

Adição de promotores em compósitos Fe-C dopados com nitrogênio sintetizados via co-precipitação assistida por polivinilpirrolidona e ureia

João Pedro S. Nascimento^{1*}, Alcineia C. Oliveira^{1*}, Fabiano A. N. Fernandes², Enrique Rodriguez-Castellón

¹Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 940, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil. Email: pedrodasilvar@alu.ufc.br; alcineia@ufc.br

²Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 940, Departamento de Engenharia Química, 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil.

³Universidade de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Instituto Interuniversitario de Investigación en Biorrefinerías I3B, 29071, Málaga, Espanha

Resumo/Abstract

Compósitos de Fe-C porosos dopados com nitrogênio foram sintetizados via co-precipitação assistida por polivinilpirrolidona e ureia. A depender do promotor adicionado a síntese ($M = \text{Li, Mg, Al, Ti, Co}$ ou Ni), a composição dos sólidos foi modificada, de modo que além dos carbeto e nitreto de ferro, as fases Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou outras fases tais como ferritas de espinélio foram também obtidas. Os resultados de XPS sugerem que as espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} superfícies interagem fortemente com Fe-C-N. Isso pode indicar a possibilidade de que fase Fe_3O_4 esteja recoberta pelos carbeto e nitreto de ferro. As caracterizações de MEV-EDS, DRX, espectroscopia Raman, XPS e FTIR corroboram esses resultados, revelando que os promotores adicionados Ti e Li foram exceção, formando as correspondentes fases ferritas ou magnetita.

Palavras-chave: Promotores, compósitos, ferro-carbono, dopagem, nitrogênio.

Porous Fe-C composites doped with nitrogen were synthesized via polymer-assisted coprecipitation synthesis with urea. Depending on the promoter added to the synthesis ($M = \text{Li, Mg, Al, Ti, Co}$ or Ni), the solids composition were modified forming iron nitride and iron carbides, besides Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and other phases such as spinel ferrites were also obtained. The XPS results suggested that the surface Fe^{2+} and Fe^{3+} species strongly interact with the Fe-C-N. This could indicate the possibility of the Fe_3O_4 phase was covered by the iron nitride and iron carbides. The MEV-EDS, DRX, Raman spectroscopy, XPS and FTIR characterizations corroborated with these results, revealing that the added Ti and Li promoters were exceptions, forming the corresponding ferrite and magnetite phases.

Keywords: Promoters, composites, iron-carbon, doping, nitrogen.

Introdução

Os materiais baseados em carbono e os derivados compósitos híbridos contendo metal-carbono vem sendo aplicados nas áreas de biomedicina, reforço de materiais para metalurgia e construção civil e remediação ambiental (1-3). A carbonização é um método efetivo para a incorporação de compostos de Fe reduzidos em matrizes carbonáceas porosas, fato que possibilita o emprego deste tipo de compósitos baseados em Fe-carbono (Fe-C) em catálise heterogênea e adsorção (4,5).

Destaca-se que a elevada área superficial desses materiais evita a aglomeração das partículas dos metais de transição, os quais são cobertos por uma concha de carbono dopada com nitrogênio (5,6). A presença nitrogênio em compósitos Fe-C aumenta o número de sítios ativos, acelera a transferência de elétrons e transporte de massa, além de otimizar a adsorção de compostos intermediários em reações envolvendo catálise heterogênea (5).

Quando compósitos de nitrogênio dopados com carbono e ferro são aquecidos em elevadas temperaturas, diversas

estruturas contendo C-N podem ser obtidas (7-9). Isso resulta no encapsulamento ou recobrimento dos átomos de Fe, de modo que os materiais apresentam elevada atividade catalítica nas reações em que foram avaliados (7,10,11). Por exemplo, o recobrimento de metais de transição (Fe, Ni, Cu) em catalisadores contendo carbono dopado com nitrogênio (C-N) em compósitos do tipo C-N@Fe, resulta em melhores desempenhos catalíticos e estabilidade em reações envolvendo eletroredução de CO_2 (5).

A dopagem de nitrogênio contendo carbono pode ser realizada através da síntese direta formando materiais porosos e nanoestruturados, denominada de dopagem “*in situ*” e pós-tratamento após a síntese com compósitos contendo nitrogênio como precursor (N_2 , NH_3), relatado com a ‘pós-dopagem’ (9). Incluem-se, dentre esses métodos de obtenção de compósitos Fe-C ou Fe-C-N, a deposição química a vapor-CVD, ablação a laser, redução/carburização, *electrospinning* e pirólise (11). Ambos as rotas sintéticas ainda se constituem como desafiadoras, no tocante a obtenção de estruturas únicas e

estáveis. No tocante as rotas sintéticas utilizando-se hidrocarbonetos líquidos, acompanhada de pirólise em distintas atmosferas, os compósitos baseados em carbetos de Fe, por exemplo, cementita θ -Fe₃C e carbeto de Hägg (χ -Fe₅C₂) contendo nitrogênio são obtidos com os precursores de pentacarbonil ferro (Fe(CO)₅) amônia (11). Embora esses métodos sejam úteis para evitar o recobrimento das fases metaestáveis dos carbetos de ferro dopados com nitrogênio, as várias etapas das sínteses utilizam reagentes caros e o processo se torna oneroso.

Nesse sentido os compósitos baseados em Fe-C dopados com nitrogênio foram sintetizados através de carbonização assistida por polímero. O efeito da adição de distintos metais Mg, Ni, Li, Ti e Al também foi investigado neste trabalho.

Experimental

Síntese dos compósitos Fe-C dopados com nitrogênio

A síntese dos compósitos Fe-C dopados com nitrogênio foi realizada através de co-precipitação assistida por polímero, baseada na literatura (12,13). Aproximadamente, 20 g do copolímero polivinilpirrolidona (PVP) foi dissolvido em 18 mL de isopropanol, sob agitação vigorosa (600 rpm) a temperatura ambiente até que a opaca solução polimérica se tornasse translúcida. Em seguida, soluções aquosas de nitrato de ferro 0,010 mol.L⁻¹ (Fe(NO₃)₃·9H₂O) e 0,002 mol.L⁻¹ e nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) foram então adicionadas ao sistema contendo a solução polimérica. Sequencialmente, 10 mL de uma solução 0,036 mol. L⁻¹ de ureia foi incorporado como um agente precipitante a mistura, sob agitação durante 1 h a temperatura ambiente, de modo a resultar em uma solução viscosa marrom escura homogênea. Posteriormente, a solução centrifugada e o precipitado formado foi seco em estufa a 100 °C por 12 h. A amostra obtida foi calcinada a 700 °C por 2 h, sob fluxo de ar contínuo, com uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, de modo que o compósito resultante foi denominado de NiFC. O mesmo procedimento anterior foi utilizado, substituindo-se o nitrato de níquel por precursores contendo lítio, cobalto alumínio, magnésio ou isopropóxido de titânio, na concentração de 0,002 mol.L⁻¹. Após calcinação, os sólidos foram denominados, genericamente, de MFeC, em que M representa o promotor (Ni, Li, Co, Al, Mg ou Ti), F e C correspondem ao ferro e carbono. Portanto, as amostras NiFC, LiFC, CoFC, AlFC, MgFC e TiFC foram sintetizadas.

Caracterização dos compósitos

Determinou-se a cristalinidade dos catalisadores por meio de difração de raios-X (DRX), utilizando-se um difratômetro DMAXB Rigaku com radiação CuK α a 40 kV e 40 mA. As intensidades foram determinadas em valores de 2 θ na faixa de 20–60°. Os difratogramas foram comparados com aqueles dos arquivos de banco de dados da

base cristalográfica do *Joint Committee of Powder Diffraction Standard* (JCPDS).

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada de modo a obter os grupos funcionais presentes nos sólidos, em um espectrômetro Vertex 70V (Bruker). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000–400 cm⁻¹ com resolução espectral de 4 cm⁻¹. As amostras foram diluídas em 1% de KBr na proporção 1:1000. A morfologia dos sólidos foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura, acoplado a energia dispersiva de elétrons (MEV-EDS), em um equipamento FEI, Quanta 200 FEG. Previamente, os compósitos foram dispersos em fitas de carbono sobre um suporte de alumínio e posteriormente metalizados, por pulverização com prata. Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro LabRam acoplado a um microscópio cofocal Olympus, e uma lente objetiva de aumento de 100 vezes. A linha de emissão de laser de 532 nm foi empregada para excitação espectral e potência do laser incidente na amostra foi de 10 mW. Para cada amostra, 16 espectros de acumulação foram coletados com resolução de 4 cm⁻¹ no intervalo de 50 – 2200 cm⁻¹. As propriedades texturais dos sólidos foram analisadas através das isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio. O equipamento Micromeritics ASAP 2000 foi empregado. Os compósitos foram desgaseificados a 90 °C, sob vácuo, durante 24 h. As áreas superficiais foram determinadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto as distribuições de poros e respectivos tamanhos foram estipulados através do Método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) através do ramo desorção das isotermas. A área de microporos foi obtida através do método de *t*-plot. Os espectros de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram obtidos em um espectrômetro VersaProbe II, com radiação monocromática de Al K α a 15 kV e 52,8 W. As energias de ligação foram calibradas tendo como referência o espectro de C 1s em 284 eV para o carbono adventício.

Resultados e Discussão

Morfologia, composição e propriedades texturais

A morfologia dos compósitos sintetizados consiste em placas agregadas com superfícies irregulares (Figura 1). A síntese por co-precipitação assistida por polímero consiste no uso de PVP como um componente anfífilo, no qual ocorre a atração eletroestática entre os átomos de oxigênio da molécula do copolímero, os íons Fe³⁺ e os cátions M²⁺/M³⁺ dispersos em solvente (14). Como resultado, há a formação de um composto quelado metal-nitrogênio-PVP, o qual é estabilizado superficialmente e age como como direcionador estrutural para formar este tipo de morfologia (15). Durante a síntese, a ureia se decompõe em hidróxido de amônio e dióxido de carbono, com a subsequente reação

destes em íons carbonato. Esses últimos íons precipitam o composto quelado metal-nitrogênio-PVP, formando um precursor estável com tamanho de partícula ajustável, visto que o PVP ajuda a modular o tamanho das partículas (14,15).

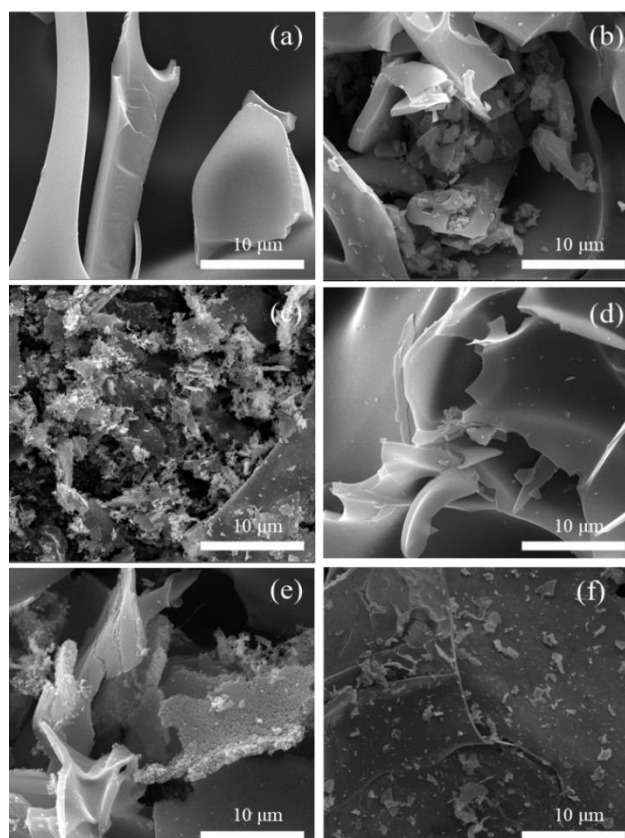


Figura 1. Micrografias de MEV dos compósitos sintetizados: (a) AlFC, (b) CoFC, (c) LiFC, (d) MgFC, (e) NiFC e (f) TiFC.

Quando o precursor é calcinado, em atmosfera inerte, a combustão do PVP é acelerada pela ureia, de modo a formar CO, o qual age como agente redutor para as partículas de Fe^{3+} a Fe^{2+} no composto final. Esse fato foi posteriormente confirmado por DRX e XPS.

As amostras AlFC, CoFC e MgFC (Figura 1) apresentam superfícies lisas semelhantes a dentes. As demais amostras apresentam nanopartículas esféricas sobre as placas. Adicionalmente, o mapa dos elementos obtidos por EDS sugere uma distribuição uniforme dos elementos Fe, C e O, exceto para NiFC e TiFC. As razões Fe/C determinadas por EDS são 0,47, 0,34, 0,36 e 0,26 para AlFC, CoFC, MgFC e LiFC, respectivamente. No caso de NiFC, a razão Fe/C é 0,95, enquanto carbono não foi encontrado sobre NiFC e TiFC. Isto pode confirmar o fato de que os promotores Ti e Ni com teores superficiais de 13 e 11 %, soa encontrados no

volume (*bulk*) dos sólidos. O teor de Al e Mg na superfície é de 2% em AlFC e MgFC. Por outro lado, os teores de Li e Co em LiFC e CoFC são muito baixos na superfície, fato que sugere que a presença destes elementos no *bulk* dos sólidos, posteriormente confirmado através de XPS.

A Tabela 1 mostra os resultados das propriedades texturais dos sólidos.

Tabela 1. Propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.

Amostra	Áreas superficiais		Volume de poros ^c (cm^3g^{-1})	Diâmetro dos poros ^d (nm)
	S_{BET}^a	$S_{t\text{-plot}}^b$		
CoFC	358	242	0,11	3,7
LiFC	-	5	0,02	1,8
MgFC	48	14	0,16	2,0
NiFC	-	4	0,002	1,1
AlFC	-	1	0,001	1,0
TiFC	12	-	0,07	2,1

^aMétodo BET. ^bÁrea de microporos. ^cVolume total de poros. ^dDiâmetro de poros obtido pelo ramo de adsorção da isoterma.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio são predominantemente do tipo IV, a qual é característica de materiais mesoporosos (16). Destaca-se que CoFC possui a maior área superficial, volume e tamanho de poros, dentre os sólidos estudados. Isso se deve ao fato de que a oxidação dos íons Co^{2+} a Co^{3+} liberam CO_2 durante a calcinação, formando materiais mesoporosos. Os compósitos TiFC e MgFC, situa-se na faixa de materiais mesoporosos com diâmetros de poros acima de 2,0 nm, e áreas superficiais BET na faixa de 5-48 m^2g^{-1} , além de possuírem microporos. Por outro lado, LiFC, AlFC e NiFC demonstram isotermas tipo I, de acordo com as baixas áreas de microporos obtidas pelo método *t*-plot de 1 a 5 m^2g^{-1} e volume de poros na faixa de 0,001-0,002 cm^3g^{-1} (Tabela1). Em consonância com os resultados de MEV, a grafitação das espécies carbonáceas oriundas do PVP bem como a decomposição da ureia, em atmosfera inerte resulta na formação de CO durante a calcinação, o qual reduz as espécies de Fe e forma os microporos (valores na faixa de 2,0 nm).

Propriedades estruturais

As propriedades estruturais dos compósitos foram determinadas através de DRX, espectroscopia Raman e FTIR.

Os difratogramas de raios X (DRX) dos compósitos são apresentados na Figura 2a e b.

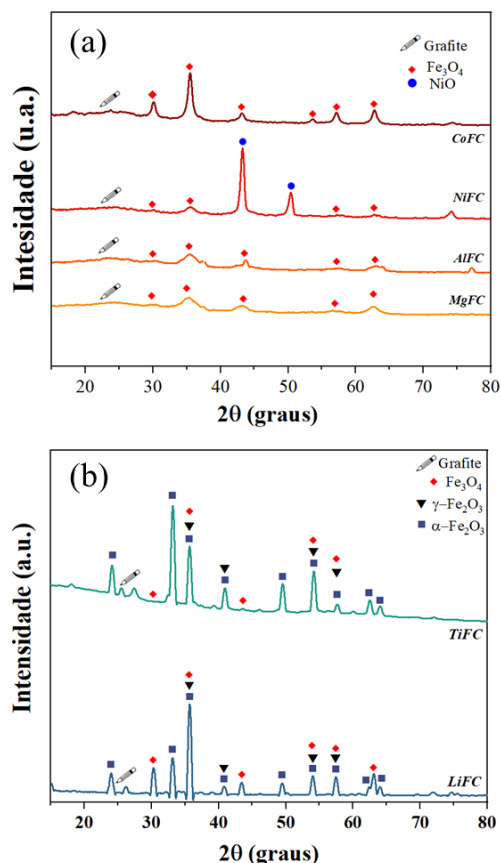


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos compósitos sintetizados: CoFC, NiFC, AlFC, MgFC, TiFC e LiFC.

Os compósitos demonstram baixo grau de cristalinidade (Figura 2a), exceto TiFC e LiFC (Figura 2b). Para NiFC, MgFC e AlFC, os picos em $2\theta = 18,3(111)$, $30,2(220)$, $35,5(311)$, $43,2(400)$, $53,7(442)$, $62,8(511)$ e $66,8^\circ(440)$ são atribuídos a fase cúbica do espinélio Fe_3O_4 (grupo espacial $Fd3m$; JCPDS 8801315). Além disso o pico em $25,8^\circ(200)$ indica a presença de carbono grafetizado com valor de $d=0,251\text{ nm}$ (16). Em valores de $2\theta = 13,3(100)$ e $26,1^\circ(002)$, a formação de nitreto de carbono C_3N_4 (JCPDS 871526) não pode ser desconsiderada. A literatura relata que o nitreto de carbono (C_3N_4) origina-se da decomposição da ureia e forma as espécies Fe_xN , quando a pirólise é conduzida na faixa de $650\text{--}850^\circ\text{C}$ (17). Os resultados de XPS confirmam a formação dessas espécies na superfície do sólido, exceto para TiFC. No caso de NiFC, a espécie cúbica NiO também foi detectada. Adicionalmente os picos identificados encontram-se em posições similares aqueles dos carbetos de ferro Hägg ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$; JCPDS 89-6158) e

cementita ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$; 89-2867), além do nitreto de ferro (Fe_3N ; JCPDS 49-1663), de acordo com trabalhos anteriores (17). No caso de AlFC e TiFC (Figura 2b), as fases de espinélio AlFe_2O_4 e LiFe_2O_3 podem ter sido formadas além das fase romboédrica $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 84-0311) e os espinélios Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Os resultados de espectroscopia Raman corroboram com os resultados de DRX (Figura 3). O espectro Raman de CoFC (Figura 3a) apresenta modos vibracionais em $205(\text{F}_{2g})$, $284(\text{E}_g)$, $490(\text{E}_g)$, $616(\text{F}_{2g})$ e $700\text{ cm}^{-1}(\text{A}_{1g})$ correspondentes aos modos Raman ativos de Fe_3O_4 (grupo espacial $Fd3m(\text{O}_h^7)$). Como os modos Raman da fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ encontram-se nas posições $350(\text{F}_{2g})$, $510(\text{E}_g)$ e $700\text{ cm}^{-1}(\text{A}_{1g})$, as vibrações desta última fase podem estar sobrepostas aqueles da magnetita. Para TiFC e LiFC, os modos em $225(\text{A}_{1g})$, $247(\text{E}_g)$, $292(\text{E}_g)$, $411(\text{E}_g)$, $496(\text{A}_{1g})$, $610(\text{E}_g)$ e $680(\text{A}_{1g})\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3) estão relacionados a fase romboédrica $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (grupo espacial $R3c(\text{D}_{3d}^{5d})$), a qual apresenta uma banda larga em 1316 cm^{-1} e um ombro em 1080 cm^{-1} (19). Em regiões de alta frequência, as bandas Raman em 1340 e 1580 cm^{-1} estão relacionadas as bandas D e G (14,16). A banda D associa-se ao modo de respiração de carbono sp^2 de defeitos induzidos em carbono defeituoso, a banda G é atribuída a vibração de estiramento de carbono ordenado com hibridização sp^2 (16). A banda em 1500 cm^{-1} encontra-se em posição similar àquela atribuída ao nitreto de carbono C_xN_y e aos carbetos de ferro (17). A razão indicativo do grau de grafitização (I_D/I_G) foi calculada como 2,51, 2,41, e 2,27 CoFC, NiFC e AlFC, respectivamente. Para MgFC o valor da razão I_D/I_G é 2,00, o qual sugere o menor grau de grafitização dentre todos os sólidos. As amostras NiFC, MgFC e AlFC não possuem modos em alta frequência. Esses resultados corroboram com os dados de DRX indicando a existência dos carbetos de ferro (Fe-C) e nitrogênio (Fe-N), além das fases dos óxidos de ferro.

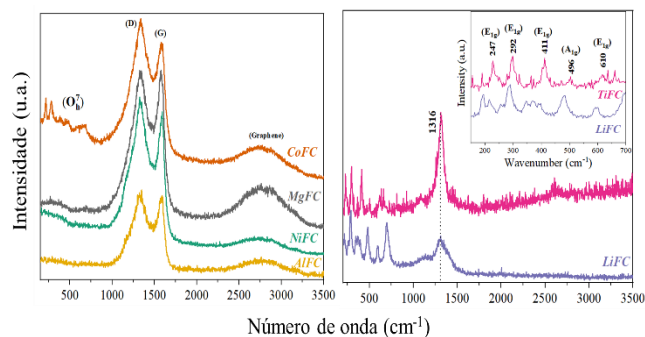
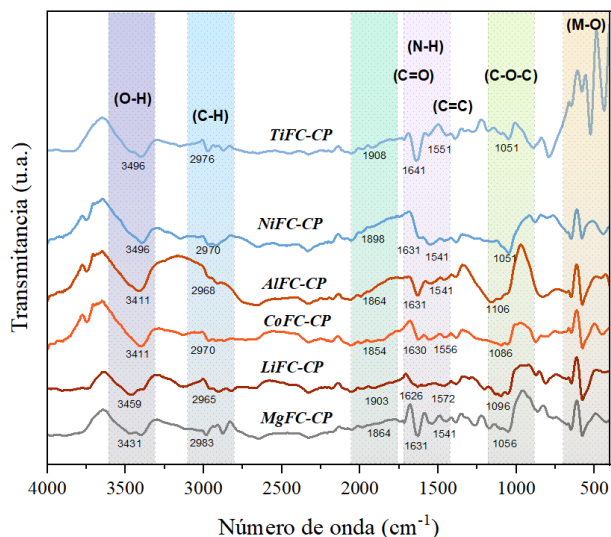


Figura 3. Espectros Raman dos compósitos obtidos.

Os espectros FTIR dos compósitos são mostrados na Figura 4.

Figura 4. Medidas de FTIR dos compósitos sintetizados.



A banda intensa de absorção em torno de 3400 cm^{-1} está relacionada aos estiramentos de grupos O-H, provenientes de água adsorvida ou de grupos hidroxila superficiais presentes nos óxidos presentes nas amostras (14,16). As bandas de vibração de grupos -NH em amina primária e (NH) CN-H secundária também são visíveis em 3400 cm^{-1} (17, 18). Adicionalmente, as vibrações de estiramento C-H em torno 2820 cm^{-1} em hidrocarbonetos, em concomitância com os grupos C=C de anéis aromáticos, as vibrações C=O/C-N e as deformações N-H de compostos heterocíclicos são observados em $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (18). Essas vibrações confirmam a formação dos carbetos Fe-N e Fe-C sugeridos através de espectroscopia Raman e DRX. Nota-se que as vibrações C-C e C-O estão relacionados aos estiramentos de ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois na faixa de $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. As vibrações metal-oxigênio, Me-O, relativos a ligação Fe-O encontram-se em 800 cm^{-1} (16). As vibrações de deformação C-H em aromáticos são detectadas em 789 cm^{-1} . Essas bandas de absorção indicam a existência de grupos C-N, C=C, -NH₂, C-O e C_xH_yO_z terminais e estruturais ligados as espécies de carbono superficiais, os quais interagem com os átomos de Fe. Portanto, os resultados de FTIR sugerem que os compósitos de Fe-C dopados com nitrogênio são formados, de acordo com os resultados de DRX e espectroscopia Raman.

Composição superficial e estado de valência por XPS

Os espectros de XPS são apresentados na Figura 5.

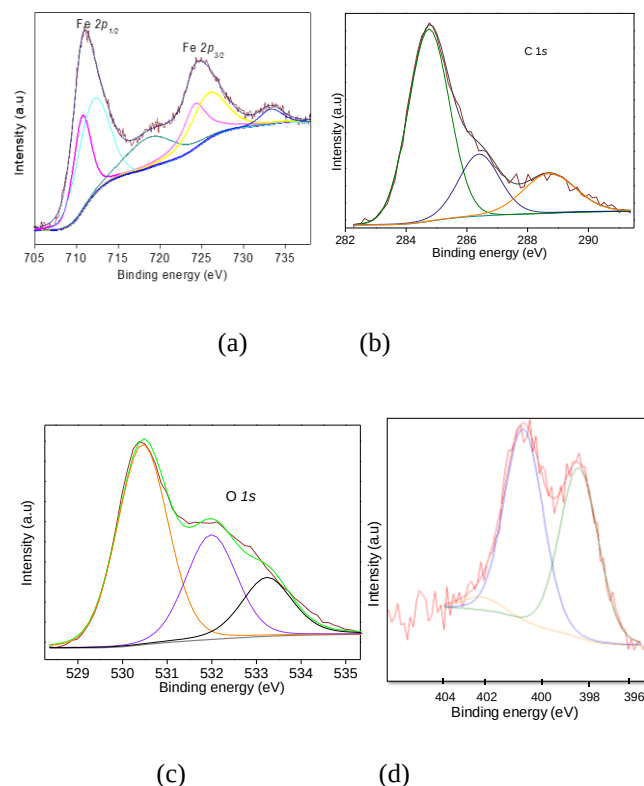


Figura 5. Espectros de XPS dos compósitos relativos aos níveis: (a) Fe 2p, C 1s, N 1s e O 1s.

Os níveis de energia Co 2p, Ti 2p, Fe 2p, Ni 2p, Mg 1s, Li 1s, e Al 2p no espectro de varredura de XPS mostram picos característicos dos promotores das correspondentes amostras. A Figura 5a mostra o duplete correspondente aos níveis Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}, em 710 e 724 eV. Esses picos são acompanhados por picos satélites, especialmente em regiões de baixa energia relativo a espécie Fe²⁺ superficial enquanto que o pico satélite em trono de 718,1 eV indica coexistência de Fe²⁺ e Fe³⁺ atribuídos tanto a Fe₃O₄ ou γ-Fe₂O₃ (20). Os picos satélites em 719 eV para o nível Fe 2p_{3/2} TiFC e LiFC correlaciona-se com a presença de íons Fe³⁺ em α-Fe₂O₃ γ-Fe₂O₃ (19,20). O nível C 1s (Figura 5b) mostra picos em 284,6 eV relativo as ligações de carbono adventício/ C-C e outros picos em 286,3 e 288,2 eV correspondendo a ligações C-N/C-O/C=O, respectivamente (20). As razões Fe/C superficiais variando de 0,004 a 0,41 corroboram os dados de EDS indicando a predominância das espécies de carbono na superfície dos compósitos. As energias de ligação do nível O1s (Figura 5c) em 530,3, 531,4 e 533,4 eV associadas ao oxigênio de rede, vacâncias de átomos de oxigênio/grupos hidroxila, e carbonatos confirmam os resultados relativo a presença de carbetos. No caso do nível N 1s (Figura 5d) as contribuições em 398,4, 399,3, 400,9, e

403,3 eV são consistentes com ligações C-N com hibridização sp^2 ($C-N=C$), nitrogênio em pirrol, nitrogênio grafítico e grupos funcionais amino (13,20). A existência dessas ligações C-N na superfície dos sólidos confirma a formação de nitretos de carbono com razão N/C entre 0.04 e 0.06 enquanto a razão N/Fe variando de 2.85 a 15.9 sugere a possibilidade de interação forte entre as espécies de Fe e C-N formando os nitretos de ferro e nitretos de carbono, provavelmente encapsulados em Fe_3O_4 , de acordo com a literatura (20,21). No caso de TiFC e LiFC, as fases $\alpha-Fe_2O_3$ Fe_3O_4 , além das correspondentes ferritas de espinélio deste metais, em concordância com os resultados de DRX, espectroscopia Raman e FTIR.

Conclusões

Os compósitos de Fe-C porosos dopados com nitrogênio foram sintetizados via co-precipitação assistida por polivinilpirrolidona e ureia. As fases Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ ou outras fases de ferritas de espinélio foram também obtidas, a depender do promotor adicionado a síntese. As espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} superfícies indicadas por XPS corroboram esses resultados. De acordo com as caracterizações de MEV-EDS, DRX, espectroscopia Raman, XPS e FTIR, a adição de promotores aos compósitos ($M = Li, Mg, Al, Ti, Co$ ou Ni) alterou a composição dos sólidos indicando que estas espécies se encontram na superfície, provavelmente ligados a Fe-C-N. Os promotores de Ti e Li são exceção, de modo que as correspondentes ferritas ou magnetita formam formados. Os resultados de XPS sugerem a possibilidade de interação forte entre as espécies de Fe e C-N, corroborando o fato de que os nitretos de ferro e nitretos de carbono, provavelmente encapsulados em Fe_3O_4 , foram obtidos.

Agradecimentos

A Funcap pela bolsa de doutorado concedida. A central analítica da UFC pelos resultados das técnicas físico-químicas.

Referências

1. S.-B. Kim; C.-H. Kim; S.-Y. Lee; S.-J. Park; *Nanoscale*, **2024**, 16, 16313-16328.
2. J. Wu; H. Zheng; F. Zhang; R. J. Zeng; B. Xing; *Chem. Eng. J.* **2019**, 362, 21-29.
3. H. M. N. Zafar; F. Nair; İ. L. Kaya; *Ceram. Inter.* **2023**, 49, Part A, 23248-23263.
4. C. Wang; Q. Yang; Z. Li; K.-Y. A. Lin; S. Tong; *Sep. Purif. Technol.* **2019**, 213, 447-455.
5. Q. Yan; W. Wen; L. Qiang; Chunmei Liu; Y. Gao; J. Ma; P. Zhao; H. Xiao; Junwei Wu; M. Zhao; J. Ji, J. Alloy Compound. **2024**, 1003, 175705.
6. V. Subramanian; V. V. Ordonsky; B. Legras; K. Cheng; C. Cordier; P. A. Chernavskii; A. Y. Khodakov; *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 4953-496.
7. Z. Shi; W. Yang; Y. Gu; T. Liao; Z. Sun; *Adv. Sci.* **2020**, 7, 2001069.
8. H. Xiong; M. A. Motchelaho; M. Moyo; L. L. Jewell; N. J. Coville; *Appl. Catal. A: Gen* **2014**, 482, 377-386.
9. Y. Shao; J. Sui; G. Yin; Y. Gao; *Appl. Catal. B: Environm.* **2008**, 79, 89-99.
10. L. M. Chew; P. Kangvansura; H. Ruland; H. J. Schulte; C. Somsen; W. Xi; Gunther Eggeler; A. Worayingyong; M. Muhler; *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, 482, 163-170.
11. K. O. Otun; Y. Yao; X. Liu; Hidelbrandt, *Fuel*, **2021**, 296, 120689.
12. G. M. Tombo; H. S. Jadhav; H. Kim; *Chem. Eng. J.* **2017**, 308, 202-213.
13. A. F. Baye; L. Ashenafi; S. K. Kassahun; H. Kim; *ACS Appl. Nano Mater.*, **2025**, 8, 1, 416-426.
14. J. V. C. do Carmo; R. C. F. Bezerra; S. Tehuacanero-Cuapa; E. Rodríguez-Aguado; R. Lang; A. F. Campos; G. Duarte; G. D. Saraiva; L. Otubo; A. C. Oliveira; E. Rodríguez-Castellón; *Mater. Chem. Phys.* **2022**, 292, 126800.
15. L. J. Vasquez-Elizondo; J. C. Rendón-Ángeles; Z. Matamoros-Veloza; J. López-Cuevas; K. Yanagisawa; *Adv. Powder Technol.* **2017**, 28, 1593-1602.
16. R. C. F. Bezerra; G. Mota; R. M. B. Vidal; G. D. Saraiva; A. C. Oliveira; A. J. R. Castro; R. S. Araújo; E. Rodríguez-Aguado; J. Jiménez Jiménez; E. Rodríguez-Castellón; *Mol. Catal.* **2023**, 548, 113427.
17. W. Wang; J. Gong; Q. Long; H. Wan; J. Huang; W. Dang; L. Chen; G. L. Z. Hou; W. Xu; *Appl. Surf. Sci.* **2023**, 639, 158218.
18. Z. Li; X. Cheng; Y. Liu; H. Liu; Y. Jiang; N. Wang; *RSC Adv.*, **2022**, 12, 21704.
19. A. J. Martins; R. C. F. Bezerra; G. D. Saraiva; J. A. L. Junior; R. S. Silva; A. C. Oliveira; A. F. Campos; M. A. Morales; J. Jiménez-Jiménez; E. Rodríguez-Castellón; *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **2024**, 217, 124416.
20. J. Wang; C. Yue; J. Zhao; X. Zhan; S. Wang; Z. Shen; N. Yin; X. Yang; G. Liu; X. Li; Y. Huang; T. Zhang, **2025**, *Catal. Today* 452, 115243.
21. C. Mao; X. Xu; S. Wang; J. Liu; X. Guo; H. Peng; Z. Zhang; G. Li; *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 505, 144525.