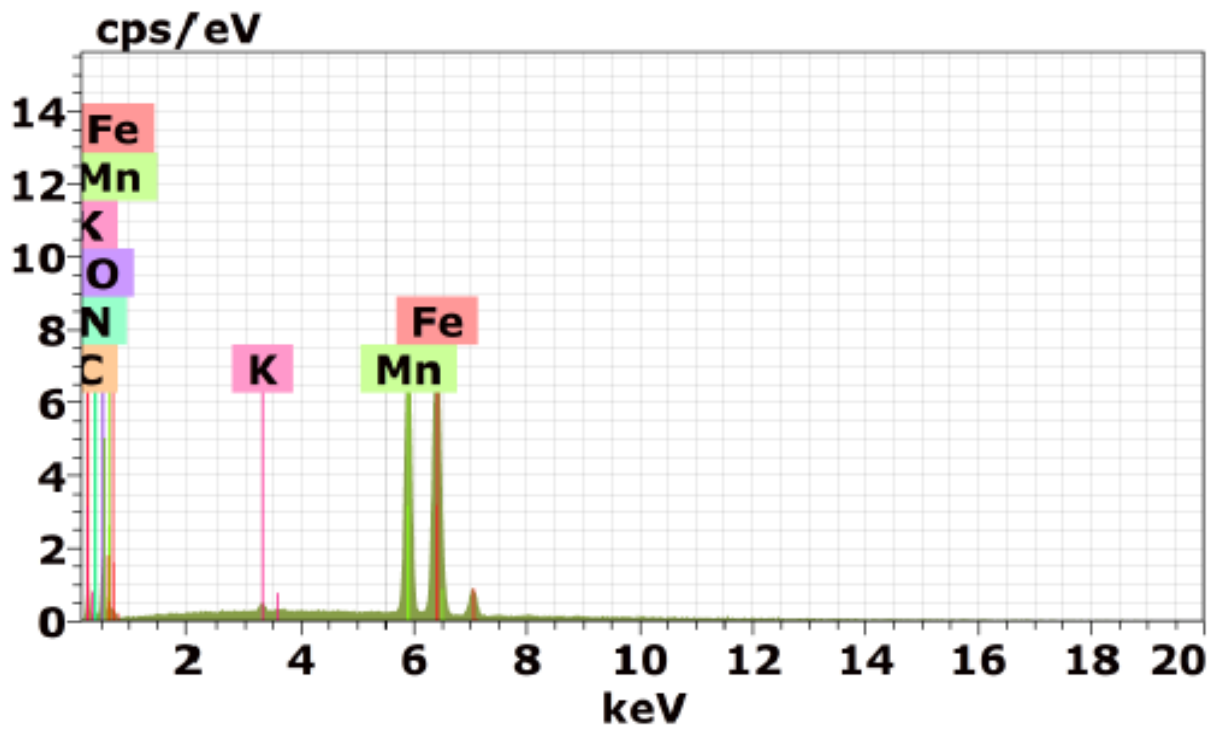


FIG. 4.8 Análises de EDS da amostra 0

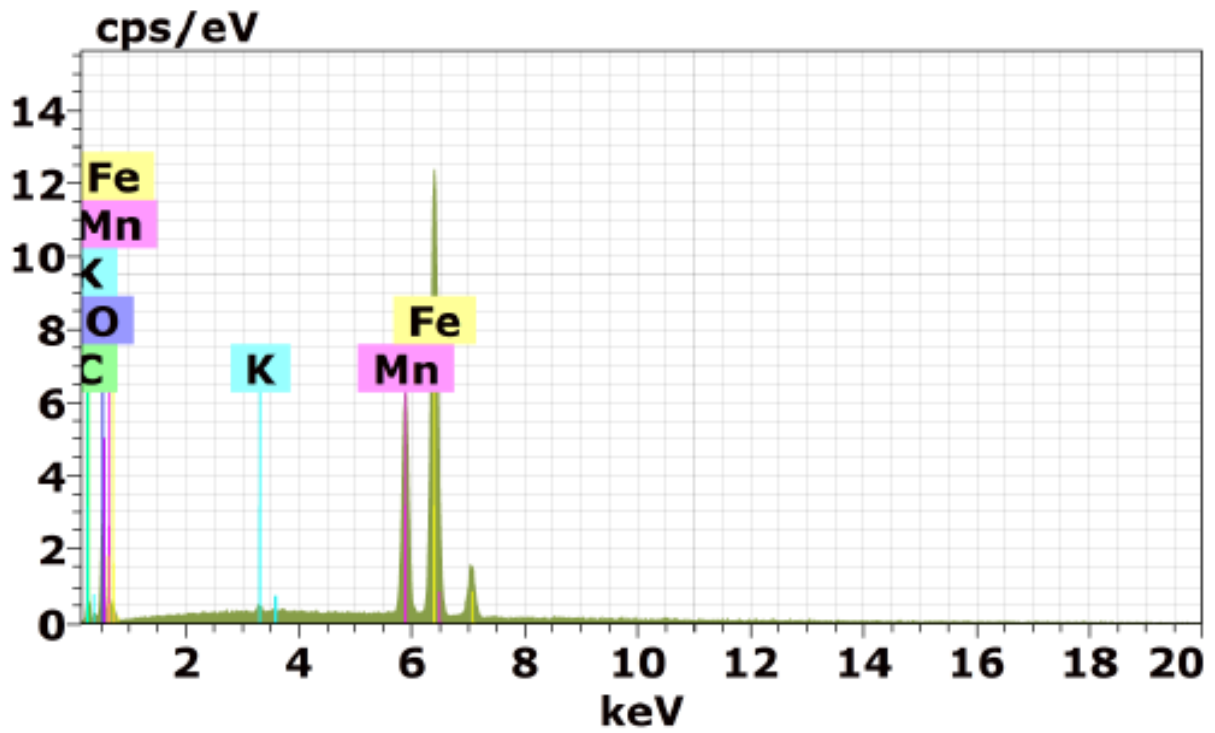


FIG. 4.9 Análises de EDS da amostra 1



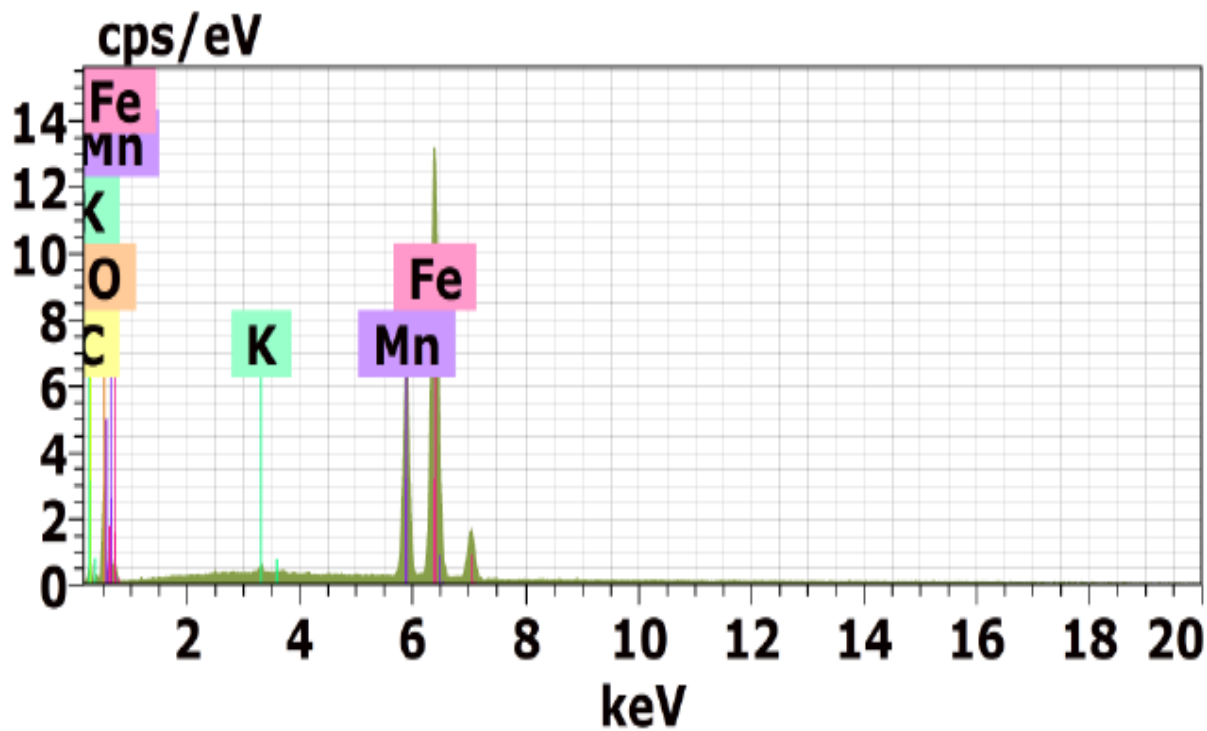


FIG. 4.10 Análises de EDS da amostra 2

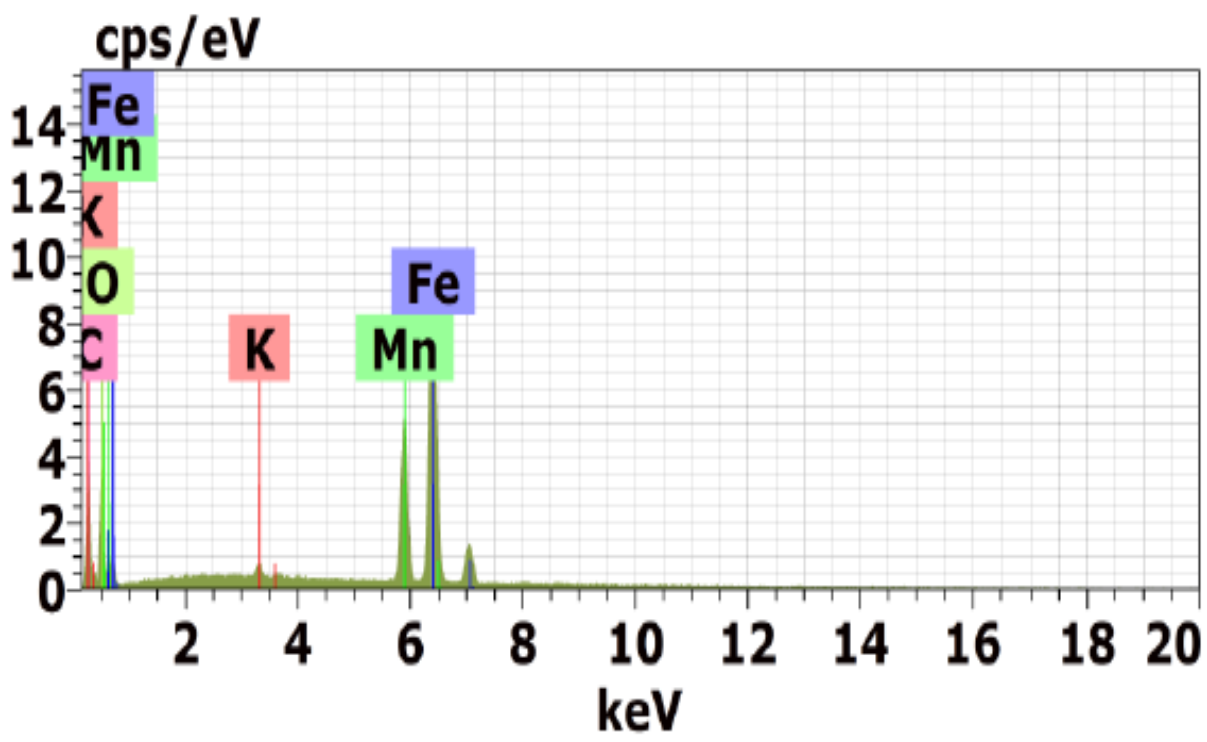


FIG. 4.11 Análises de EDS da amostra 3

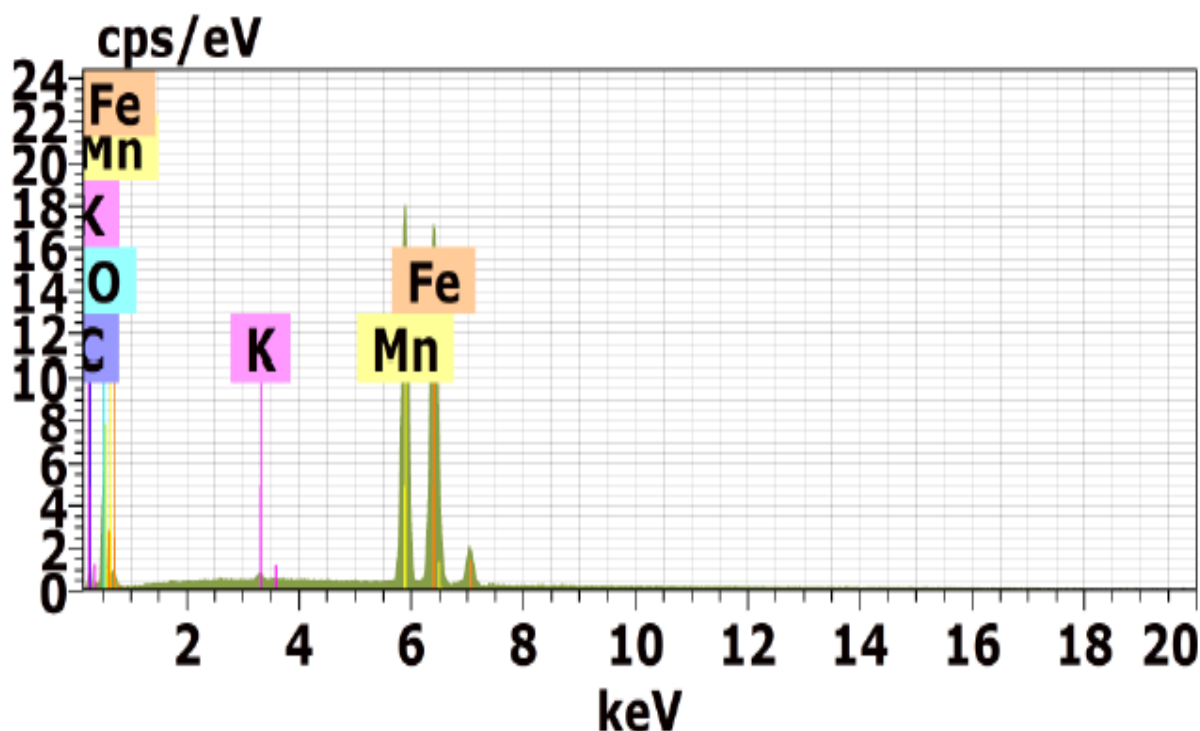
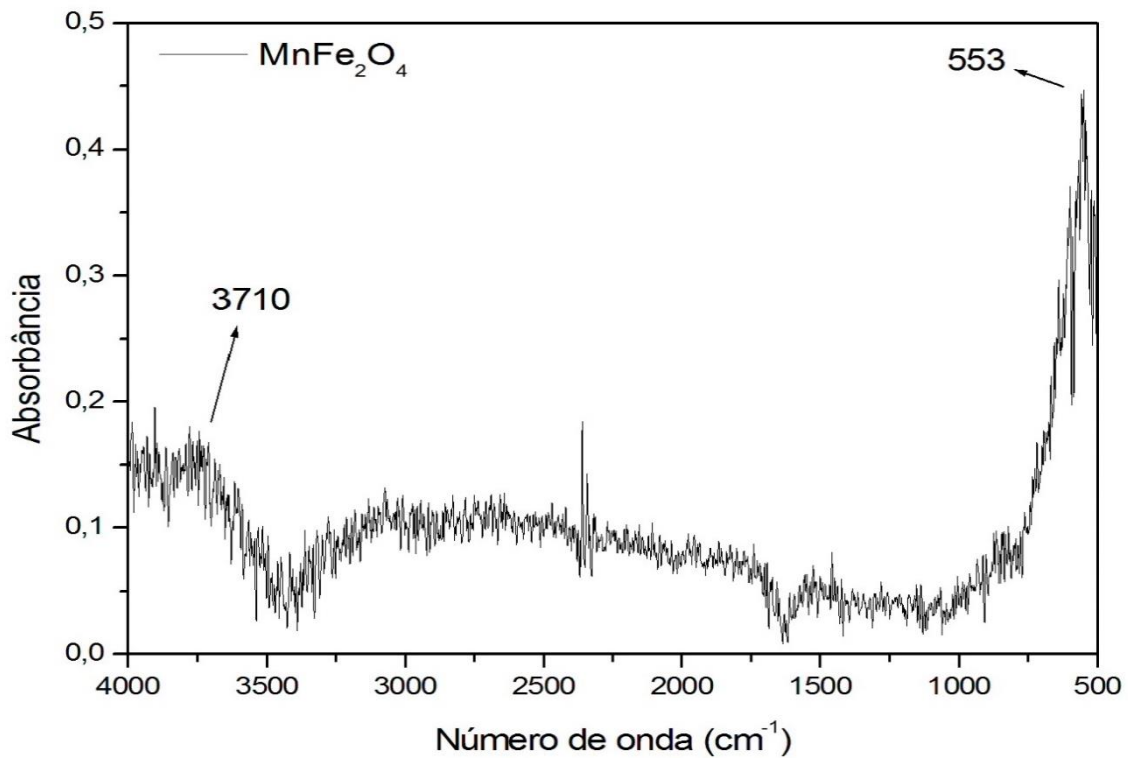


FIG. 4.12 Análises de EDS da amostra 4

#### 4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-TF)

A análise de IV-TF da ferrita pura (FIG.4.9) apresentou um espectro com muito ruído de fundo, esse ruído pode estar associado a umidade contida no KBr utilizado ou devido a uma baixa concentração de amostra analisada. Contudo, foi possível verificar a banda em  $553\text{ cm}^{-1}$ , característica da frequência de vibração tetraédrica ( $\nu_1$ ) da ferrita de manganês que, segundo WALDRON (1955), localiza-se em torno de  $550\text{ cm}^{-1}$ . Outra banda observada, entre  $3710\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ , está relacionada ao estiramento de grupos hidroxila livres referente às moléculas de água adsorvida na superfície das partículas (SILVERSTEIN e WEBSTER, 1998).



**FIG. 4.13 Espectros de IV-TF da ferrita de manganês pura.**

Na FIG. 4.10 estão ilustrados os espectros IV-TF em modo absorbância para todos os compósitos, os quais apresentaram bandas largas devido às diferentes estruturas químicas presentes nos compósitos, que contribuem com um mesmo modo vibracional. As atribuições das bandas selecionadas estão listadas na TAB. 4.2. Para melhor visualização dos picos, os espectros de cada amostra são, também, apresentados separadamente (APÊNDICE 1).

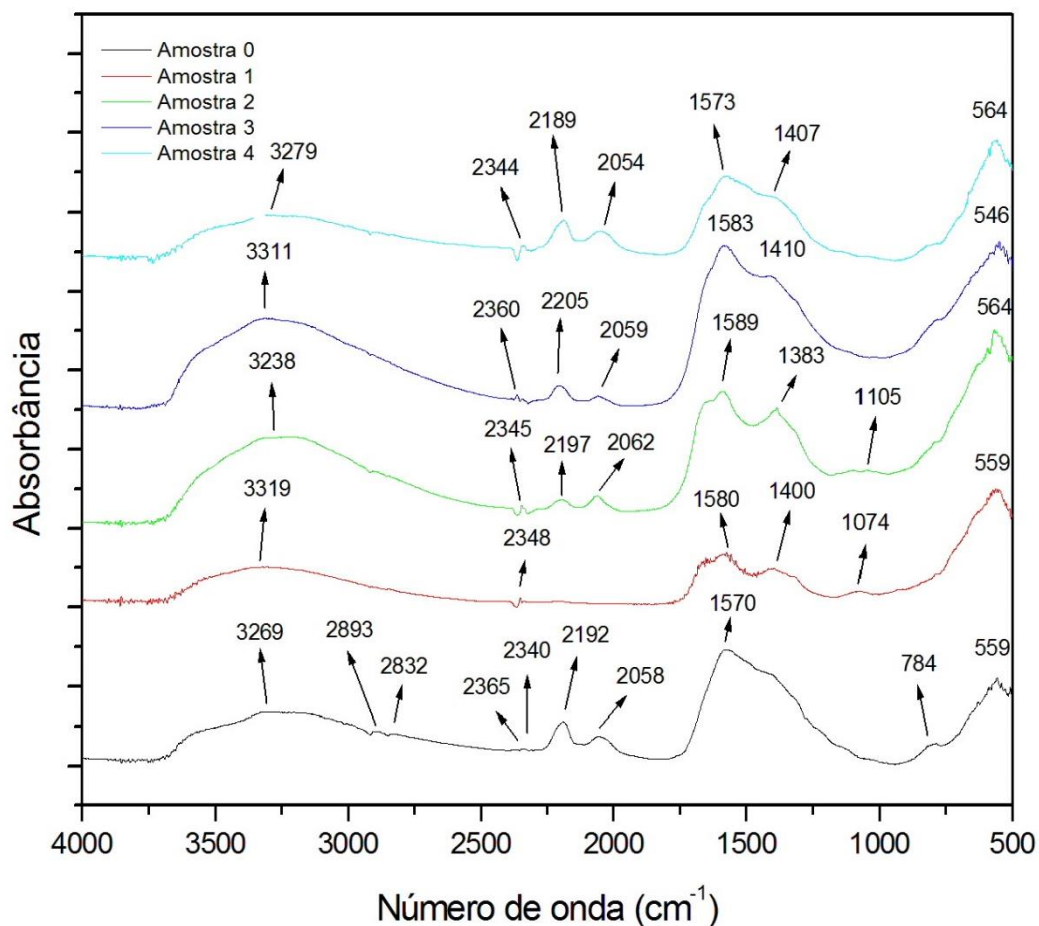


FIG. 4.14 Espectros de IV-TF das amostras.

TAB. 4.2 Atribuições das bandas selecionadas nos espectros IV-TF dos compostos

Amostras	Picos (cm <sup>-1</sup> )	Faixa (cm <sup>-1</sup> )	Banda	Tipo
0 1 2 3 4	559 559 564 546 564	550	Posição tetraédrica da MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Frequência de vibrações ao longo do eixo tetraédrico da ferrita de manganês
0	784	800-666 900-675	N-H C-H	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Deformação angular N-H angular assimétrica fora do plano de amidas</li> <li>•Flexão C-H fora do plano, a curvatura de um átomo de anel de H é fortemente acoplado com átomo de H adjacente para hidrocarbonetos aromáticos mono e polinuclear de alcinos.</li> </ul>
1 2	1074 1105	1260-1000	C-O	Estiramento vibracional C-O de álcoois e fenóis

Continua

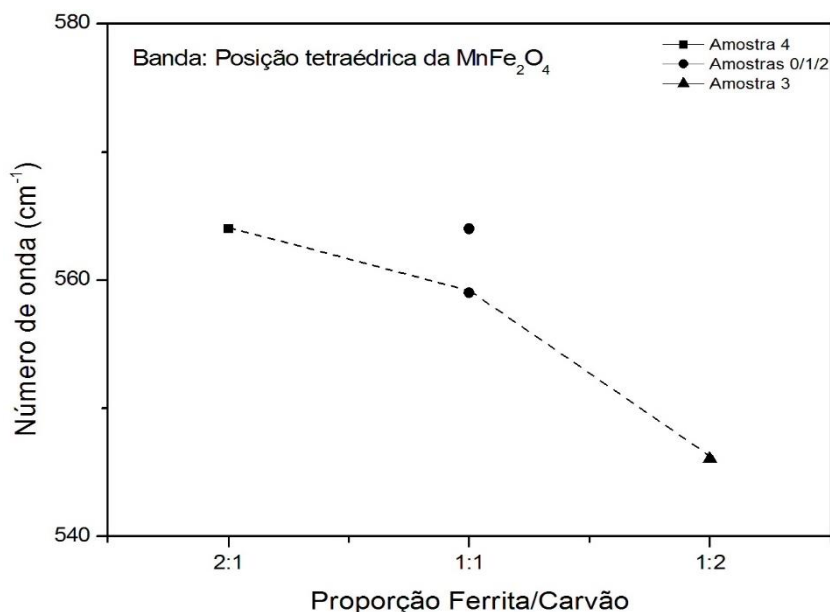
1 2 3 4	1400 1389 1410 1407	1440 - 1395	C-O-H	Deformação angular de intensidade moderada de ácidos carboxílicos que ocorre na região de vibração angular de grupos CH <sub>2</sub> adjacente à carbonila e, também pode ser, vibrações simétricas de baixa força de grupos carboxílicos
0 1 2 3 4	1570 1580 1587 1583 1573	1580	Ligação C=C de anéis aromáticos	Vibração de núcleos aromáticos
0 1 2 3 4	2058-2192-2340-2365 2348 2062-2197-2345 2059-2205-2360 2054-2189-2344	2800 - 2000	N-H ou C=O	Estiramento vibracional da ligação N-H de sais de amina ou ligação C=O com interação de C-O de íons carboxilatos com presença de amônio.
0	2832	2830-2695	C-H	Estiramento vibracional C-H de aldeídos
0	2893	2900	C-H	Aldeídos aromáticos com forte eletronegatividade na posição orto
0 1 2 3 4	3269 3319 3238 3311 3279	3700 - 3584 3550 - 3200	O-H	Vibração de estiramento em detrimento à baixa frequência da banda de grupo de hidroxila livre (molécula de água).

Os compósitos apresentaram as bandas 559 cm<sup>-1</sup>, 546 cm<sup>-1</sup> e 564 cm<sup>-1</sup> que estão relacionadas à banda  $\nu_1$  da ferrita. As demais bandas estão relacionadas a diferentes estruturas químicas, devido à falta de controle cinético da combustão, associadas ao carvão ativado e sua interação com a ferrita: 784 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionada a dois tipos modos de vibrações moleculares (deformação angular N-H angular assimétrica fora do plano de amidas ou flexão C-H fora do plano); 1074 cm<sup>-1</sup> e 1105 cm<sup>-1</sup> (estiramento C-O de espécies orgânicas oxigenadas); 1400 cm<sup>-1</sup>, 1389 cm<sup>-1</sup> e 1410 cm<sup>-1</sup> e 1407 cm<sup>-1</sup> (deformação angular do grupo C-O-H de espécies orgânicas com intensidade moderada que ocorre na região de vibração angular de grupos CH<sub>2</sub> adjacentes à carbonila ou, também, vibrações simétricas de grupos carboxílicos);

1570  $\text{cm}^{-1}$ , 1580  $\text{cm}^{-1}$ , 1587  $\text{cm}^{-1}$ , 1583  $\text{cm}^{-1}$  e 1573  $\text{cm}^{-1}$  (ligações C=C de anéis aromáticos); 2058  $\text{cm}^{-1}$ , 2192  $\text{cm}^{-1}$ , 2340  $\text{cm}^{-1}$ , 2365  $\text{cm}^{-1}$ , 2348  $\text{cm}^{-1}$ , 2062  $\text{cm}^{-1}$ , 2197  $\text{cm}^{-1}$  e 2345  $\text{cm}^{-1}$ , 2059  $\text{cm}^{-1}$ , 2205  $\text{cm}^{-1}$ , 2360  $\text{cm}^{-1}$ , 2054  $\text{cm}^{-1}$ , 2189  $\text{cm}^{-1}$  e 2344  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento da ligação N-H de sais de amina de média intensidade ou estiramento da ligação C=O – em interação forte com um centro metálico – ou, ainda, estiramento ligação C-O de carboxilatos); 2832  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C-H em espécies orgânicas oxigenadas); 2893  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C-H em núcleos aromáticos com forte eletronegatividade na posição orto); 3269  $\text{cm}^{-1}$ , 3319  $\text{cm}^{-1}$ , 3238  $\text{cm}^{-1}$ , 3311  $\text{cm}^{-1}$  e 3279  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento O-H de hidroxila livre – molécula de água) – SILVERSTEIN e WEBSTER (1998); ROVANI (2015); MARÍN (2015); RAMDANE *et al.* (2016); HESAS *et al.*, 2013; WALDRON (1955).

Apesar da análise de EDS não ter identificado a existência de nitrogênio na composição elementar das amostras 1, 2, 3 e 4, estas apresentaram, junto com a amostra 0, vibrações relacionadas à presença de compostos contendo o elemento N. Segundo SILVERSTEIN e WEBSTER (1998), nenhum outro grupo molecular, que não contenha nitrogênio – na composição das amostras sintetizadas –, possui absorção nessa faixa de número de onda (2400  $\text{cm}^{-1}$  a 2000  $\text{cm}^{-1}$ ). Pode ser que este elemento esteja presente nos compósitos em uma concentração muito baixa e, por isso, a EDS não o tenha detectado.

Através de uma comparação entre as bandas características da posição tetraédrica das amostras, foi possível observar que, quanto maior a quantidade de carvão no compósito, e menor a de ferrita, menor foi o valor do número de onda observado, ou seja, a banda se desloca para regiões de menor energia (FIG. 4.11), com exceção da amostra 2, que apresentou o mesmo valor de números de onda que a amostra 4. Esta observação pode ser devido à maior quantidade de glicina utilizada na síntese, podendo induzir uma temperatura de combustão compatível com a da amostra 4, que teve a menor quantidade de carvão ativado e, portanto, maior temperatura de combustão que as demais sínteses. Não foi detectada uma tendência clara para as demais bandas.



**FIG. 4.15** Pico atribuído ao modo vibracional do sítio tetraédrico da ferrita nos compósitos.

Esse deslocamento de banda pode estar relacionado com algum tipo de interação entre a biomassa e a ferrita e/ou pode ser consequência da diminuição de tamanho médio de cristalito. Segundo WALDRON (1955), a banda de absorção  $\nu_1$  é originada pelo estiramento de vibrações da ligação metal-oxigênio, portanto, como já discutido nas análises de DRX, o carbono do carvão ativado pode estar se incorporando à rede cristalina da ferrita, substituindo íons de ferro ou de manganês nos sítios tetraédricos e octaédricos ou íons de oxigênio nos interstícios. Esses eventos podem causar uma frequência de vibrações menores, uma vez que o carbono possui menor raio e menor massa atômica. Ainda, este mesmo fenômeno pode ocorrer na superfície das partículas da ferrita e, em consequência de seu tamanho reduzido, o efeito sobre os espectros é mais pronunciado. O mesmo fenômeno de deslocamento das bandas  $\nu_1$  e  $\nu_2$  foi observado por SILVA (2010) na substituição do magnésio por zinco em ferrita mista  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  e por SILVA *et al.* (2006) na dopagem com Cr de pós de ferrita Ni-Zn.

#### 4.4 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Através das análises de TGA (FIG. 4.12 a 4.16, curvas de TG e da sua primeira derivada, DTG), foi possível avaliar a degradação térmica dos compósitos, identificando a temperatura de início de degradação ( $T_{inicial}$ ), temperatura máxima de degradação ( $T_{máx}$ ), temperatura final de degradação ( $T_{final}$ ) e o percentual de resíduo.

As curvas de DTG das amostras 0 e 3 exibiram um pico em 71,2°C e 61,8°C, respectivamente, que indicam uma provável liberação de moléculas de água (OLIVEIRA *et al.*, 2002; KUMAR *et al.*, 2015; PONTES, 2012). A TG da amostra 2 sofreu um decaimento em 199,6°C que pode estar relacionado a dessorção de gás, à nitratos ou evaporação da água (SALDÍVAR-RAMÍREZ *et al.*, 2014; PONTES, 2012). A amostra 1 apresentou uma perda de massa em 380,6°C que pode estar ligada a oxidação do carbono amorfo (ZHANG *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2002). Todos os compósitos sofreram uma degradação térmica entre 606°C e 668°C, possivelmente ocasionado pela remoção do carbono residual (KUMAR *et al.*, 2015; PONTES, 2012)

Para confirmar tais eventos seria fundamental realizar essas análises de TGA acopladas à um espectrômetro de massa e à um equipamento de IV-TF. Outro experimento importante seria efetuar análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC - *Differential scanning calorimetry*) para identificar a temperatura de transição de cada fenômeno termodinâmico e a energia envolvida e, assim, realizar tratamentos térmicos das amostras, em uma temperatura pouco acima da indicada pela análise de DSC, e submetê-las às análises de DRX para analisar se houve alguma transformação de fase.

Segundo alguns autores, as ferritas podem apresentar transformações de fase até, aproximadamente, 800°C podendo formar óxidos. Após essa temperatura, as fases formadas tendem a ser estáveis (PONTES, 2012; PATIL *et al.*, 2013; SHOBANA e SANKAR, 2009). No presente trabalho não foi detectada oxidação, pois não foi observado aumento de massa em nenhum dos eventos durante as análises de TGA.



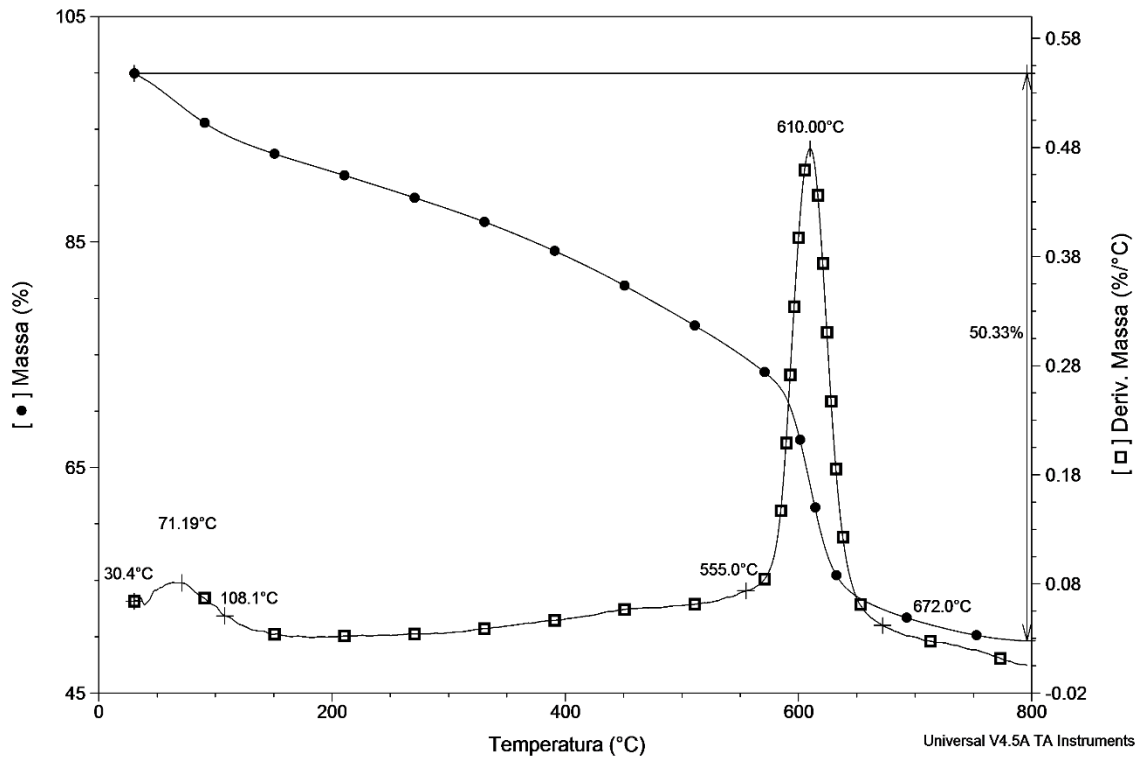


FIG. 4.16 TGA da amostra 0.

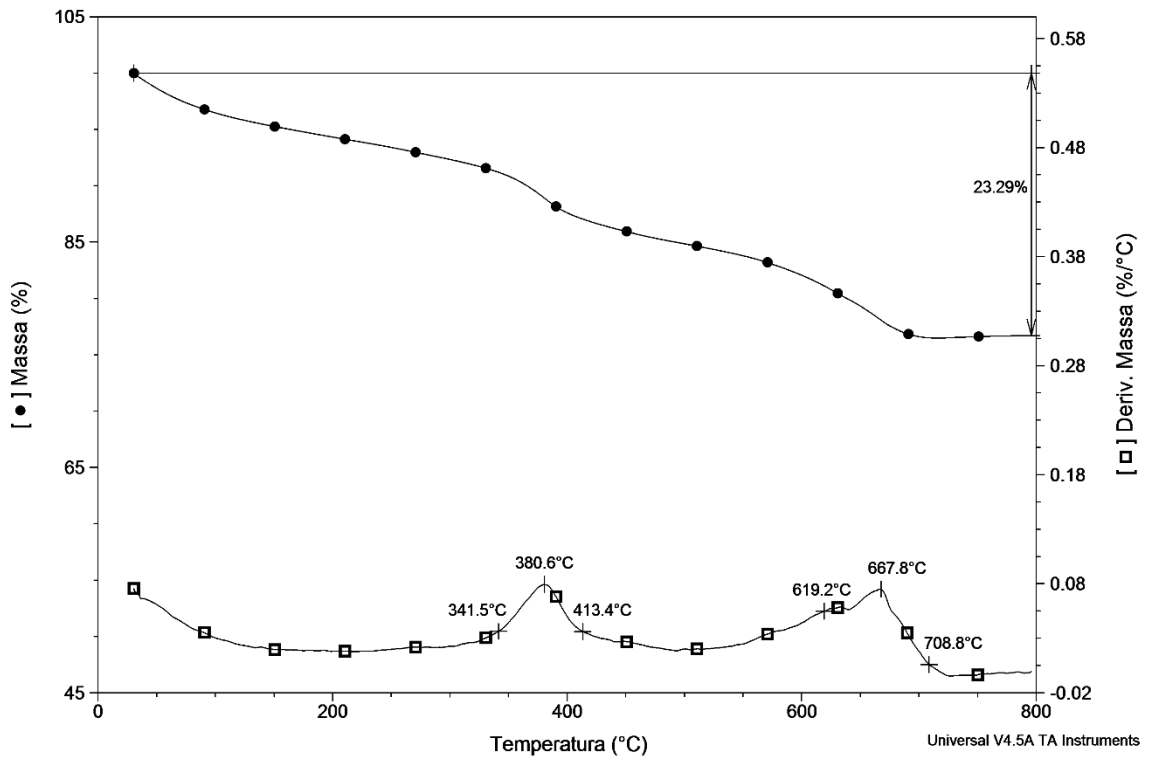


FIG. 4.17 TGA da amostra 1.

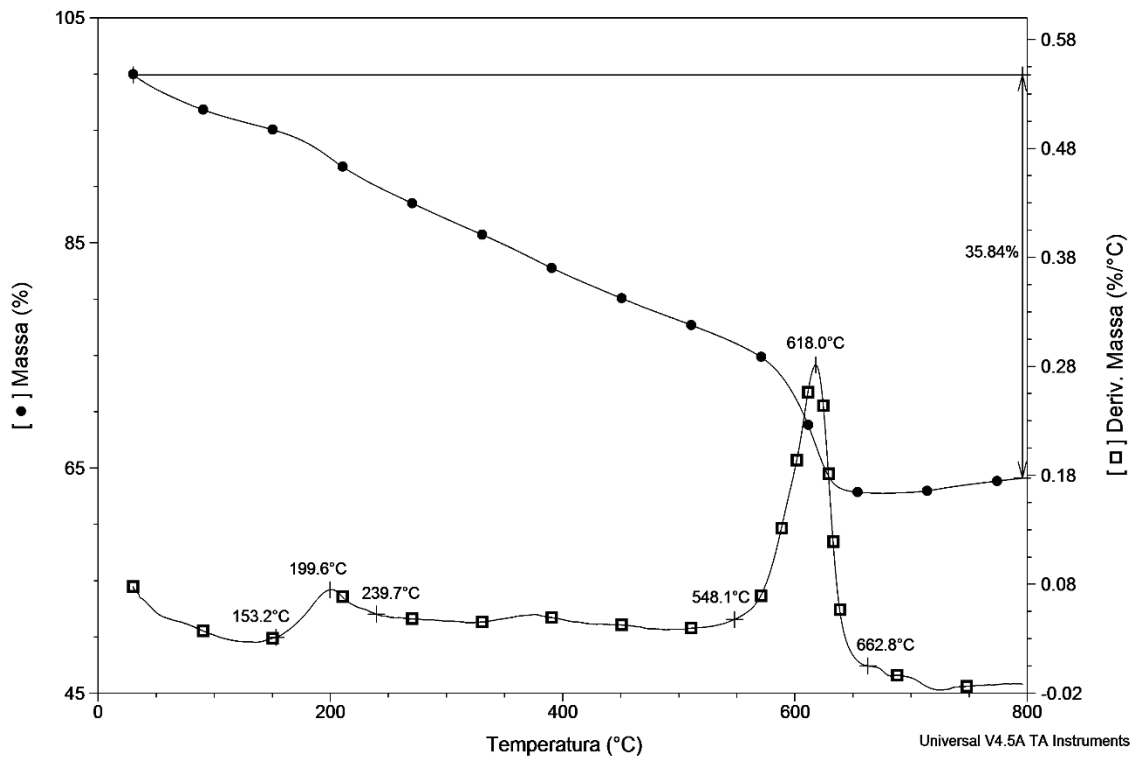


FIG. 4.18 TGA da amostra 2.

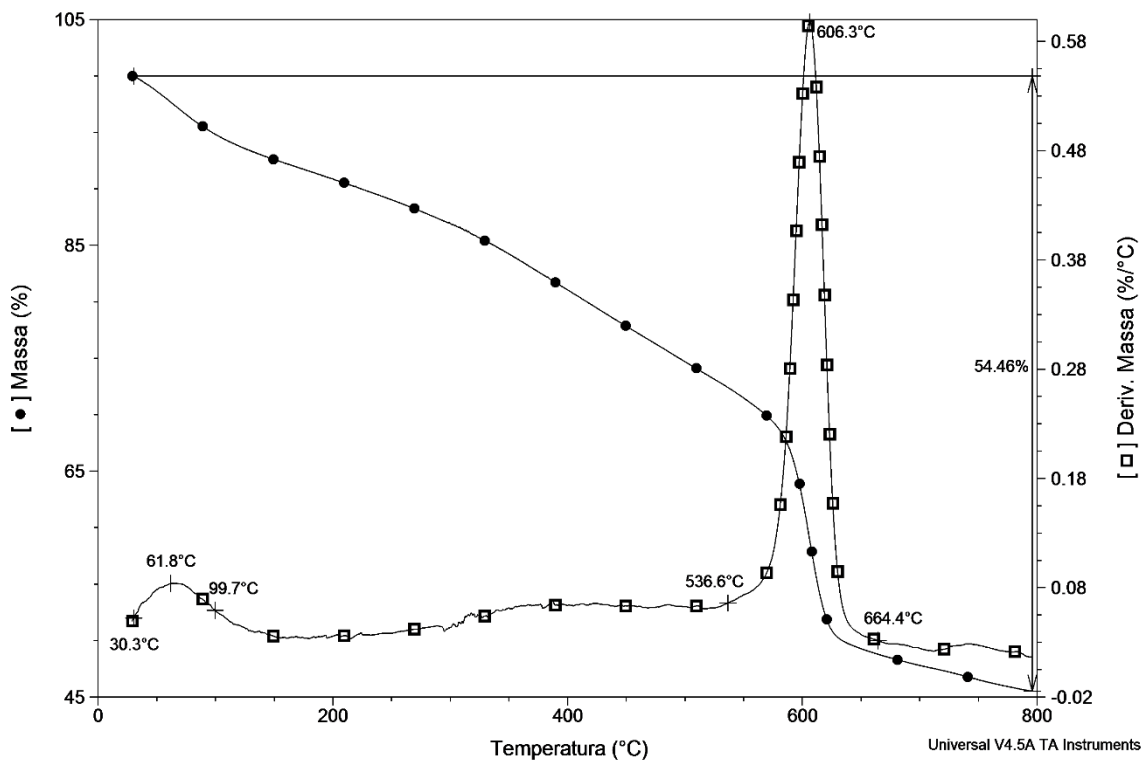


FIG. 4.19 TGA da amostra 3.

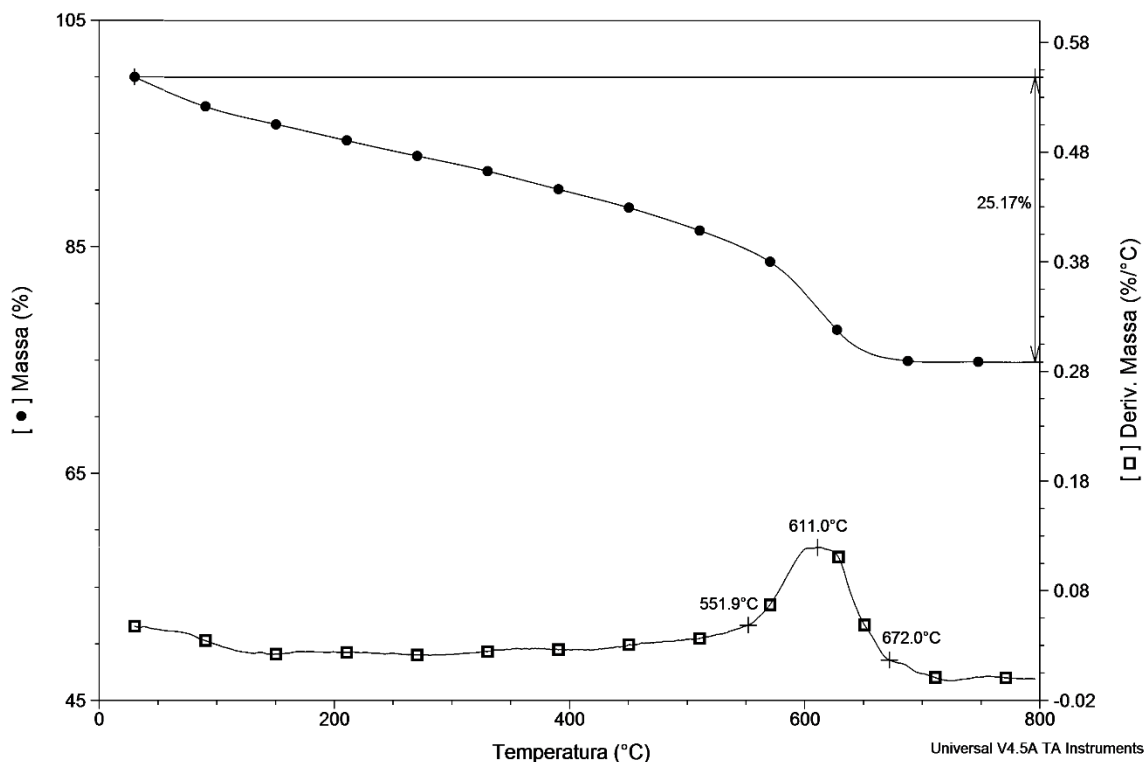


FIG. 4.20 TGA da amostra 4.

Na TAB. 4.3, estão listadas as principais características dos eventos térmicos avaliados por TGA.

TAB. 4.3 Dados extraídos das análises de TGA

Amostras	Evento 1			Evento 2			Resíduo (%)
	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	
0	30,4	71,2	108,1	555,0	610,0	672,0	49,67
1	341,5	380,6	413,4	619,2	667,8	708,8	76,71
2	153,2	199,6	239,7	548,1	618,0	662,8	64,16
3	30,3	61,8	99,7	536,6	606,3	664,4	45,54
4	-	-	-	551,9	611,0	672,0	74,83

A amostra 1 foi a mais estável dentre as amostras sintetizadas, considerando-se a temperatura inicial de decomposição. Comparando-se as análises dos compósitos com proporção F/C iguais a 1/1 (FIG. 4.17), pode-se concluir que a falta do repouso da mistura e o aumento da razão G/N resultou num compósito com menor estabilidade térmica, onde a amostra 1 apresentou uma perda de massa de 23,29%, ao passo que as amostras 0 e 2 alcançaram um percentual de 50,33% e 35,84%, respectivamente.

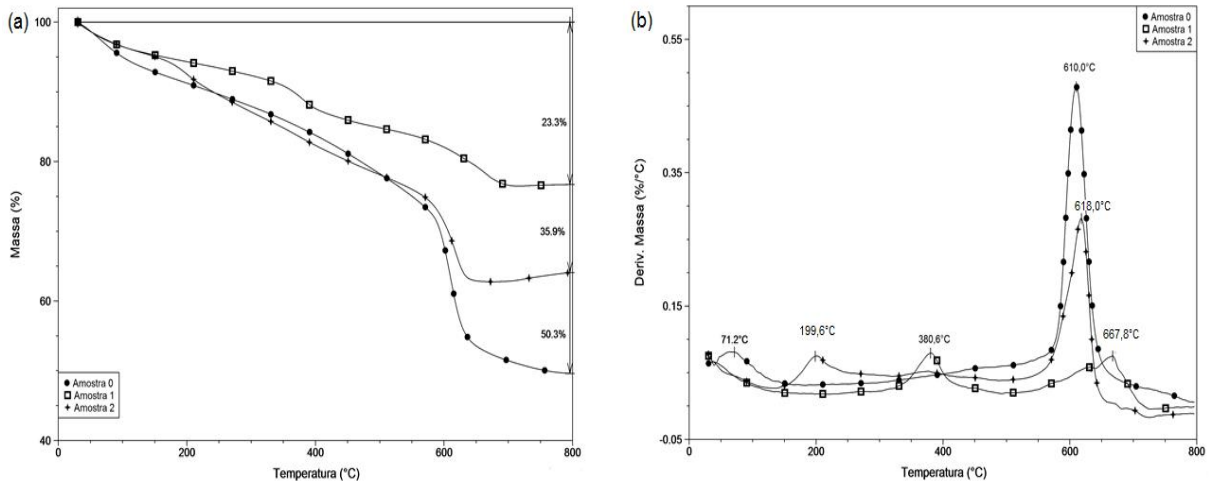


FIG. 4.21 (a) TG e (b) DTG das amostras 0, 1 e 2.

O compósito com F/C 1/1 (amostra 1) foi, também, o mais estável termicamente comparado com os compósitos com proporções F/C diferentes (FIG. 4.18), seguido do compósito com F/C 2/1 (amostra 4) com 25,17% de perda de massa total, enquanto amostra 3 (F/C 1/2) foi a menos estável, com uma perda de 54,46%.

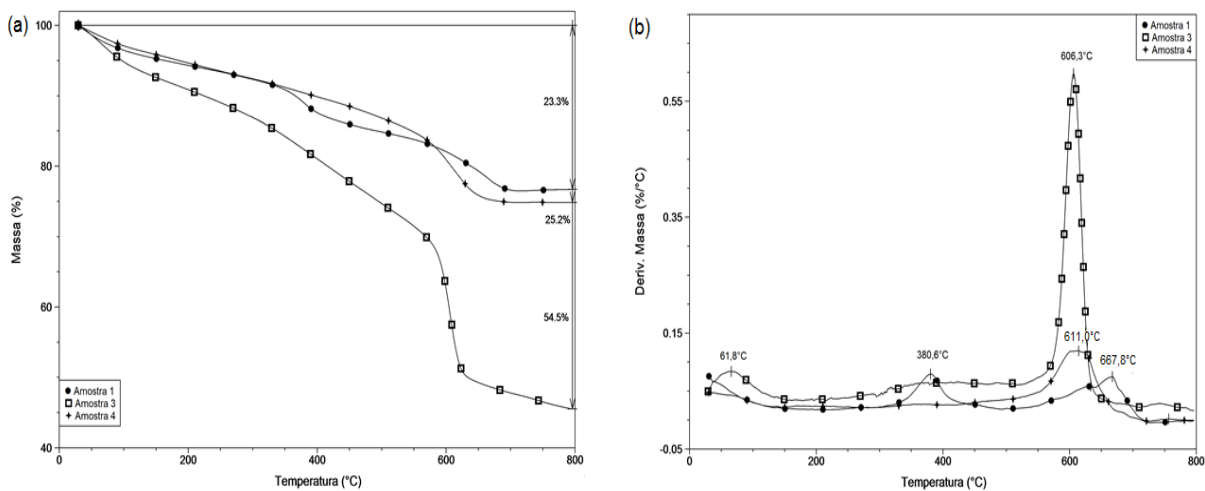


FIG. 4.22 (a) TG e (b) DTG das amostras 1, 3 e 4.

A amostra 3 apresentou a menor estabilidade térmica da série de compósitos, o que pode ser justificado por possuir maior proporção de carvão ativado e, conseqüentemente, conter uma maior concentração de carbono em sua estrutura, foi a amostra com maior perda de massa em torno de 600°C, reduzindo sua massa em, aproximadamente, 25% enquanto as outras amostras tiveram redução em torno de

10%, com exceção da amostra 0 que teve cerca de 20% de redução de massa nesse evento.

#### 4.5 ANÁLISE DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO (N<sub>2</sub>)

As isotermas dos compósitos exibiram característica do tipo IV, conforme classificação da IUPAC, peculiares de materiais mesoporosos. Contudo, a baixa inflexão do ponto B aproxima as isotermas do tipo V, o que indica que o compósito tende a possuir fraca interação com o adsorvato (N<sub>2</sub>). Todas as amostras apresentaram ciclo de histerese do tipo H3, revelando que os poros possuem formato de fenda (IUPAC, 1985), conforme pode ser visto através das FIG. 4.19 a 4.23, a seguir.

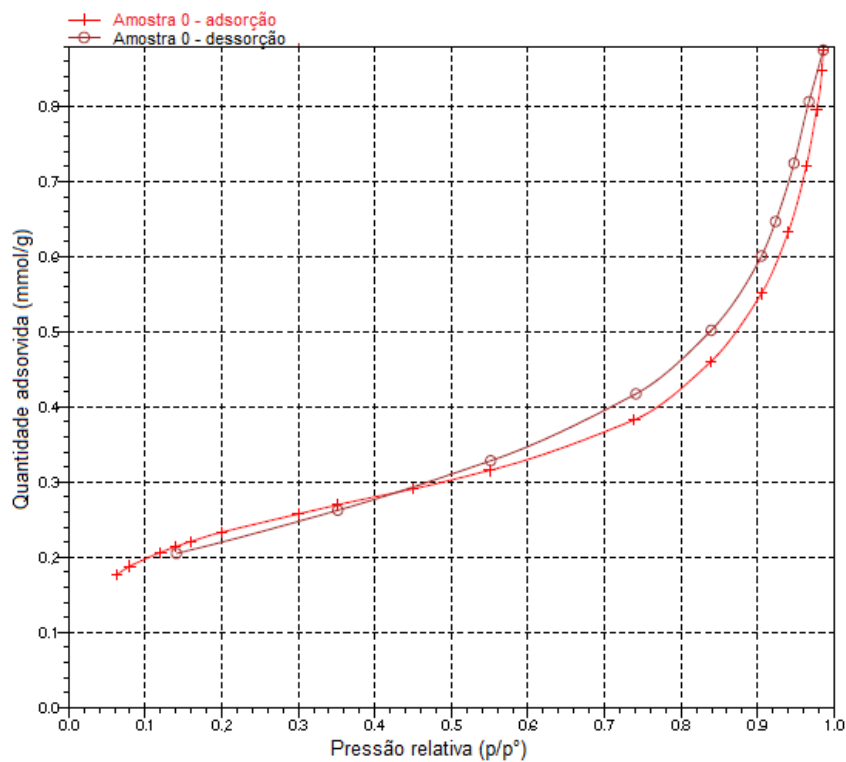


FIG. 4.23 Isotherma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> da amostra 0.

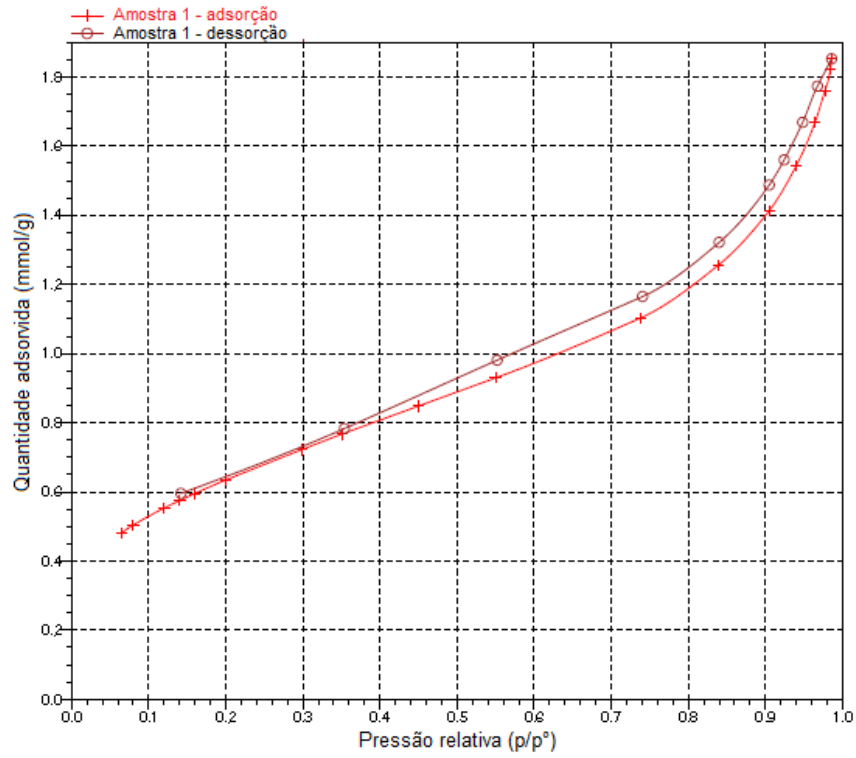


FIG. 4.24 Isotherma de adsorção e dessorção de  $N_2$  da amostra 1.

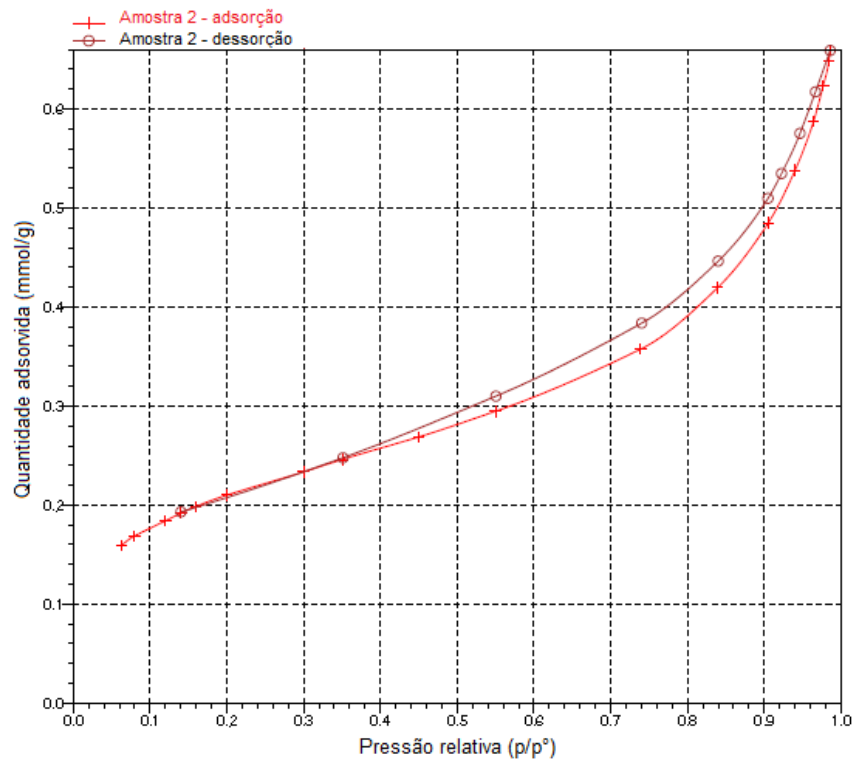


FIG. 4.25 Isotherma de adsorção e dessorção de  $N_2$  da amostra 2.

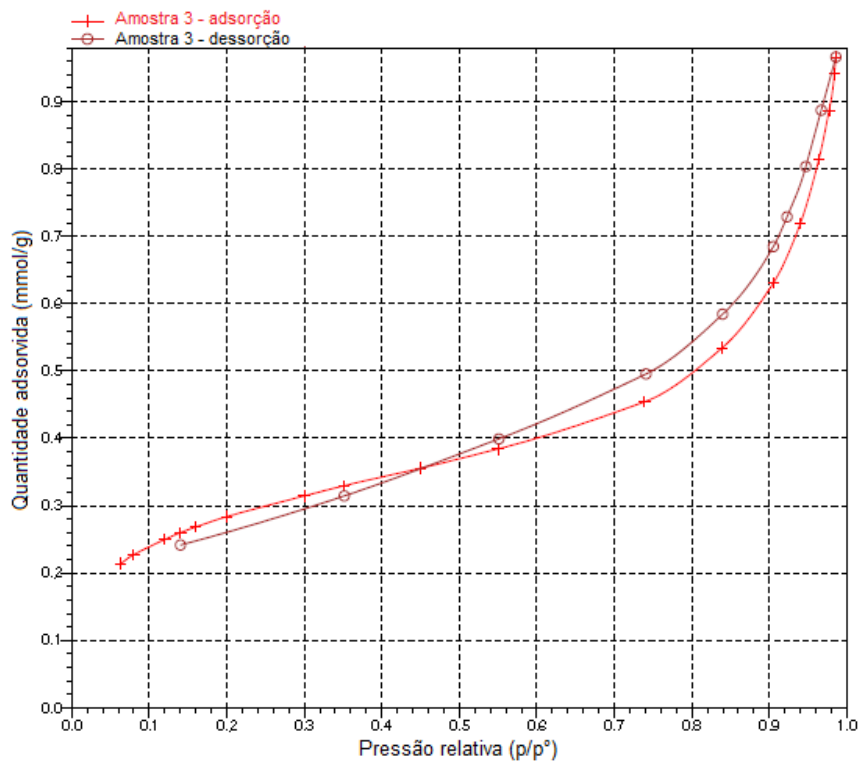


FIG. 4.26 Isotherma de adsorção e dessorção de  $N_2$  da amostra 3.

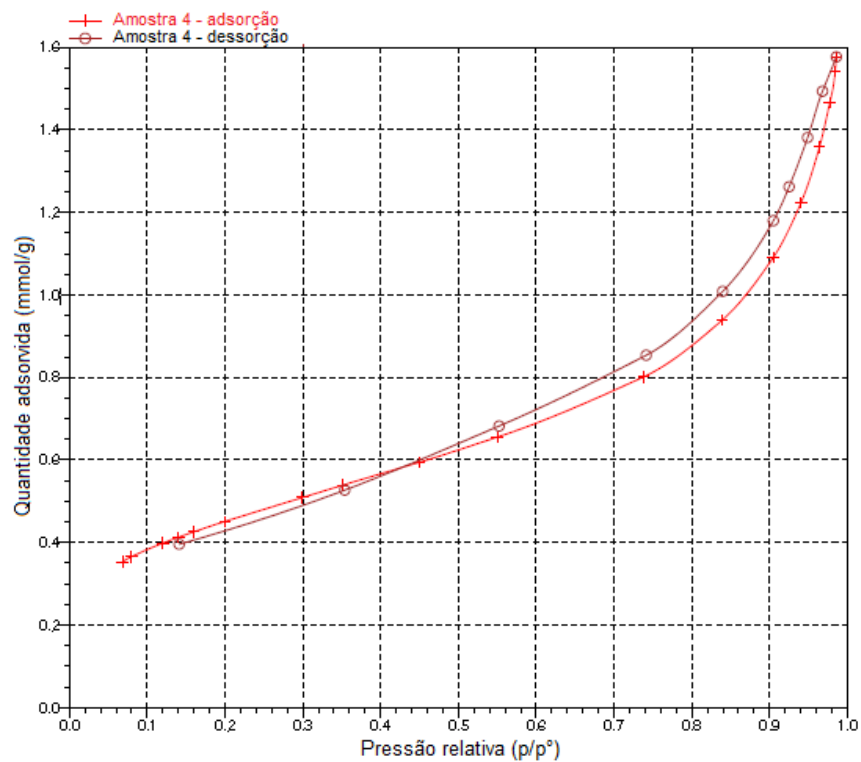
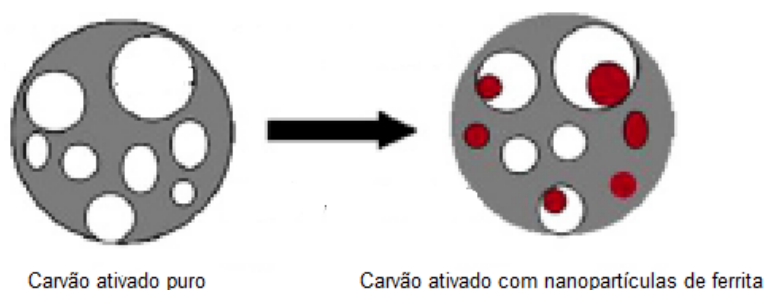


FIG. 4.27 Isotherma de adsorção e dessorção de  $N_2$  da amostra 4.

Os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_m$ ) de cada amostra estão listados na TAB. 4.4. Como esperado, os compósitos apresentaram uma porosidade reduzida em comparação com carvões ativados puros, devido à presença das partículas de ferrita que podem bloquear alguns poros, conforme ilustrado na FIG 4.24 (YANG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2015; XU e TEJA, 2008; SHAO *et al.*, 2012). Porém, os valores de  $S_{BET}$  e  $V_p$  das amostras foram 10 vezes menores que os encontrados na literatura para amostras semelhantes, para compósitos de carvão ativado com partículas magnéticas, o que infere que os compósitos estudados neste trabalho possuem capacidade de adsorção inferior aos encontrados em outras pesquisas (OLIVEIRA *et al.*, 2002; SHAO *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2007).

**TAB. 4.4 Propriedades texturais dos compósitos**

Amostras	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_m$ (Å)
0	17,6	0,029	65,8
1	50,7	0,063	49,9
2	15,9	0,022	55,3
3	21,5	0,033	59,6
4	34,8	0,053	60,4



**FIG. 4.28 Ilustração da ocupação dos poros do carvão ativado pelas partículas de ferrita (adaptado de YANG *et al.*, 2008).**

Os maiores valores de área superficial e volume de poros foram alcançados com a amostra 1 e os menores valores com a amostra 2. Esses dados determinam que o aumento da razão glicina/nitrato interferiu negativamente nessas propriedades. A amostra 0 foi a que apresentou o segundo menor valor de  $S_{BET}$  e  $V_p$ , demonstrando que o repouso da mistura de alguma forma influenciou no aumento da área superficial e do volume de poros dos materiais. O aumento da razão G/N pode ter gerado



tamanhos de partículas de ferrita maiores, que ocuparam maior volume dentro dos poros.

Comparando os valores de  $S_{BET}$  e  $V_p$  alcançados nas amostras com diferentes razões de ferrita/carvão ativado, amostras 1, 3 e 4, observa-se que a razão F/C 1/1 gerou os melhores resultados e que o aumento ou diminuição dessa razão causou a redução da área superficial e do volume de poros.

Os diâmetros médios dos poros das amostras classificam-nas como materiais mesoporosos (diâmetro de poro entre 20 e 500 Å), segundo a classificação da IUPAC. As curvas de distribuição de poros dos compósitos (FIG 4.25 a 4.29), obtidas pelo método BJH, apresentam uma distribuição heterogênea, com a presença de poros de diferentes tamanhos, numa faixa ampla entre 17 e 500 Å, que pode possibilitar a adsorção de partículas de diversos tamanhos.

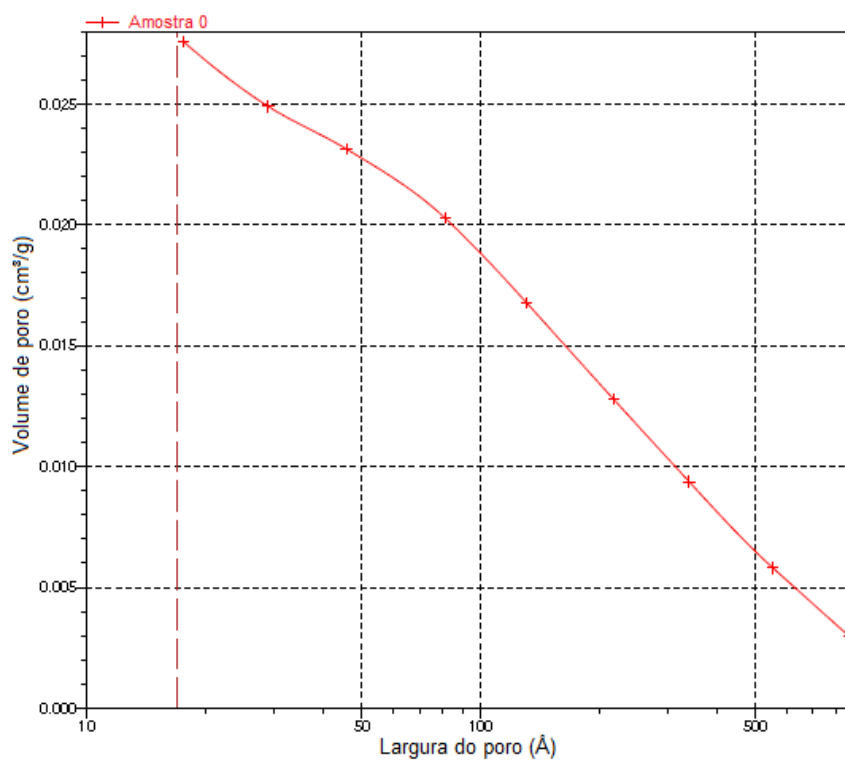


FIG. 4.29 Distribuição do tamanho de poro da amostra 0, através do método BJH.

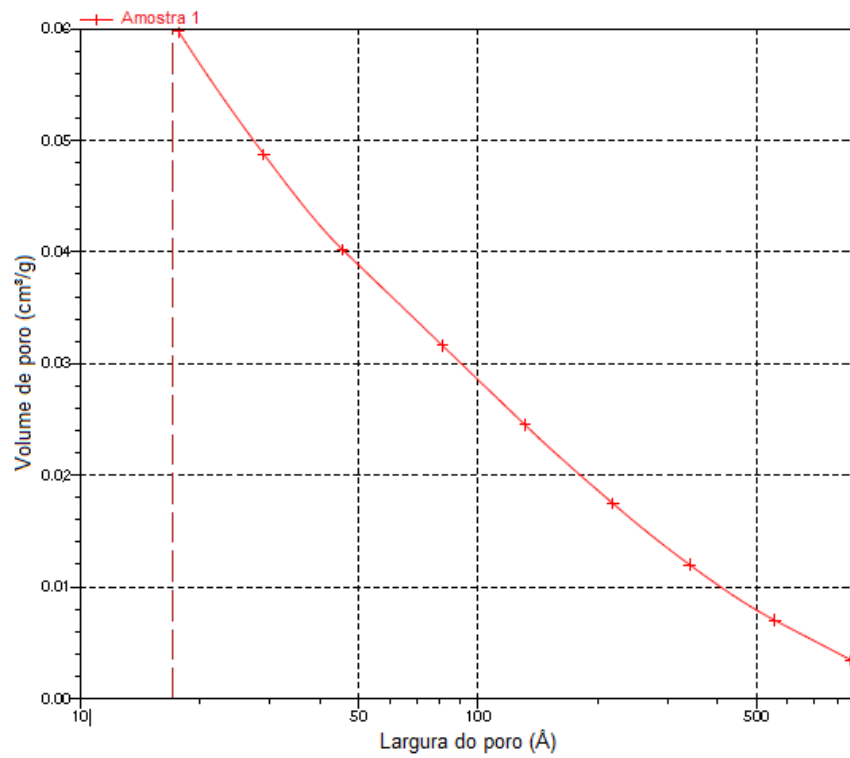


FIG. 4.30 Distribuição do tamanho de poro da amostra 1, através do método BJH.

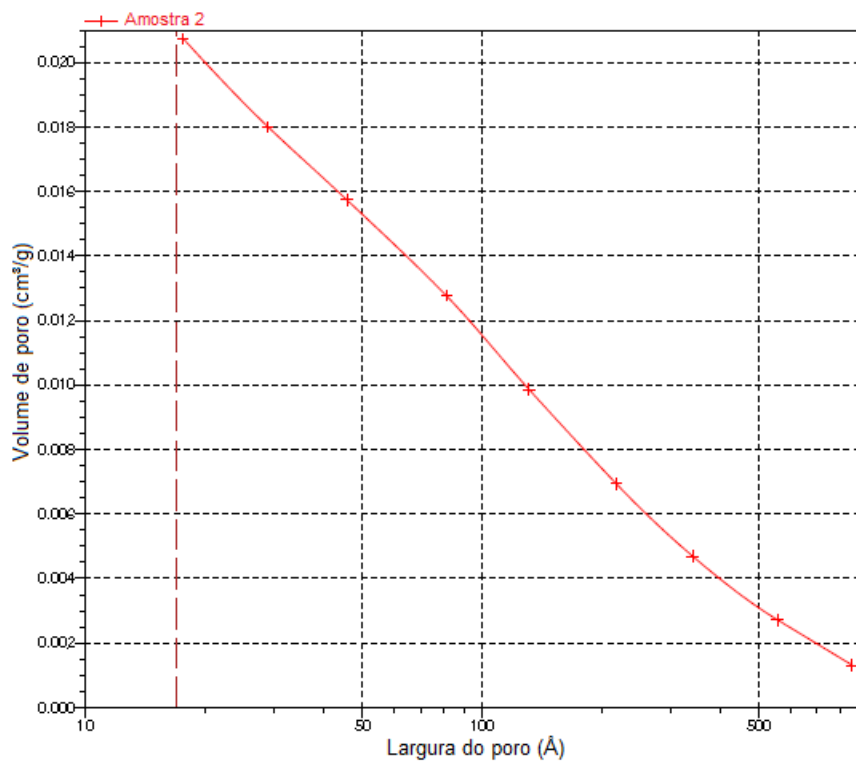


FIG. 4.31 Distribuição do tamanho de poro da amostra 2, através do método BJH.

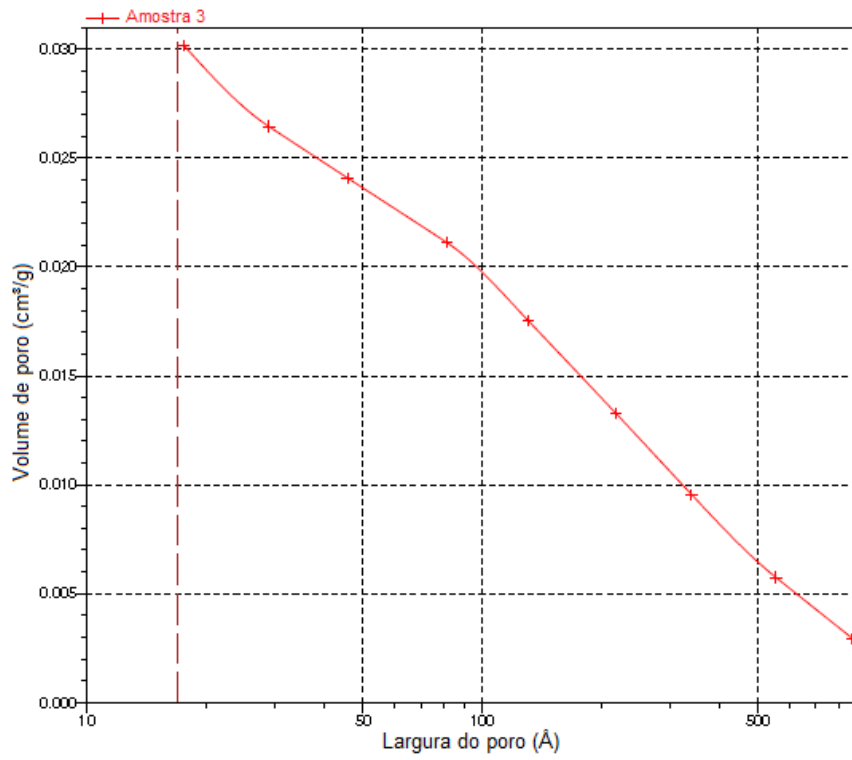


FIG. 4.32 Distribuição do tamanho de poro da amostra 3, através do método BJH.

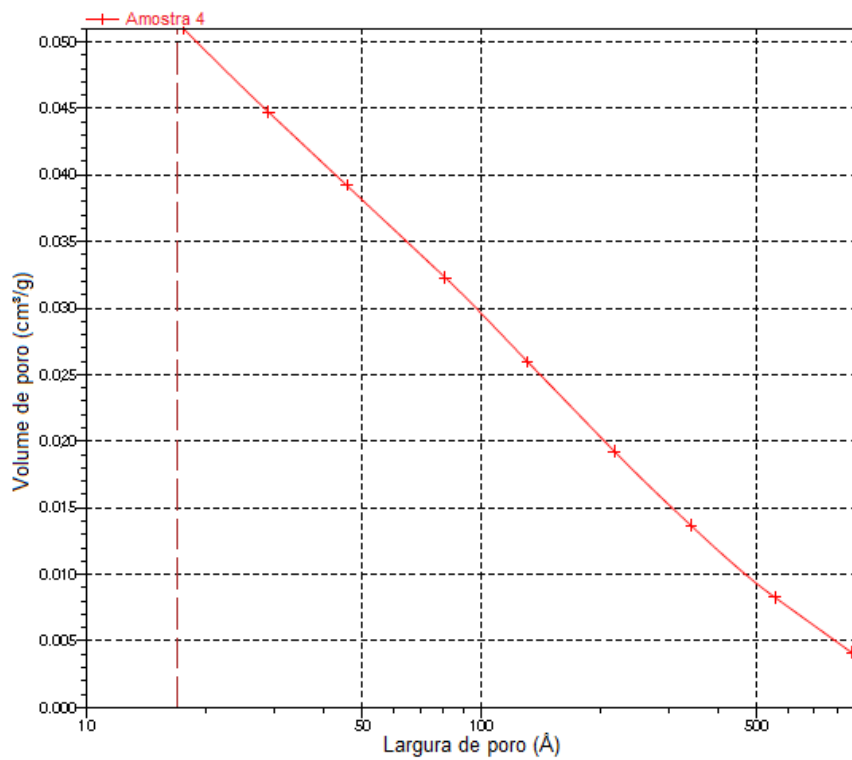


FIG. 4.33 Distribuição do tamanho de poro da amostra 4, através do método BJH.

Foram realizadas, adicionalmente, análises de adsorção de CO<sub>2</sub> utilizando um equipamento do tipo Sievert, modelo PCTPro da marca Setaram do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE) da Universidade Federal Fluminense (UFF). As amostras foram pré-tratadas a 150 °C por 4 horas e o ensaio consistiu em variar a pressão de 0 até 20 bar de CO<sub>2</sub> a uma temperatura constante de 30 °C. Os resultados desses ensaios foram inconclusivos e, até a conclusão da redação desta dissertação, não foram estabelecidas condições para novos experimentos.

## 5 CONCLUSÕES

Através das análises de DRX, inferiu-se que a presença de biomassa na mistura reacional favoreceu a produção de um material de maior pureza, com formação apenas da fase jacobita ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), enquanto a análise da amostra de ferrita pura apresentou, também, a fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Adicionalmente, a síntese utilizando biomassa proporcionou a formação de nanocristalitos com menores dimensões.

As análises de EDS realizadas nos compósitos indicaram a presença de Fe, Mn, O, K e C. Apenas a amostra 0 apresentou na composição, além destes, nitrogênio. Contudo, este elemento pode fazer parte das demais amostras, mas em concentrações abaixo do limite de detecção da técnica.

A fase  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  foi confirmada também por meio da análise de IV-TF através da banda de vibração tetraédrica ( $\nu_1$ ) da ferrita. A técnica de infravermelho identificou diferentes estruturas de carbono presentes nos compósitos, e essa variedade de estruturas químicas se deu devido à falta de controle cinético da síntese de combustão. Nos compósitos, foi detectado um deslocamento da banda  $\nu_1$  com o aumento da razão de carvão ativado, devido provavelmente a uma interação entre as duas fases com uma possível incorporação do carbono na rede cristalina da ferrita ou na superfície das partículas que, devido às suas dimensões reduzidas, pode exercer um efeito mais pronunciado nos espectros vibracionais.

Nas análises texturais e de TGA a amostra 1 foi a que obteve melhores resultados, sendo a mais estável termicamente e com maior valor de área superficial e de volume de poros. Esses resultados indicam que a melhor razão F/C para obtenção destas propriedades é 1/1, que o repouso da mistura reacional foi importante e que o aumento da razão G/N não favoreceu otimização nas propriedades texturais ou adsorptivas do material.

Apesar dos compósitos terem sido caracterizados como mesoporosos, os valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_p$  alcançados indicam que são materiais com baixa capacidade de adsorção. Em consequência disso, os resultados das análises de adsorção de  $\text{CO}_2$  foram inconclusivos.

Em resumo, pode-se concluir que a presença de biomassa favoreceu a formação de menores dimensões de tamanhos médios de cristalitos da fase ferrita, que o

aumento da razão G/N não contribuiu para melhorar as propriedades adsorptivas dos compósitos, que o repouso da mistura reacional se faz necessária e que proporção F/C que alcançou os melhores resultados foi a 1/1.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como a amostra 1 apresentou, de forma geral, os resultados mais promissores, sugere-se, para trabalhos futuros, que seja realizado um controle cinético e termodinâmico da síntese, para a geração de um material com porosidade controlada e menor formação de estruturas de carbono oxigenadas e, assim, avaliar sua capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Propõe-se, também, a investigação do tipo de interação que ocorre entre o carbono e a ferrita, tanto no interior das partículas quanto na superfície, e dos processos de perda de massa detectados na análise de termogravimetria.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 1977. 6 ed. John Wiley & Sons, Inc. 1977.
- ALDÍVAR-RAMÍREZ, M. M. G.; TORRES, C. G. S.; CORTÉS-HERNÁNDEZ, D. A.; et al. Study on the efficiency of nanosized magnetite and mixed ferrites in magnetic hyperthermia. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [s.l.], v. 25, n. 10, p. 2229-2236, 27 fev. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10856-014-5187-3>.
- ALMEIDA, T. S. **Remoção de azul de metileno utilizando um composto magnético**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- ALVES, K. A.; BERGMANN, C. P.; BERUTTI, F. A. Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials. **Engineering Materials**, [s.l.], p.11-22, 2013. Springer Berlin Heidelberg. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-41275-2>.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2009.
- ASHBY, M. F.; FERREIRA, P. J.; SCHODEK, D. L. **Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects**. Elsevier Ltd., 2009. ISBN 978-0-7506-8149-0.
- ATINKS, P.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 2008. 8 ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. 2008. ISBN 13:9788521616009.
- ATKINS, P.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; et al. **Shriver & Atkins Inorganic Chemistry**. 5. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010. 851 p. ISBN 978-1-42-921820-7.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances: Computations from Nitrogen Isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, v.73, 373-380.
- BRASIL. Desenvolvimento Sustentável: responsabilidade e compromisso de todos. **Mesmo sem unanimidade, ONU “toma nota” do Acordo de Copenhague**. 2009. Disponível em: [www.cop15.gov.br/pt-BR/index225c.html?page=noticias/acordo-de-copenhague](http://www.cop15.gov.br/pt-BR/index225c.html?page=noticias/acordo-de-copenhague). Acessado em: 27 nov. 2016.



- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Protocolo de Quioto**. 2016. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-quioto>. Acessado em: 27 nov. 2016.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 2012. 8 ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2012. ISBN 978-85-216-2124-9.
- CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, 2011.
- CARTA, D.; CASULA, M. F.; FLORIS, P.; et al. Synthesis and microstructure of manganese ferrite colloidal nanocrystals. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [s.l.], v. 12, n. 19, p.5074-5083, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b922646j>.
- CARVALHO, D. G.; **Nanopartículas de  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  sintetizadas pelo método de sol-gel/combustão**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, 2012.
- CHANG, C.; LIN, P.; HOLL, W. Aluminum-type superparamagnetic adsorbents: Synthesis and application on fluoride removal. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 280, n. 1-3, p. 194-202, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.02.011>.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 1978. 550 p., ISBN 0-201-01174-3.
- DE BIASI, R. S.; FIGUEIREDO, A. B. S.; FERNANDES, A. A. R.; et al. Síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto usando o método sol-gel. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, p. 13-16, 2. Quad/2008.
- DIAS, C. M. F. **Estudos de adsorção de  $CO_2$  gasoso em biocarvão (Biochar)**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Coimbra, setembro/2014.
- DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 85, n. 4, p.833-846, dez. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.031>.
- DIEGUES, T. G.; FELINTO, M. C. F. C.; CAMILO, R. L.; et al. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês dopadas com  $Eu^{3+}$** . In: 17CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu/PR, nov. 2006.
- DOAGA, A.; COJOCARIU, A. M.; AMIN, W.; et al. Synthesis and characterizations of manganese ferrites for hyperthermia applications. **Materials Chemistry And**

- Physics**, [s.l.], v. 143, n. 1, p.305-310, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.08.066>.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Produção e mercado da maçã brasileira – panorama 2005**. Circular Técnica, 1. ed. Bento Gonçalves/RS, jul. 2006.
- ERTESVÅG, I. S.; KVAMSDAL, H. M.; BOLLAND, O. Exergy analysis of a gas-turbine combined-cycle power plant with precombustion CO<sub>2</sub> capture. **Energy**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.5-39, jan. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2004.05.029>.
- FREITAS, J. O.; JÚNIOR, SOUZA JÚNIOR, L. C. de. Situação geográfica das principais reservas e recursos de combustíveis fósseis sólidos no Brasil. **Geosul**, v. 3, n. 5, p. 101-111, 1988.
- GREGG, S. J. SING, K. S. W. **Adsorption, surface área and porosity**. 1982. 2 ed. Academic Press Inc. (London) LTD, 1982. ISBN 0-12-300956-1.
- GUERRERO, M.R. B.; PAULA, M. M. S.; ZARAGOZA, M. M.; et al. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 39, n. 29, p. 16619-16627, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.012>.
- HEITMANN, A. P.; SILVA, G. C.; PAIVA, P. R. P.; et al. Síntese e caracterização de compósito magnético nanoestruturado contendo óxido de manganês para remoção de íons Cd(II) do meio aquoso. **Cerâmica**, v. 60, p. 429-435, 2014.
- HENRÍQUEZ, C.; ALMONACID, S.; CHIFFELLE, I.; et. al. Determination of antioxidante capacity, total phenolic content and mineral composition of different fruit tissue of five apple cultivars grown in Chile. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 70, n. 4, p. 523-536, out-dez, 2010.
- HESAS, R. H. H.; ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W. M. A. W.; et al. Preparation and characterization of activated carbon from apple waste by microwave-assisted phosphoric acid activation: application in methylene blue adsorption. **Bioresources**, v. 8, n. 2, p. 2950-2966, 2013.
- IUPAC – INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface área and porosity (Recommendations 1984). **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- KANNICHE, M.; GROSS-BONNIVERD, R.; JAUD, P.; et al. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture. **Applied Thermal Engineering**, [s.l.], v. 30, n. 1, p. 53-62, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.05.005>.
- KNOBEL, M. Os superpoderes dos nanomagnetos. Rio de Janeiro: **Ciência Hoje**, v. 27, n. 159, p. 32-38, abr. 2000.

- KUMAR, B. N.; PUVVADA, N.; RAJPUT, S.; et al. Sequential release of drugs from hollow manganese ferrite nanocarriers for breast cancer therapy. **J. Mater. Chem. B**, [s.l.], v. 3, n. 1, p.90-101, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4tb01098a>.
- LEAL, E.; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; et al. Síntese do catalisador NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por reação de combustão variando o teor do combustível uréia. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3, n. 3, p. 47-55, 2008. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/88/103>. Acessado em: 9 mar 2017.
- MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; MOORE, B. C.; CAZORLA-AMORÓS, D.; et al. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. **Carbon**, [s.l.], v. 42, n. 7, p.1367-1370, jan. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.013>.
- MARÍN, S. L. A. **Remoção dos corantes têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco/PR, 2015.
- METZ, B; DAVIDSON, O.; CONINCK, H.; et al. **Carbon dioxide capture and storage**. New York: Cambridge University Press, 2005. 431 p.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. ISBN 978-85-7485-186-0.
- OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, p. 2177-2183, 2002.
- PAIVA, A. C. L. A.; SILVA, V. J.; VIEIRA, D. A.; et al. Síntese e caracterização de pós de ferrita Mn-Zn: efeito da substituição do Mn<sup>2+</sup> pelo Fe<sup>2+</sup> e da quantidade de H<sub>2</sub>O. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 1, p. 25-30, 2008, ISSN 1809-8797.
- PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; EKAMBARAN, S. Combustion synthesis. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 2, p. 158-165, 1997.
- PATIL, R.P.; JADHAV, B.V.; HANKARE, P. P. Electrical and thermoelectric properties of nanocrystalline Mn-substituted lithium ferrites. **Results In Physics**, [s.l.], v. 3, p. 214-218, 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2013.09.006>.
- PAULINO, P. N. **Fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> para geração de produtos de alto teor energético**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto Alberto Luíz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2011.

- PHILLIPSON, O. **Atlas geográfico mundial**. Versão brasileira: Adalberto Scortegagna, Antônio Guerra, Heinrich Hasenack. Curitiba – PR: Editora Fundamento Educacional, 2011. 176 p. ISBN 978-85-7676-574-5.
- PONTES, A. M. M. **Síntese de ferrita de cobalto-manganês para fotodegradação de fenol**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá/MG, 2012.
- RAMDANE, N.; BOUCHELTA, C.; MARSA, Z.; et al. Production of activated carbono from apple waste prepared under  $N_2$ /microwave radiations. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 8, n. 1, p. 617-627, 2016.
- RASANEH, S.; DADRAS, M. R. Synthesis and evaluation of chitosan manganese-ferrite nanoparticles as MRI contrast agent. **Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater.** V. 4, n. 3, p. 155-159, 2015.
- REIS, D. C. N. S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico**. Monografia (pós-graduação *Latu Sensu* em Tecnologias Industriais Farmacêuticas). Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro/RJ, 2013.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, P.; NIGAM, P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. **Water Research**, v. 36, p. 2824-2830, 2002.
- ROVANI, S. **Preparo e caracterização de carvão e carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais e aplicação na remoção de estrogênios**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre/RS, ago. 2015.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Canada: John Wiley & Sons, Inc, 1984. 453 p. ISBN 0-471-86606-7.
- SALDÍVAR-RAMÍREZ, M. M. G.; SÁNCHEZ-TORREZ, C. G.; CORTÉZ-HERNÁNDEZ, D. A.; et al. Study on the efficiency of nanosized magnetite and mixed ferrites in magnetic hyperthermia. **Journal Of Materials Science: Materials in Medicine**, [s.l.], v. 25, n. 10, p.2229-2236, 27 fev. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10856-014-5187-3>.
- SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. Flue gas treatment via  $CO_2$  adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 171, n. 3, p.760-774, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.007>.
- SHAO, L.; REN, Z.; ZHANG, G.; et al. Facile synthesis, characterization of a  $MnFe_2O_4$ /activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 135, n. 1, p.16-24, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.035>.

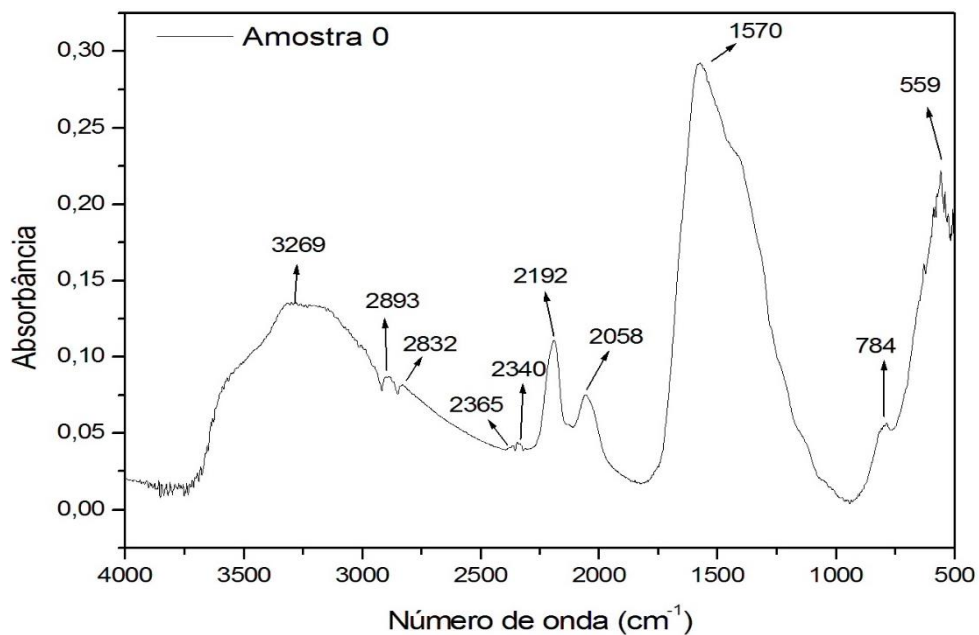
- SHOBANA, M.K.; SANKAR, S. Structural, thermal and magnetic properties of  $Ni_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  nanoferrites. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 321, n. 14, p. 2125-2128, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.01.046>.
- SILVA, F. H. M. **Estudo da estrutura local de nanopartículas de ferrita de manganês por xanes e difração de nêutrons e raios X**. 2011. Dissertação (Mestrado em física). Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Física (IF), Brasília/DF, 2011.
- SILVA, M. S. **Estudo das propriedades magnéticas das ferritas  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  sintetizadas pelo método da reação de combustão**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Goiás, Goiás, 2010.
- SILVA, V. J.; DINIZ, A. P. A.; SANTOS, P. T. A.; et al. Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, n. 2, p. 09-17, 2006.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6nd ed., John Wiley & Sons, Inc. 1998. ISBN 0-471-13457-0.
- SMIT, J.; WIJN, H. P. J. **Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications**. Eindhoven, The Netherlands: Philips' Technical Library Eindhoven, 1959. 384 p.
- SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. v. 25. Tokyo: Kodansha LTD, 1990. 278 p. Elsevier Science Publishers B. V. ISBN 0-444-98802-5.
- TONIOLO, J. C.; BONADIMAN, R.; OLIVEIRA, L. L.; et al. Synthesis of Nanocrystalline Nickel Oxide Powders via Glycine-Nitrate Combustion. **Southern Brazilian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 53-61, 2005.
- WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1727-1735, set. 1955.
- WANG, Q.; LUO, J.; ZHONG, Z. et al. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. **Energy Environ. Sci.**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 42-55, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0ee00064g>.
- WU, Rongcheng; QU, Jihui. Removal of water-soluble azo dye by the magnetic material  $MnFe_2O_4$ . **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [s.l.], v. 80, n. 1, p.20-27, 2004. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1142>.
- XU, C.; TEJA, A. S. Characteristics of iron oxide/activated carbon nanocomposites prepared using supercritical water. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 348, n. 2, p. 251-256, 15 out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.002>.

- YANG, H.; ZHANG, C.; SHI, X.; et al. Water-soluble superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for magnetic resonance imaging. **Biomaterials**, [s.l.], v. 31, n. 13, p.3667-3673, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.055>.
- YANG, N.; ZHU, S.; ZHANG, D.; et al. Synthesis and properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. **Materials Letters**, [s.l.], v. 62, n. 4-5, p.645-647, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.049>.
- YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. Oxford University Press, 1933. ISBN 0-19-855577-6.
- YU, C-H.; HUANG, C-H.; TAN, C-S. A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption. **Aerosol And Air Quality Research**, [s.l.], p.745-769, 2012. Taiwan Association for Aerosol Research. <http://dx.doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>.
- ZHANG, B. B.; XU, J. C.; XIN, P. H.; et al. Magnetic properties and adsorptive performance of manganese–zinc ferrites/activated carbon nanocomposites. **Journal Of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 221, p.302-305, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2014.10.020>.
- ZHANG, G.; QU, J.; LIU, H.; et al. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. **Chemosphere**, [s.l.], v. 68, n. 6, p.1058-1066, jun. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.081>.
- ZHANG, Y.; STANGLE, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. **J. Materials Research Society**, v. 9, n. 8, Aug. 1994.

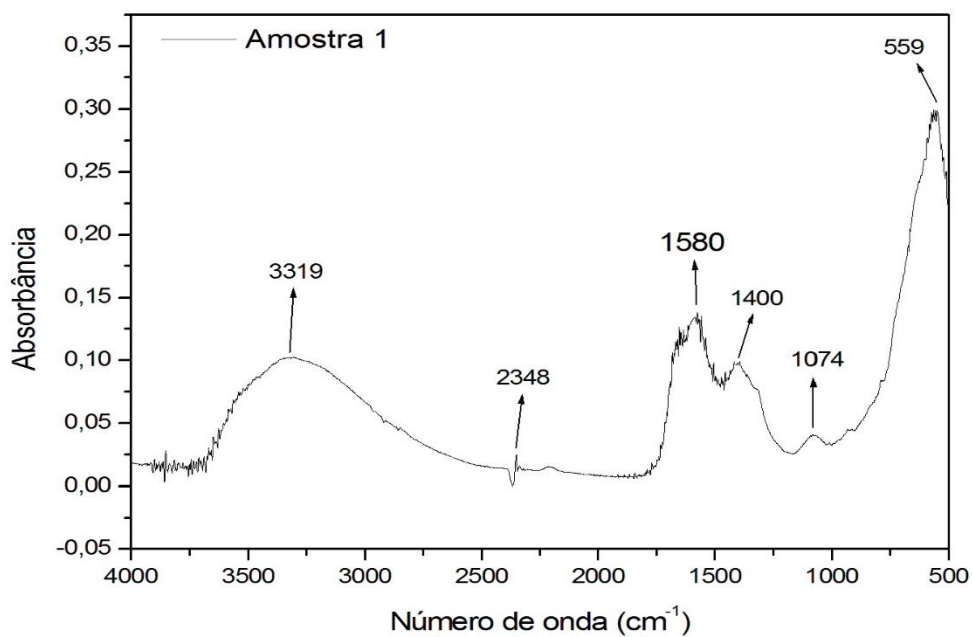
## 8 APÊNDICES

## APÊNDICE 1: Análise de IV-TF dos compósitos

São apresentados no APÊNDICE 1 os espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos compósitos. As análises dos picos foram descritas no Capítulo 4, subitem 4.3.

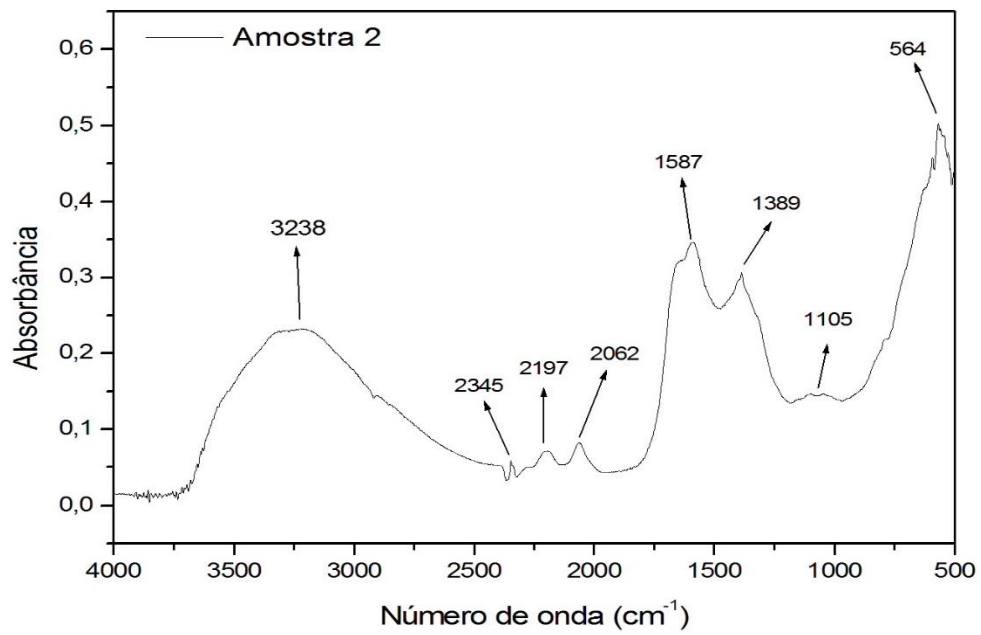


**APÊNDICE 1.1 – Espectro de IV-TF da amostra 0**

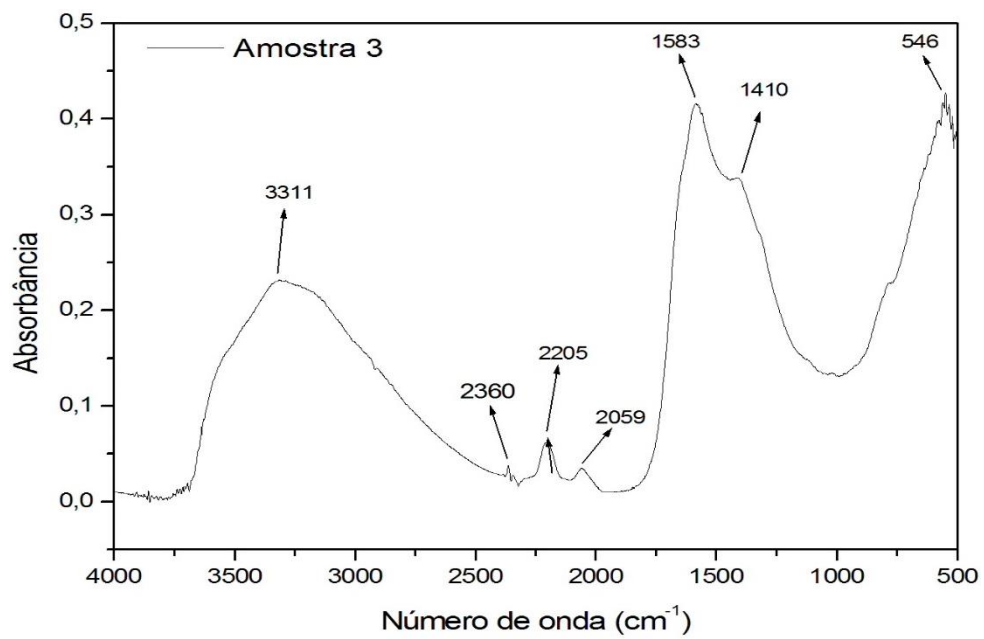


**APÊNDICE 1.2 – Espectro de IV-TF da amostra 1**

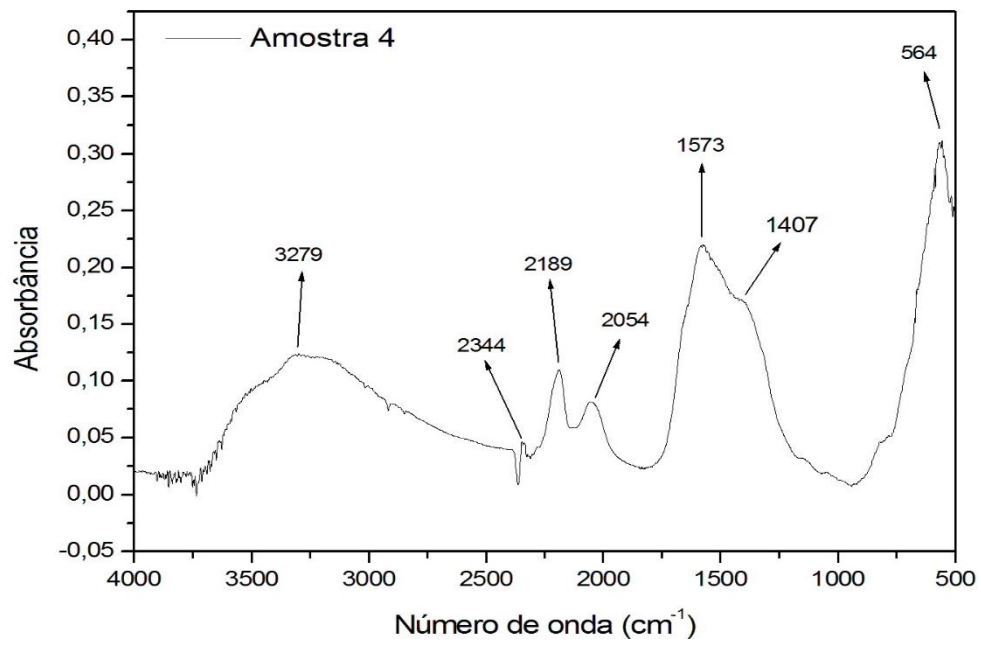




**APÊNDICE 1.3 – Espectro de IV-TF da amostra 2**



**APÊNDICE 1.4 – Espectro de IV-TF da amostra 3**



**APÊNDICE 1.5 – Espectro de IV-TF da amostra 4**