



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LAÍS HELENA E SOUSA VIEIRA

**MATERIAIS CARBONÁCEOS SUSTENTÁVEIS EM BENEFÍCIO DA
REMEDIAÇÃO AMBIENTAL E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

FORTALEZA

2023

LAÍS HELENA E SOUSA VIEIRA

MATERIAIS CARBONÁCEOS SUSTENTÁVEIS EM BENEFÍCIO DA REMEDIAÇÃO
AMBIENTAL E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Tese apresentada ao curso de Doutorado em Química do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte do requisito para obtenção do título Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine.

Coorientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V716m Vieira, Laís Helena e Sousa.

Materiais carbonáceos sustentáveis em benefício da remediação ambiental e armazenamento de energia / Laís Helena e Sousa Vieira. – 2023.
157 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientação: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira.

1. Material carbonáceo. 2. Nanocompósitos carbonáceos magnéticos. 3. Filmes finos. 4. Adsorventes magnéticos. 5. Armazenamento de energia.. I. Título.

CDD 540

LAÍS HELENA E SOUSA VIEIRA

MATERIAIS CARBONÁCEOS SUSTENTÁVEIS EM BENEFÍCIO DA REMEDIAÇÃO
AMBIENTAL E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Tese apresentada ao curso de Doutorado em Química do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Maria Soares
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Odair Pastor Ferreira pela orientação, apoio e ensinamentos. Obrigada pela oportunidade desde a iniciação científica.

Ao professor Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine pelas sugestões, confiança e ensinamentos.

Ao professor Dr. Aldo Gorgatti Zarbin pela supervisão durante o desenvolvido do projeto sanduíche no país no GQM, pela oportunidade mesmo em período de pandemia e confiança.

Aos professores Dr. Adonay e Dra. Elisane pelas contribuições no exame de qualificação.

À professora Dra. Maria das Graças Gomes (Gracinha) pela oportunidade de conhecer laboratório de pesquisa na Universidade Pública, de fazer parte do projeto de extensão e pelo incentivo, principalmente, nos meus primeiros anos na graduação. Ao prof. LD Francisco Belmino Romero pela oportunidade e orientação no estágio na indústria para conclusão do curso de Química Bacharelado com habilitação em Química Industrial.

À professor Dra. Anupama Ghosh pelas contribuições para o alcance dos meus objetivos na pesquisa e, principalmente, pela oportunidade conhecê-la pessoalmente e construir uma amizade. Obrigado por tê-la como amiga e por ser um exemplo de determinação.

Ao PGQuim pela atenção e apoio, principalmente, no período de grandes dificuldades durante a pandemia de Covid-19.

Aos laboratórios de pesquisa do Departamento de Física da UFC pela disponibilidade dos equipamentos para a realização das análises necessárias para este trabalho.

Aos Departamentos de Química da UFC pelo apoio e auxílio nas análises.

Aos pesquisadores que tive a oportunidade de fazer colaborações: Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, Dr. Amauri Jardim de Paula, Dr. Bartolomeu Cruz Viana, Dr. João Maria Soares, Dra. Márcia Cristina Bisinoti.

A todos os grandes colegas do LaMFA e Solbin da UFC pela aprendizagem, sugestões, reflexões, críticas, cafés e momentos de descontração. Obrigada por todos as comemorações de aniversariante do mês.

Aos meus eternos companheiros de bancada Leila, Manuela, Holanda e Joel.

Aos meus colegas do GQMat pelas sugestões, críticas, cafés e momentos de confraternização.

Aos meus mais novos colegas do GQM da UFPR: Amanda, Ariane, Cristian, Caroline (Carolzinha), Carla, Denys, Kahlil, Maria Karolina (Karol), Victor e Yane pelas sugestões, paciência e apoio nos experimentos. Agradeço pelo melhor São João pandêmico que participei, confraternizações online e chás. A temporada em Curitiba foi menos frustrante por causa de vocês. Obrigada!

A todos os colegas da PGQuim do período de mestrado e doutorado e, também aos colegas da Pós-graduação em Física de UFC pelas palavras de incentivo e sugestões.

À Central Analítica da UFC pelos recursos disponibilizados para a realização das microscopias eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Análises Magnética e Óptica (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) pelo auxílio nas análises.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálises do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela realização das imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

À Embrapa Agroindústria Tropical para realização da análise de CHNS.

Ao CNPq pelo apoio financeiro no Doutorado Sanduíche no País.

À minha mãe Verônica e ao meu irmão Bruno, de quem sempre tive total apoio.

Ao Rafael pela paciência, companheirismo e amor.

Esta Tese utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Matérias (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, tecnologia e Inovação (MCTI). A equipe da instarção de microscopia é reconhecida pela assistência durante os experimentos (20210363).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Materiais carbonáceos (MCs) do tipo carvão hidrotérmico e nanocompósitos foram preparados por carbonização hidrotérmica (CHT), seguido da ativação termoquímica a partir de distintas fontes de carbono: glicose, celulose e bagaço de cana-de-açúcar (biomassa *in natura*). Os MCs foram estudados em função de suas propriedades físico-químicas visando aplicação em remediação ambiental e armazenamento de energia. Os nanocompósitos carbonáceos magnéticos (MCN) foram preparados a partir da CHT da glicose, na presença de Fe^{3+} , seguida de ativação termoquímica com KOH, a fim de obter incremento na área superficial específica, porosidade e transformação em fase magnética. Os MCs foram obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com e sem a presença de Fe^{3+} e ativados termoquimicamente com KOH. Independente da fonte de carbono, semelhanças estruturais quanto ao encapsulamento do óxido de ferro na matriz carbonácea, a presença predominante da fase magnetita após ativação e propriedade textural de elevada área superficial ($> 700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e microporosidade foram observados nos nanocompósitos. Ensaios de adsorção com o corante catiônico azul de metileno (AM) foram realizados para avaliar a multifuncionalidade do material (adsorção seguida de separação magnética). A amostra de melhor desempenho apresentou capacidade de remoção de $570 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à temperatura ambiente. Todas as amostras obtidas a partir do bagaço de cana foram processadas em filmes finos via rota interfacial líquido-líquido (*liquid/liquid interfacial route* - LLIR). Essa metodologia garantiu a formação de amostras transparentes, com espessura de 18 a 157 nm. Os filmes finos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar após ativação apresentaram os maiores valores de capacitância específica volumétrica (C_v), 442 e $83 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$. Com os MCNs obtido a partir da glicose foi possível apresentar um modelo para obter materiais carbonáceos a partir de diferentes biomassas (celulose e bagaço de cana). Assim, partindo da mesma metodologia de preparação foi possível obter materiais multifuncionais como alternativa de desenvolvimento de eletrodos para armazenamento de energia, assim como adsorventes magnéticos.

Palavras-chave: material carbonáceo; nanocompósitos carbonáceos magnéticos; filmes finos; adsorventes magnéticos; armazenamento de energia.

ABSTRACT

Carbonaceous materials (CMs) such as hydrochar and carbonaceous nanocomposite were prepared by hydrothermal carbonization (HTC) followed by thermochemical activation from different carbon sources: glucose, cellulose and sugarcane bagasse (*in natura* biomass). The CMs were studied in terms of their physicochemical properties for application in environmental remediation and energy storage. Magnetic carbonaceous nanocomposites (MCN) were prepared by HTC of glucose in the presence of Fe^{3+} , followed by thermochemical activation with KOH to increase the specific surface area, porosity and transformation into magnetic phase. The CMs were obtained from hydrothermal carbonization of cellulose and sugarcane bagasse with and without Fe^{3+} and thermochemically activated with KOH. Regardless of the carbon source, structural similarities were observed regarding the encapsulation of iron oxide in the carbonaceous matrix, the predominant presence of the magnetite phase after activation, and high specific surface area ($> 700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and microporosity of the nanocomposites. Adsorption tests with the cationic dye methylene blue (MB) were carried out to evaluate the multifunctionality of magnetic nanocomposites (adsorption followed by magnetic separation). The sample with the best performance had a removal capacity of $570 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at room temperature. All samples obtained from sugarcane bagasse were processed into thin films via the liquid-liquid interfacial route (LLIR). This methodology ensured the formation of transparent and thin films with a thickness ranging from 18 and 157 nm. The thin films obtained from sugarcane bagasse after activation presented the highest values of volumetric specific capacitance, (C_v), 442 and $83 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$. With the MCNs obtained from glucose, it was possible to present a model for obtaining carbonaceous materials from different biomasses (cellulose and sugarcane bagasse). Thus, based on the same preparation methodology, it was possible to obtain multifunctional materials as an alternative for the development of electrodes for energy storage, as well as magnetic adsorbents.

Keywords: carbonaceous material; magnetic carbonaceous nanocomposites; thin films; magnetic adsorbents; energy storage.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Reatores utilizados para a carbonização hidrotérmica (CHT): a) Copo de Teflon, “camisa” de aço-inox (autoclave) e forno tipo mufla; b) reator comercial com controle de temperatura, agitação e pressão; c) produtos da carbonização hidrotérmica 23
- Figura 2 – Indicadores da produção científica utilizando as palavras-chave: carbonização hidrotérmica e biomassa na base de dados *Web of Science* utilizando todos os campos de pesquisa em 26 de maio de 2023 24
- Figura 3 – Reações sugeridas para a formação do carvão hidrotérmico obtido através da carbonização hidrotérmica de sacarose 26
- Figura 4 – Representação do crescimento de formação de esferas carbonáceas (carvão hidrotérmico) obtido através da carbonização hidrotérmica de sacarose..... 27
- Figura 5 – a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de microesfera de carbono obtida pela carbonização hidrotérmica da glicose; b) representação tridimensional das esferas carbonáceas com núcleo hidrofóbico e uma camada hidrofílica obtidas pela carbonização hidrotérmica 29
- Figura 6 – Resumo simplificado do mecanismo de formação das (micro)esferas de carbono (carvão hidrotérmico) por carbonização hidrotérmica de biomassa lignocelulósica (CHT) 31
- Figura 7 – Imagens digitais: a) NCM atraído pelo campo magnético externo; b) soluções contendo NCM e o corante alimentar *sunset yellow* adsorvido antes (i) e após (ii) a aproximação de um ímã (barra magnética) da solução 39
- Figura 8 – Esquema genérico da formação de filmes finos com sólidos na forma de pó através da rota interfacial líquido/líquido (LLIR) 43
- Figura 9 – Ilustração do processo de obtenção do nanocompósito óxido de ferro@carvão hidrotérmico (IOCN) por meio da carbonização hidrotérmica da glicose na presença de sal férrico 49

Figura 10 – Ilustração do processo de obtenção dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos por meio da reação de carbonização hidrotérmica da celulose ou bagaço de cana-de-açúcar na presença do sal férrico	51
Figura 11 – Ilustração do procedimento experimental utilizado na ativação termoquímica dos nanocompósitos óxido de ferro@carvão hidrotérmico (IOCN, NCFe e NBFfe)	54
Figura 12 – Ilustração das etapas utilizadas na preparação de filmes finos dos materiais carbonáceos e nanocompósitos por meio da rota interfacial líquido-líquido (LLIR) para a preparação dos filmes	56
Figura 13 – Procedimento experimental utilizado nos ensaios de avaliação do uso dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos como novos adsorventes multifuncionais. O corante utilizado como adsorvato foi o azul de metileno (AM)	59
Figura 14 – Sistema eletroquímico de três eletrodos utilizado para as medidas eletroquímicas dos filmes finos produzidos	62
Figura 15 – Diagrama de fase do óxido de ferro	70
Figura 16 – Imagem MEV das amostras IOCN e MCN-74 e seus respectivos mapeamentos elementares EDS para (b, f) carbono (C), (c, g) oxigênio (O) e (d, h) ferro (Fe) mostrando	71
Figura 17 – Padrões de difração de raios X (DRX) para as amostras de carvão hidrotérmico obtido a partir da glicose, IOCN e MCNs, com sugestões das fases relacionadas ao elemento ferro: (•) Fe ₂ O ₃ ; (*) Fe ₃ O ₄ ; (#) α-Fe; (◆) FeO; (♠) Fe ₃ C. Os difratogramas foram obtidos usando radiação monocromática do elemento cobalto ($\lambda = 0,179$ nm)	73
Figura 18 – Espectros Raman dos nanocompósitos carbonáceos obtidos por carbonização hidrotérmica da glicose (IOCN) e por ativação termoquímica (MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74) na (a) região de baixa frequência (100 – 400 cm ⁻¹); (b) de alta frequência (1000 – 2000 cm ⁻¹). Os espectros foram obtidos usando o laser de comprimento de onda de excitação de 633 nm	76

Figura 19 – Espectro Raman na região de 100 - 2000 cm^{-1} para o nanocompósito MCN-74 com deconvolução das bandas. Os espectros foram obtidos usando o laser de comprimento de onda de excitação de 633 nm	77
Figura 20 – a) Espectros de FTIR do carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir de glicose (IOCN) e por ativação termoquímica (MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74); b) ampliação da região entre 2000 – 1400 cm^{-1} para os espectros mostrados na figura a	80
Figura 21 – Imagens MEV em distintas magnificações do carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir de glicose (IOCN) mostrando a transformação gradual da morfologia em consequência do aumento da temperatura de ativação termoquímica (MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74)	82
Figura 22 – Imagens MEV obtidas por elétrons retroespalhados (BSE) da amostra MCN-74 em distintas magnificações. Os pontos mais brilhantes nas imagens indicam a presença das fases contendo ferro	83
Figura 23 – Imagem TEM para amostra IOCN, nanopartículas da fase de óxido de ferro, encapsuladas na fase carbonácea. Matriz carbonácea da amostra MCN-74 e nanopartículas de morfologia irregulares	84
Figura 24 – a) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$; (b) curvas de distribuição do tamanho dos poros para o carvão hidrotérmico e nanocompósitos (IOCN, MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74)	86
Figura 25 – a) Curva de magnetização à temperatura ambiente para os nanocompósitos IOCN, MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74; b) Curva de magnética da amostra MCN-74 em temperatura ambiente ajustada para a função de Langevin; c) espectro de ressonância paramagnética eletrônica do nanocompósito carbonáceo magnético MCN-74	90
Figura 26 – Estrutura do biopolímero de celulose	92

Figura 27 – <i>a e e)</i> Imagem MEV e mapeamento elementar EDS para <i>b e f)</i> carbono, <i>c e g)</i> oxigênio e <i>d e h)</i> ferro mostrando a distribuição destes elementos nos nanocompósitos NCFe e ANCFe	95
Figura 28 – Difratomogramas de raios X para as amostras CH, ACH, NCFe e ANCFe obtidas a partir da celulose. As atribuições das fases relacionadas ao elemento ferro foram: (•) Fe ₂ O ₃ ; (*) Fe ₃ O ₄ ; (#) α-Fe. Os difratogramas foram obtidos usando radiação monocromática do elemento cobalto ($\lambda = 0,179$)	97
Figura 29 – Espectros de FTIR dos materiais carbonáceos obtidos a partir da celulose na região do infravermelho médio (4000 – 400 cm ⁻¹)	100
Figura 30 – Imagens MEV do carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização hidrotérmica da celulose (CH) e do nanocompósito NCFe mostrando a transformação da morfologia quando estes sistemas foram submetidos à ativação termoquímica a 700 °C e razão mássica material carbonáceo/agente de ativação de 1:4 (m:m) (amostras ACH e ANCFe)	102
Figura 31 – Imagem Microscopia eletrônica de transmissão (MET) a) da amostra NCFe mostrando aglomerados de nanopartículas da fase de óxido de ferro, encapsuladas na fase carbonácea assemelhando-se a estrutura tipo core-shell; A figura ampliada destaca região contendo nanopartículas aglomeradas com diâmetro de 198 nm. b) amostra ANCFe mostrando a matriz carbonácea com regiões mais densas onde possivelmente estão aglomerados de nanopartículas	103
Figura 32 – a) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196 °C e (b) curvas de distribuição do tamanho dos poros para as amostras do sistema da celulose que foram submetidas ao processo de ativação termoquímica	102
Figura 33 – Imagem dos nanocompósitos obtidos a partir da celulose próximos de um ímã (barra magnética) da dispersão aquosa	103

Figura 34 – Imagens TEM e mapeamento elementar por EDS dos nanocompósitos do sistema bagaço de cana-de-açúcar: NBF _e e ANBF _e . O conjunto de imagens revela a presença de: <i>b e g</i>) carbono, <i>c e h</i>) oxigênio, <i>d e i</i>) ferro e <i>e e j</i>) silício, mostrando claramente as nanopartículas de óxido de ferro distribuídas na matriz carbonácea e óxido de silício	105
Figura 35 – Padrões de difração de raios X das amostras em pó dos materiais carbonáceos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar e atribuição tentativa das fases cristalinas presentes: (°) celulose; (Δ) SiO ₂ ; (*) Fe ₃ O ₄ ; (#) α-Fe. Os difratogramas foram obtidos usando radiação monocromática do elemento cobre ($\lambda = 0,154$)	111
Figura 36 – Espectros a) FTIR; b) Raman dos materiais carbonáceos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Os espectros Raman foram obtidos usando o laser de comprimento de onda de excitação de 633 nm	113
Figura 37 – Imagens MEV dos materiais carbonáceos do sistema de bagaço de cana-de-açúcar mostrando a modificação morfológica antes e após o processo de ativação termoquímica, respectivamente: BH, ABH, NBF _e e ANBF _e	116
Figura 38 – Imagens MET dos materiais carbonáceos do sistema de bagaço de cana-de-açúcar antes e após o processo de ativação termoquímica, respectivamente: BH, ABH, NBF _e e ANBF _e	117
Figura 39 – a) Isotermas de adsorção (ícones preenchidos) e dessorção (ícones sem preenchimento) de N ₂ a -196 °C para as amostras obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar; b) curvas de distribuição do tamanho dos poros dos materiais carbonáceos	119
Figura 40 – Curvas de magnetização em função do campo magnético à temperatura ambiente para amostras NBF _e e ANBF _e	121
Figura 41 – Espectros ressonância paramagnética eletrônica (EPR) das amostras a) NBF _e ; b) ANBF _e	123

- Figura 42 – a) Fotografia de soluções resultantes após contato dos diferentes adsorventes com a solução de azul de metileno (AM) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dosagem de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e tempo de equilíbrio de 4 h; b) Quantidade adsorvida do AM pelos os adsorventes carvão hidrotérmico, IOCN, MCN-52, MCN-54 (obtidos a partir de glicose) em solução de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e para os adsorventes MCN-72 e MCN- 74 em solução de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c) amostra MCN-74 em contato com a solução de azul de metileno i) antes e ii)depois da presença do campo magnético externo (imã) 127
- Figura 43 – Curva cinética a adsorção do corante azul de metileno no nanocompósito MCN-74. Diferentes modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais: pseudo-primeira ordem (PFO) (linha azul), pseudo-segunda ordem (PSO) (linha verde) e Elovich (linha vinho). Os experimentos foram realizados utilizando dosagem de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, concentração de azul de metileno de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e tempo variando de 0 a 300 mim 128
- Figura 44 – Curva da cinética de adsorção para MCN-74 com ajuste do modelo de difusão de intrapartícula em três etapas 131
- Figura 45 – Isotermas de adsorção do corante azul de metileno (AM) pelo nanocompósito MCN-74 e ajustes dos modelos não lineares de Langmuir (curva em vermelho), Freundlich (curva em verde) e Temkin (curva em azul). Os experimentos foram realizados utilizando dosagem de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, tempo de equilíbrio de 120 mim e temperatura ambiente ($T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e variação de concentração do AM de 50 a $1300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 133
- Figura 46 – Fotografias (coluna a esquerda), imagens MEV (coluna central) e imagens topográficas AFM (coluna direita) dos filmes finos de materiais carbonáceos obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar: a) BH, b) ABH, c) NBFe e d) ANBFe 135
- Figura 47 – Espectros de transmissão na região do visível para os filmes finos preparados a partir do bagaço de cana-de-açúcar 136

Figura 48 – Imagens topográficas AFM 3D dos filmes finos em duas regiões distintas e histograma para espessura para os filmes finos: a) BH, b) ABH, c) NBF_e e d) ANBF_e 137

Figura 49 – Curvas de voltametria cíclica (CV) das amostras a) BH, b) ABH, c) NBF_e e d) ANBF_e Todas as curvas foram obtidas utilizando taxa de varredura de 50 mV·s⁻¹ em eletrólito aquoso de Na₂SO₄ 1 mol·L⁻¹ de e faixa de potencial de 0 a 0,7 V. Curvas de carga-descarga foram obtidas com densidade de corrente de 10 mA·g⁻¹: e) BH e NBF_e; f) ABH e ANBF_e; g) estabilidade da capacitância específica (F·cm⁻³) de acordo com a densidade de corrente aplicada; h) capacitância específica (F·cm⁻³) e espessura do filme fino (nm) 140

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Comparação entre a área superficial específica (S_{BET}) e capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (q_e) do corante azul de metileno (AM) de vários nanocompósitos carbonáceos magnéticos de carbono (MCNs) 37
- Tabela 2 – Modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão de intrapartícula. k_1 e k_2 são constantes de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, respectivamente; α e β são constantes do modelo de Elovich; k_p é a constante da taxa de difusão intrapartícula e C é uma constante, relacionada à espessura da camada limite de adsorção 60
- Tabela 3 – Equações não lineares dos modelos de isotermas das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin. q_m é a capacidade máxima de adsorção; K_L é constante de Langmuir; R_L é o fator de separação; K_F e n_F são constantes de Freundlich; B é uma constante característica relacionada ao calor de adsorção ($J \cdot mol^{-1}$); R é a constante universal dos gases ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T é a temperatura absoluta em Kelvin (298 K); K_T é constante de Temkin 61
- Tabela 4 – Composição elementar do carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos magnéticos: teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) dados obtidos pela análise CHN. Os teores de cinzas foram estipulados via análises termogravimétrica (resíduos das curvas TG) dos nanocompósitos do sistema obtidos a partir da glicose 69
- Tabela 5 – Dados do refinamento Rietveld para MCN-74..... 74
- Tabela 6 – Razão das intensidades das bandas D e G obtidas a partir de espectros Raman normalizados para os nanocompósitos antes (IOCN) e após a ativação termoquímica (MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74). Os espectros Raman foram obtidos usando o laser de comprimento de onda de excitação de 633 nm 78
- Tabela 7 – Propriedades texturais das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ para o carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos magnéticos 87

Tabela 8 – Propriedades magnéticas da amostra MCN-74.....	89
Tabela 9 – Composição elementar CHN do carvão hidrotérmico obtido a partir do processo CHT da celulose (CH) e nanocompósito óxido de ferro@carvão hidrotérmico (NCFe) e das respectivas amostras ativadas termoquimicamente (ACH e ANCFe). As quantidades de óxido de ferro e Fe ³⁺ foram obtidas através do resíduo das análises termogravimétricas (TG) em ar sintético.....	93
Tabela 10 – Dados do refinamento Rietveld dos nanocompósitos NCFe e ANCFe obtidos a partir da celulose antes e após o processo de ativação termoquímica: (%) composição da fase e (<i>sig</i>) adequação do ajuste do refinamento.....	98
Tabela 11 – Propriedades texturais para as amostras ACH e ANCFe	105
Tabela 12 – Ilustração das etapas utilizadas na preparação de filmes finos dos materiais carbonáceos e nanocompósitos por meio da rota interfacial líquido-líquido (LLIR) para a preparação dos filmes	107
Tabela 13 – Dados do refinamento de Rietveld para os nanocompósitos carbonáceos NBF _e e ANBF _e antes e depois da ativação termoquímica: (%) composição da fase e (<i>sig</i>) adequação do ajuste do refinamento	112
Tabela 14 – Razão de intensidade das bandas D e G para espectros Raman normalizados dos materiais carbonáceos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Os espectros Raman foram obtidos usando o laser de comprimento de onda de excitação de 633 nm	114
Tabela 15 – Propriedades texturais dos materiais carbonáceos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar	120
Tabela 16 – Parâmetros obtidos a partir das deconvolução com funções Lorentzianas do espectro EPR para a amostra NBF _e	123
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos extraídos da aplicação dos modelos pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão de intrapartícula nos dados experimentais pelo nanocompósito MCN-74	130

Tabela 18 – Parâmetros de ajuste dos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a isoterma de adsorção do AM pelo MCN-74 (o tempo de equilíbrio foi de 120 min)	132
Tabela 19 – Capacitâncias específicas volumétricas (C_v) de todas os filmes finos medidos em diferentes densidades de corrente 10, 50, 100, 150, 200 e 300 mA·g ⁻¹ em eletrólito aquoso de Na ₂ SO ₄ 1,0 mol·L ⁻¹	139

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Referencial teórico	22
<i>1.1.1</i>	<i>Carbonização hidrotérmica na preparação de materiais carbonáceos</i>	<i>22</i>
<i>1.1.2</i>	<i>Carbonização hidrotérmica na preparação de nanocompósitos carbonáceos ..</i>	<i>32</i>
<i>1.1.3</i>	<i>Ativação termoquímica de materiais carbonáceos</i>	<i>34</i>
<i>1.1.4</i>	<i>(Nano)materiais carbonáceos como adsorvente multifuncionais</i>	<i>38</i>
<i>1.1.5</i>	<i>Filmes finos de materiais carbonáceos</i>	<i>41</i>
<i>1.1.6</i>	<i>Supercapacitores eletroquímicos</i>	<i>44</i>
2	OBJETIVOS	47
2.1	Objetivo geral	47
2.2	Objetivo específico	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1	Reagentes	48
3.2	Preparação dos materiais carbonáceos	48
<i>3.2.1</i>	<i>Nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir de glicose</i>	<i>48</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos magnético obtidos a partir da celulose e bagaço de cana-de-açúcar</i>	<i>50</i>
<i>3.3</i>	<i>Processo de ativação termoquímica dos materiais carbonáceos</i>	<i>52</i>
<i>3.3.1</i>	<i>Ativação termoquímica do carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir da glicose</i>	<i>52</i>
<i>3.3.2</i>	<i>Ativação termoquímica dos carvões hidrotérmicos e dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos obtidos a partir da celulose e do bagaço de cana-de-açúcar</i>	<i>53</i>
3.4	Preparação de filmes finos a partir dos materiais carbonáceos obtidos utilizando bagaço de cana-de-açúcar	55
3.5	Estudo do potencial de adsorvente multifuncional dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos obtidos a partir da glicose	57
3.6	Estudos eletroquímicos dos filmes finos produzidos com os materiais carbonáceos gerado4.4s a partir de bagaço de cana-de-açúcar	61
3.7	Técnicas de caracterização físico-químicas	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66

4.1	Nanocompósitos carbonáceos magnéticos obtidos a partir da glicose	67
4.2	Carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir de celulose	92
4.3	Carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar	106
4.4	Aplicação dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos obtidos a partir da glicose como adsorvente multifuncional	122
4.5	Aplicação dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos obtidos a partir da glicose como adsorvente multifuncional	126
4.6	Filmes finos dos materiais carbonáceos obtidos a partir de bagaço de cana- de-açúcar e avaliação do desempenho eletroquímico	134
5	CONCLUSÃO	143
	REFERÊNCIAS	145
	APÊNDECE A – CRUVAS TG OBTIDAS SOB FLUXO DE AR SINTÉTICO PARA OS MATERIAS CARBONÁCEOS OBTIDOS A PARTIR DA GLICOSE	155
	APÊNDICE B – CURVAS TG OBTIDAS SOB FLUXO DE AR SINTÉTICO PARA OS NANOCOMOPOSITOS OBTIDOS A PARTIR DA CELULOSE	156
	APÊNDICE C – CURVAS TG OBTIDAS SOB FLUXO DE AR SINTÉTICO PARA O BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E OS MATERIAIS CARBONÁCEOS OBTIDOS A PARTIR DESTA MATÉRIA-PRIMA	157
	APÊNDICE D – CURVAS DE ESTABILIZAÇÃO DE 1 A 200 CICLOS: TAXA DE VARREDURA DE 50 mV·s⁻¹ EM 1 mol·L⁻¹ DE ELETRÓLITO AQUOSO DE Na₂SO₄ COM FAIXA DE POTENCIAL DE 0 A 0,8 V	158
	APÊNDICE E – ANÁLISE DE CARGA-DESCARGA DAS MESMAS AMOSTRAS DO SISTEMA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE	159

1 INTRODUÇÃO

Na literatura, o tratamento hidrotérmico de biomassa e/ou biomoléculas é nomeado de carbonização hidrotérmica (CHT) (TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M., 2010). Em geral, a CHT produz materiais carbonáceos e nanocompósitos carbonáceos com teores de carbono da ordem de 60-70%, grupos funcionais de superfícies e baixa área superficial específica (TITIRICI, M. M. *et al.*, 2012). Estes materiais carbonáceos têm como vantagens a incorporação de diferentes grupos funcionais e a possibilidade de funcionalização após o processo CHT. Gerar nanocompósitos do tipo nanopartículas inorgânicas/carvão via CHT tira-se proveito de uma metodologia de preparação em única etapa, onde é possível obter nanopartículas encapsuladas na matriz carbonácea conferindo a estas revestimento protetor, por exemplo, evitando oxidação.

Inicialmente, na tentativa de entender a formação de nanocompósitos contendo nanopartículas (magnéticas) de óxido de ferro encapsuladas na fase carbonácea, utilizou-se como molécula modelo glicose para os tratamentos hidrotérmicos na presença de nitrato de ferro (III) (VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020). Adicionalmente, para promover o aumento da área superficial específica e porosidade e, ainda, a transformação da fase óxido de ferro em fases magnéticas quando necessário, realizou-se a ativação termoquímica (AT) com hidróxido de potássio (KOH). Avaliações do efeito da temperatura e da massa do agente de ativação foram realizadas visando encontrar a melhor condição de preparação do material para explorar seu potencial como adsorvente multifuncional. Por fim, esse Trabalho contribuiu para um estudo comparativo dos parâmetros de ativação termoquímica que influenciaram na transformação das principais características do material do ponto de vista estrutural, textural e adsorptiva ao passo que houve a formação e preservação de fase magnética. Tal fato permitiu a adsorção do corante azul de metileno seguida de separação magnética ao final dos experimentos.

Valendo-se dos entendimentos alcançados nos trabalhos supracitados, prosseguiu-se na proposta de realizar carbonização hidrotérmica da celulose e bagaço de cana-de-açúcar com e sem a presença do sal férrico. Adicionalmente, também foram realizadas ativações termoquímicas com estes materiais. As caracterizações físico-químicas foram realizadas, no entanto, apenas materiais carbonáceos preparados com o bagaço de cana-de-açúcar foram avaliados como possíveis constituintes de eletrodo para supercapacitor quanto ao armazenamento de energia (capacitância específica). Para tal, os materiais resultantes em pó foram submetidos ao processamento em filmes finos pela rota interfacial líquido-líquido

(*liquid/liquid interfacial route* - LLIR) (ZARBIN, A. J. G., 2021). Nesta etapa destacam-se como contribuições: processamento de materiais carbonáceos (ativados e não ativados/ com e sem nanopartículas de óxido de ferro) em filmes finos, uma vez que esse tipo de material é comumente explorado em estudos eletroquímicos envolvendo eletrodos tipo pasta de carbono; estudo pioneiro utilizando a LLIR no processamento de filme finos de materiais carbonáceos preparados via CHT e ativação termoquímica (carvão hidrotérmico e carvão ativado).

1.1 Referencial teórico

1.1.1 Carbonização hidrotérmica na preparação de materiais carbonáceos

Cada vez mais é crescente a preocupação com a destinação dos subprodutos provenientes da (agro)indústria e dos domicílios. Cabe a comunidade científica o desafio de propor novas soluções sustentáveis. Dentro deste contexto, podemos observar um crescente interesse no tema aproveitamento/reuso de subprodutos, especialmente aqueles contendo resíduos de biomassa para a preparação de materiais carbonáceos funcionais avançados para aplicações tais como: adsorventes para poluentes ambientais, condicionadores de solo, catalisadores, componentes para (bio)sensores e para baterias e (super)capacitores, etc (FANG, J. *et al.*, 2018; MANISCALCO, M. P.; VOLPE, M.; MESSINEO, A., 2020).

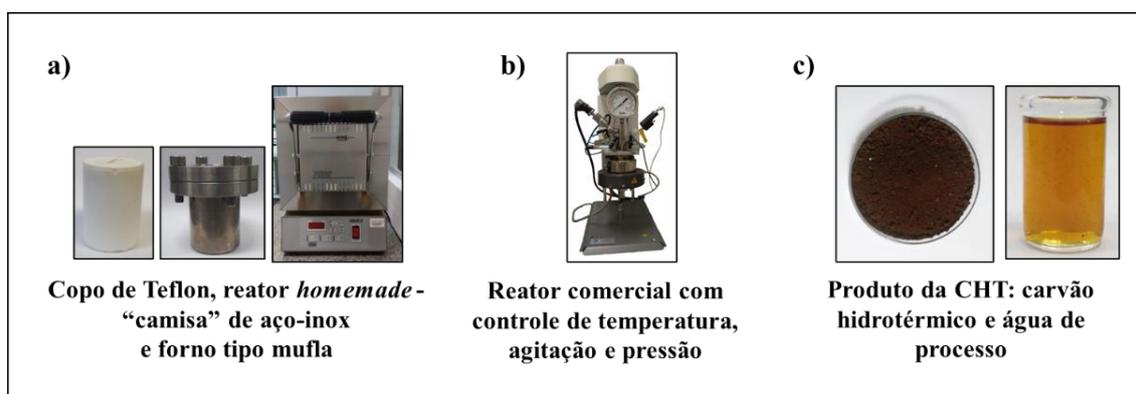
O método da carbonização hidrotérmica (CHT) apresenta-se como via química promissora para preparação de materiais carbonáceos, constituídos principalmente, pelos elementos C, H e O com grupos funcionais em sua superfície. O método é versátil, ambientalmente adequado, além dos equipamentos serem acessíveis, possibilitando o escalonamento industrial, o que aumenta a perspectiva de converter os resíduos de biomassa em materiais carbonáceos funcionais avançados (KAMBO, H. S.; DUTTA, A., 2015; WU, L. *et al.*, 2021). Fontes de carbono das mais variadas podem ser usadas para produzir material carbonáceo que vão desde o uso de moléculas isoladas tais como glicose, sacarose e biopolímeros (celulose e quitosana) a resíduos de biomassa (casca de arroz, sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de caju, casca de frutas em geral, etc.) (PAULA, A. J. *et al.*, 2022).

A CHT é definida como um processo que ocorre em meio aquoso, em temperaturas moderadas (130 – 280 °C) e reator fechado, conseqüentemente, pressão autogerada dependente da temperatura e volume de preenchimento do reator. A pressão autogerada é resultante da pressão de vapor de saturação da água (água subcrítica) correspondente à temperatura de reação,

tendo uma variação entre 2 até 6 MPa (FANG, J. *et al.*, 2018; KAMBO, H. S.; DUTTA, A., 2015).

Em laboratório, a CHT pode ser realizada utilizando diferentes tipos de reatores, seja *homemade*, constituídos por copo de teflon e “camisa” de aço-inox ou reatores comerciais com agitação mecânica e controles de temperatura e pressão, conforme mostrado na Figuras 1a e 1b. Ao final da CHT são obtidos dois produtos: um sólido, chamado em inglês de *hydrochar* e outro líquido chamado em inglês de *water process*. Traduzindo estes nomes para o português, os produtos são carvão hidrotérmico e água de processo, respectivamente (Figura 1c). Vale comentar, que no produto líquido é possível encontrar nanopartículas denominadas de pontos quânticos de carbono (*C-dots*) (FANG, J. *et al.*, 2018; He, M. *et al.*, 2018). O estudo proposto nesta Tese dedica-se apenas a preparação, caracterização e processamento da fase sólida.

Figura 1 - Reatores utilizados para a carbonização hidrotérmica (CHT): a) Copo de Teflon, “camisa” de aço-inox (autoclave) e forno tipo mufla; b) reator comercial com controle de temperatura, agitação e pressão; c) produtos da carbonização hidrotérmica.



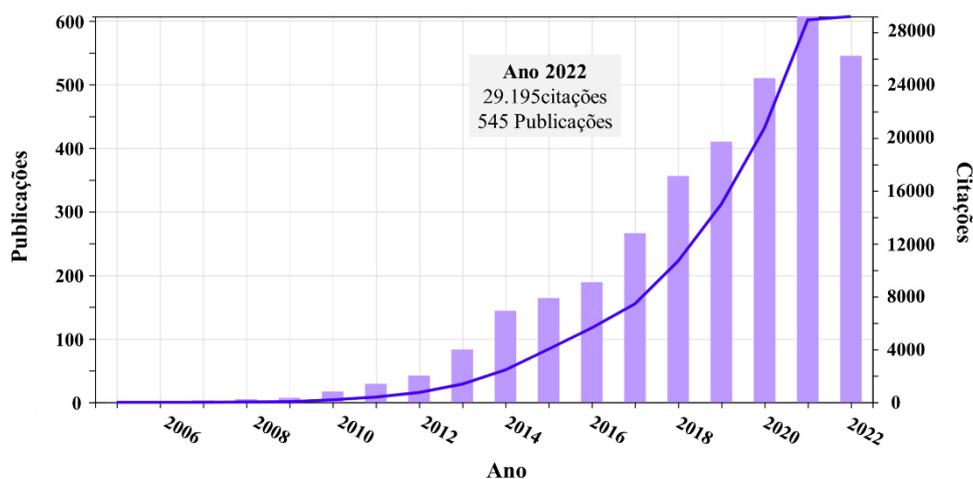
Fonte: Elaborado pelo autor.

Proposta por Bergius em 1913, a partir de experimentos de decomposição da celulose por meio de aquecimento e alta pressão, a metodologia de carbonização hidrotérmica para a obtenção de materiais carbonáceos foi retomada somente em meados dos anos 2000 com a preparação de partículas esféricas uniformes de carbono (TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M., 2010). Na década seguinte, os estudos envolveram o uso de diferentes precursores de carbono, ou seja, o uso de diferentes biomassas, avaliação de parâmetros reacionais tais como, temperaturas, tempo de reação e adição ou não de sais, ácidos e bases (destinados a catalisar as reações) na obtenção de diferentes carvões hidrotérmicos. Ainda, tiveram estudos para a

modificações pós síntese, como ativação termoquímica visando alterações de propriedades texturais do produto, ou então, a obtenção (nano)compósitos contendo oxi-hidróxidos metálicos, sulfetos ou metais na matriz carbonácea (TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A., 2006; WU, L. *et al.*, 2021; YU, G. *et al.*, 2010; ZHANG, H. *et al.*, 2017).

A Figura 2 apresenta dois levantamentos da produção científica entre os anos 2000-2022 usando a base de dados *Web of Science* com as palavras-chave “carbonização hidrotérmica (*hydrothermal carbonization*) e biomassa (*biomass*)” utilizando todos os campos de pesquisa, ou seja, sem restrições. Nota-se claramente nestes últimos anos aumento significativos no número de publicações. Além disto é notório o crescente número de citações com o passar dos anos. Somente em 2022 foram verificadas 545 publicações com mais de 29.195 citações. Isto demonstra a relevância dos temas para a comunidade científica.

Figura 2 - Indicadores da produção científica utilizando as palavras-chave: carbonização hidrotérmica e biomassa na base de dados *Web of Science* utilizando todos os campos de pesquisa em 26 de maio de 2023.



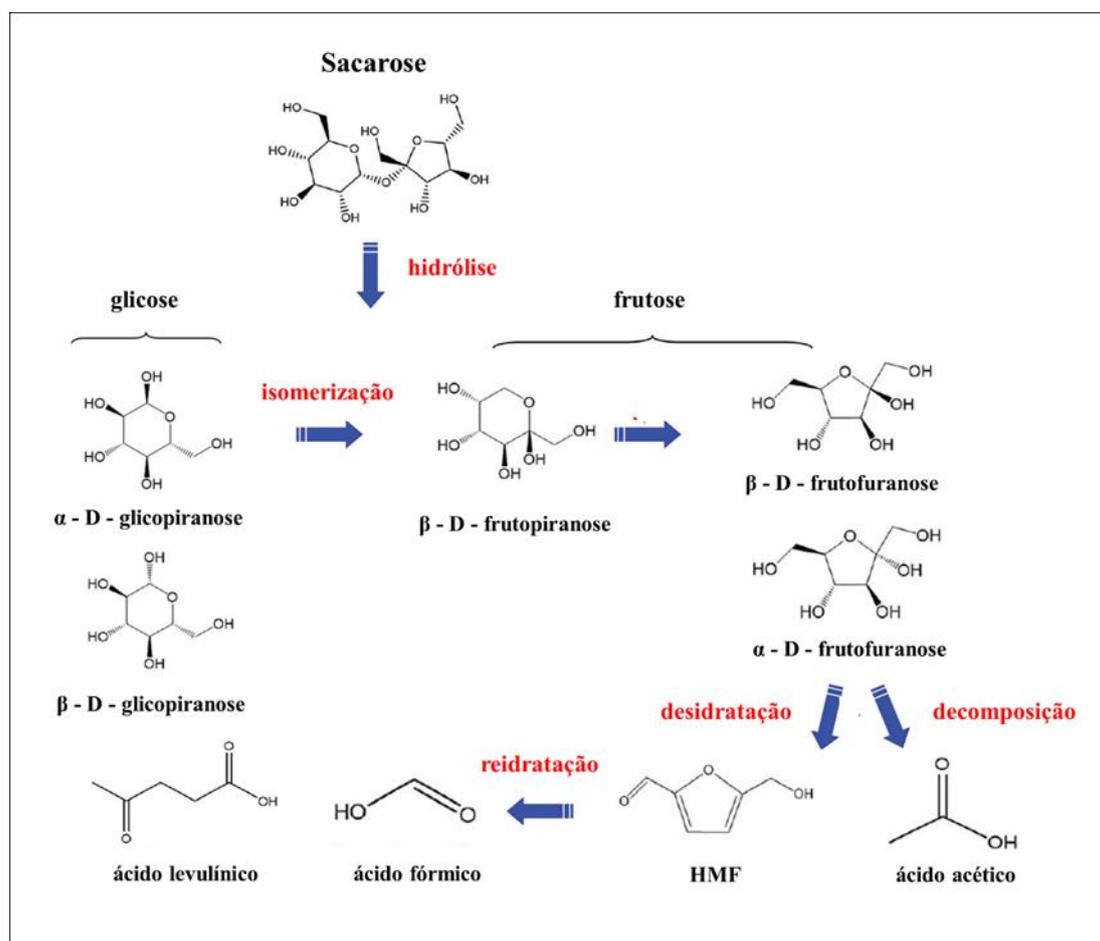
Fonte: <https://www-webofscience.ez11.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/citation-report/4121e9ca-07e0-491e-8b71-5a708350239d-8d3b0bbc>.

A possibilidade do uso de precursores provenientes de fontes renováveis valida a CHT como um método de grande interesse na obtenção de materiais carbonáceos avançados e multifuncionais em prol de aplicações em diversas áreas tecnológicas de forma sustentável. No sentido de melhorar o entendimento do mecanismo de formação do carvão hidrotérmico, a literatura tem utilizado moléculas precursoras mais simples como, por exemplo, glicose e sacarose (KHAN, T. A. *et al.*, 2019). Tendo em vista que geralmente os açúcares são as unidades mais simples da composição da biomassa, justifica-se o uso destas substâncias como modelo. Uma das principais razões para o uso de fontes de carbono “modelo” é o fato das etapas reacionais envolvidas no processo de carbonização hidrotérmica serem muito complexas e dependerem da heterogeneidade da composição do precursor como, por exemplo, o processo CHT envolvendo biomassa ligninocelulósica (formada por biopolímeros: celulose, hemicelulose e lignina) (JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P., 2016; KHAN, T. A. *et al.*, 2019; WANG, Y. *et al.*, 2020).

Os estudos publicados fomentam cada vez mais o entendimento das transformações químicas que ocorrem durante o processo de CHT (JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M.P., 2016; KHAN, T. A. *et al.*, 2019; WANG, Y. *et al.*, 2020). Muitas reações podem ocorrer durante o processo de CHT e dependem dos efeitos dos parâmetros reacionais, incluindo a temperatura, pressão, tempo, pH, taxa de aquecimento e concentração da fonte de carbono. A literatura propõe que reações de hidrólise, desidratação, isomerização, condensação, polimerização, aromatização, substituições e/ou cicloadições ocorram de forma isolada e/ou simultânea na transformação de biomoléculas (carboidratos em geral) e biomassa em carvão hidrotérmico (FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M. 2011; KHAN, T. A. *et al.*, 2019; QI, Y. *et al.*, 2016).

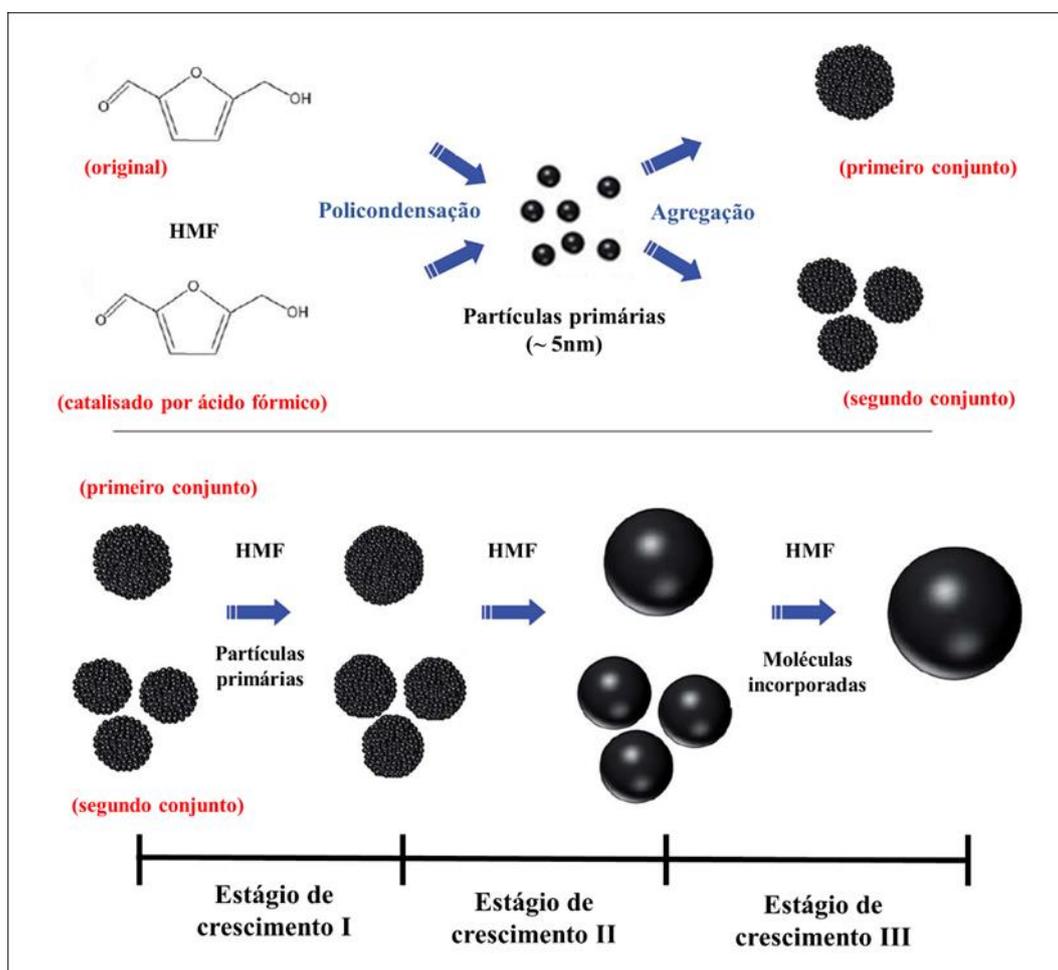
Qi, Y. *et al.* (2016) propuseram a formação e crescimento do carvão hidrotérmico a partir de sacarose em duas fases distintas, devido a importantes diferenças no rendimento da reação, e o crescimento dividido em três estágios devido a variedades de unidades de crescimento. Os autores usam o termo variedades de unidades de crescimento para as distinções fundamentais entre os três estágios de crescimento, embora os mesmos não consigam definir os limites exatos para cada estágio. A Figura 3, mostra um esquema representativo do mecanismo de reação e Figura 4 mostra uma representação do crescimento das esferas carbonáceas (carvão hidrotérmico) obtido através da CHT baseado na molécula da sacarose.

Figura 3 – Reações sugeridas para a formação do carvão hidrotérmico obtido através da carbonização hidrotérmica de sacarose.



Fonte: Adaptado de QI, Y. *et al.*, 2016.

Figura 4 – Representação do crescimento de formação de esferas carbonáceas (carvão hidrotérmico) obtido através da carbonização hidrotérmica de sacarose.



Fonte: Adaptado de QI, Y. *et al.*, 2016.

Na primeira etapa de CHT, a sacarose é hidrolisada em frutose e glicose, catalisada por íons H_3O^+ gerados pela autoionização da água. Em seguida, reações ocorrem simultaneamente, a frutofuranose sofre desidratação produzindo hidroximetilfurfural (HMF) e glicopiranosose sofre reação de isomerização formando frutopiranosose que por sua vez sofre outra reação de isomerização formando frutofuranose. Esse último conjunto de frutofuranose, também sofre reação de desidratação e forma mais HMF no meio.

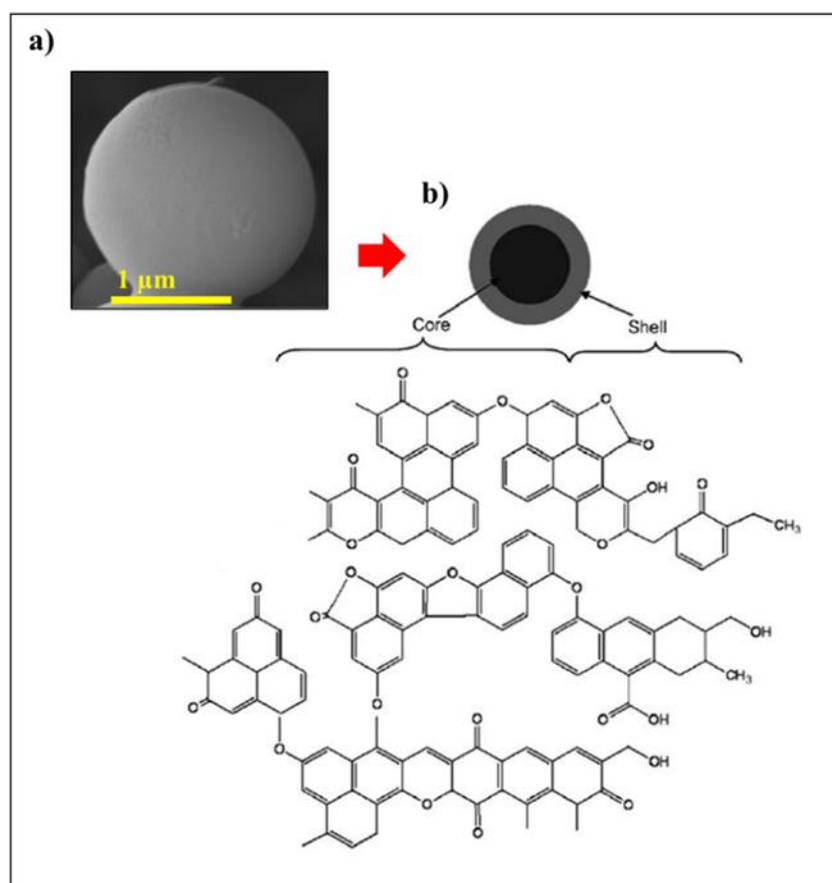
Dando continuidade ao processo hidrotérmico, reações de polimerização e condensação ocorrem com o produto da reação de desidratação da molécula de HMF e resultam em cadeias furânicas. Neste estágio, os primeiros núcleos para a formação do material carbonáceo são formados. Quanto maior o tempo de reação, maior a desidratação destas cadeias, que aumentam em tamanho e em volume, perdendo grupos oxigenados e, por

consequência, causando a formação de núcleos aromáticos hidrofóbicos (concentrando carbono). Estes núcleos são a base para a formação de partículas primárias (~ 5 nm), que tendem à agregar devido a redução da energia livre de superfície, por meio de reações entre os grupos funcionais superficiais. As partículas e agregados formados coexistem com HMF e com ácidos orgânicos (ácidos levulínico, fórmico, acético) gerados pela reidratação do HMF e pela decomposição da frutofuranose. O meio reacional ácido catalisa a desidratação da frutofuranose, o que mantém a concentração de HMF no meio e mantém “continua” a formação de novas partículas primárias.

Desta forma, ao fim do primeiro estágio da formação de material carbonáceo por HTC de sacarose, tem-se um primeiro conjunto de agregados maiores e um segundo conjunto de agregados menores, provenientes das partículas primárias maiores em diferentes tempos de reação (Figura 4). O segundo estágio de crescimento dos agregados, ocorre após a saturação de partículas primárias, de modo que o aumento do diâmetro dos agregados acontece apenas devido à reação destes com as moléculas de HMF. No terceiro e último estágio, concomitantemente às reações supracitadas, ocorrem reações da superfície dos agregados com os ácidos orgânicos presentes no meio reacional, o que conduz à formação do carbono hidrotérmico como uma morfologia esférica, dotada de núcleo hidrofóbico e uma camada hidrofílica, formada pelos grupos funcionais oxigenados.

Esta característica de núcleo hidrofóbico e camada externa hidrofílica também foi sugerido nos estudos de Sevilla e Fuertes (2009) para partículas de carvão hidrotérmico obtidos a partir de glicose, sacarose, amido e celulose (SEVILLA, M.; FUERTES, A. B., 2009). A Figura 5 mostra uma proposta geral da representação esquemática da matriz carbonácea obtida por diferentes fontes de carbono.

Figura 5 – a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de microesfera de carbono obtida pela carbonização hidrotérmica da glicose; b) representação bidimensional das esferas carbonáceas com núcleo hidrofóbico e uma camada hidrofílica obtidas pela carbonização hidrotérmica.

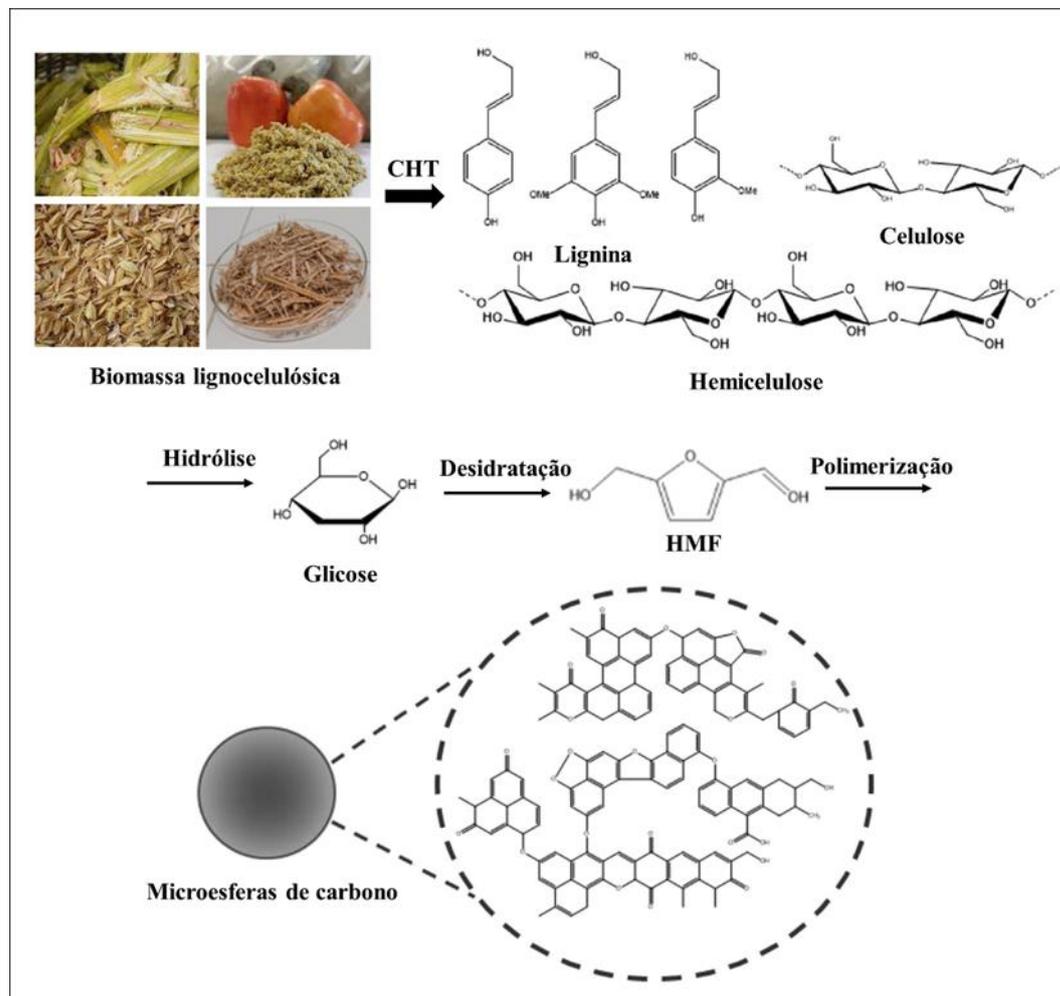


Fonte: Adaptado de SEVILLA, M; FUERTES, A. B., 2009.

A figura 6 mostra resumidamente as possibilidades de reações de formação do carvão hidrotérmico a partir de biomassa lignocelulósica e representação das moléculas componentes celulose, hemicelulose e lignina proposta por KHAN, T. A. *et al.* (2019), no qual assemelha-se com as propostas de Qi, Y. *et al.* (2016) e Sevilla e Fuertes (2009). As microesferas do ponto de vista químico possuem um núcleo altamente hidrofóbico (formado por grupos funcionais aromáticos) e uma superfície hidrofílica (constituída por grupos funcionais oxigenado). Tais grupos oxigenados são formados por hidroxila, carbonila e carboxila. Baseado em resultados de caracterização por diferentes técnicas espectroscópicas (espectroscopia FTIR, Raman e XPS) foi proposto um modelo tridimensional para as microesferas de carbono, na qual reflete as diferenças químicas existentes entre o núcleo e

superfície (Figura 5b). Ao utilizarmos biomassa que podem vir a ser constituídas por uma variedade de elementos químicos como, por exemplo, N, K, S, P, Na, Ca, Mg, etc, estes também podem fazer parte da matriz carbonácea final a depender das condições reacionais (GONZÁLEZ-GARCÍA, P., 2018). A possibilidade da incorporação de tais elementos químicos não foi abordada nessa Tese, no entanto, há referências que descrevem o estudo de material carbonáceo dopado com o elemento N, por exemplo, no sentido de melhorar a condutividade eletrônica e molhabilidade da superfície (material mais hidrofílico). O estudo de Sanchez, A. S. *et al* (2017) sugerem que o processo de HTC de taninos extraídos de pinho na presença de amônia leva a formação de carvão hidrotérmico dopados com N. Tal procedimento conferiu ao material maiores concentrações de grupos funcionais com os elementos N e O na superfície do carvão. Essa característica refletiu diretamente no desempenho eletroquímico do material: alta densidade de energia de até $1500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, baixa resistência e uma resposta de frequência extremamente rápida, sendo recomendado como um material adequado para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia (Sanchez, A. S. *et al.*, 2017).

Figura 6 - Resumo simplificado do mecanismo de formação das (micro)esferas de carbono (carvão hidrotérmico) por carbonização hidrotérmica de biomassa lignocelulósica (CHT).



Fonte: Adaptado de AHMED, M. J. K. *et al.*, 2015; Khan, T. A. *et al.*, 2019.

1.1.2 Carbonização hidrotérmica na preparação de nanocompósitos carbonáceos

Propostas de novos materiais que envolvem aplicações tecnológicas e/ou inovações incrementais ou disruptivas são as que estão em ascensão, sobretudo, aqueles materiais que podem ser aplicados ao desenvolvimento de sensores e dispositivos. Neste segmento, a chave está no controle de tamanho das partículas, grupos funcionais, textura, carga superficial, morfologia, composição e possibilidade de processamento nos quais são orientados pelos parâmetros reacionais. Precursores, tempos das reações, pH do meio e temperatura são relatados na literatura como fundamentais para isto (KHAN, T. A. *et al.*, 2019; WU, L. *et al.*, 2021).

Todos esses fatores citados podem vir a ser agregados no preparo de amostras estratégicas de características desejadas em um (nano)compósito. Nesta Tese, entende-se “nanocompósitos” como sendo um material compósito em que uma das fases componentes possua escala nanométrica. O efeito sinérgico resultante pode ter contribuição dos efeitos de tamanho como, por exemplo, a área superficial disponível para interações.

Várias metodologias de preparo podem ser utilizadas na obtenção de materiais carbonáceos e (nano)compósitos envolvendo uma fase inorgânica e a fase carbonácea tais como pirólise e tratamento hidrotérmico (KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A., 2015; WU, L. *et al.*, 2021). As principais vantagens das metodologias citadas são a possibilidade de utilizar quaisquer recursos carbonáceos (incluindo resíduos de biomassa) como fonte de carbono e combinação com outras metodologias, por exemplo coprecipitação e impregnação.

A literatura descreve a preparação de vários nanocompósitos carbonáceos como, por exemplo, o nanocompósito carbonáceo magnético (NCM) (ZHU, M.; DIAO, G., 2011), onde nanopartículas magnéticas de ferritas (MFe_2O_4 , **M**, denota um metal divalente, como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) estão decorando ou encapsuladas na matriz carbonácea. Nesse sentido, alguns autores descrevem a obtenção dos NCMs combinando diferentes métodos de preparação. Cho, D. *et al.* (2016) e colaboradores desenvolveram NCM como um novo adsorvente via pirólise de açúcar (sacarose) e nanopartículas comerciais de Fe_3O_4 . As nanopartículas de Fe_3O_4 foram embebidas em solução de sacarose por 30 min. Em seguida, sob agitação e aquecimento (80-85 °C por 120 min), a água foi evaporada e após secagem (estufa a 50 °C por 24 h), o material foi submetido ao procedimento de pirólise a 500 °C sob fluxo de N_2 . O produto sólido ($Fe_3O_4@C$) foi lavado com água destilada deionizada e seco em estufa (CHO, D. *et al.*, 2016).

No estudo de Zhan, H. *et al.* (2017) foi sugerido a preparação do NCM, chamado pelos autores de microsferas de carbono porosas magnéticas, para remoção de corante azul de

metileno em meio aquoso. O procedimento consiste na combinação de três etapas. Na primeira etapa, as nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são preparadas pelo tratamento hidrotérmico dos reagentes FeCl_3 e Na_2SO_4 a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 9 h; segunda etapa prosseguiu-se com a CHT $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h da glicose (fonte precursora de carbono), ZnCl_2 (agente de ativação) e nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparadas na primeira etapa. O sólido resultante foi lavado com água destilada e seco; terceira etapa trata-se do tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min sob fluxo de gás N_2 (ZHANG, H. *et al.*, 2017).

Wang, Y. *et al.* (2017) combinaram nanopartículas magnéticas de MnFe_2O_4 e óxido de grafeno (GO) para preparar um nanocompósito do tipo $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ via coprecipitação e tratamento hidrotérmico. Inicialmente GO foi disperso em água deionizada e sonificado por 1 h. Em sequência, os sais $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (precursores da fase MnFe_2O_4) foram adicionados à suspensão de GO. A nova dispersão foi agitada por 30 min e a mesma foi adicionada solução aquosa de NaOH ($\sim\text{pH } 11$). Após 10 min de agitação, o líquido foi submetido ao tratamento hidrotérmico a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h sob sem agitação. O sólido formado foi lavado com água deionizada e etanol e secos a $60\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo (WANG, Y. *et al.*, 2017).

Ao final das caracterizações dos estudos supracitados concluíram que nanopartículas magnéticas estão encapsuladas pela matriz carbonácea ou decorando-a. Assim, é possível observar a combinação dos métodos para obtenção dos NCM. Além disso, a parte carbonácea dos NCMs também pode ser proveniente de resíduos de biomassa *in natura* que na presença de sais precursores geram a fase inorgânica, seguido ou não de tratamento térmico, produzindo nanopartículas magnéticas impregnadas e/ou encapsuladas na matriz carbonácea. Todo o processo de formação da matriz carbonácea e formação da fase inorgânica de interesse pode ocorrer *in situ* via reação de carbonização hidrotérmica (CHT).

Rattanachueskul, N. *et al.* (2017) apresentaram NCM derivado de resíduos de biomassa (bagaço de cana-de-açúcar) por CHT a $230\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, seguido de tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por apenas 1 h ao ar para adsorção e remoção magnética de tetraciclina do meio. O bagaço de cana, solução de Fe^{2+} e Fe^{3+} ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, e $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente) e solução de NaOH foram agitadas a 200 rpm à temperatura ambiente por 30 min. Posteriormente, a mistura resultante foi submetida a CHT a $230\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h resultando no material NCM. Na sequência, o tratamento térmico ocorreu em forno mufla com temperaturas variando entre $300 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h ao ar. O estudo conclui que as nanopartículas de Fe_3O_4 estão encapsuladas na matriz de carbono e está atua como protetor para as partículas magnéticas impedindo-as de oxidação ou dissolução a depender do meio ao qual o nanocompósito é submetido (RATTANACHUESKUL, N. *et al.*, 2017). Por sua vez, Rong, X. *et al.* (2019)

também produziram NCM por meio da carbonização hidrotérmica de resíduo da casca da banana na presença de um sal de ferro, seguido de tratamento térmico que demonstrou alta atividade catalítica na degradação (bisfenol A – BPA). A preparação consistiu no processo hidrotérmico de etapa única a 180 °C por 6 h onde a fonte de carbono e sal de ferro foram misturados em meio aquoso. Após o processo de CHT, o produto foi tratado termicamente a 600 °C por 2h em atmosfera de N₂ gerando ao final o nanocompósito magnético γ -Fe₂O₃@BC, no qual o estudo sugere que nanopartículas da fase γ -Fe₂O₃ são nanopartículas e estão encapsuladas (RONG, X. *et al.*, 2019).

Mesmo com processo de produção ambientalmente adequado e grande potencial em suas aplicações, os (nano)materiais carbonáceos magnéticos ou não magnéticos obtidos por CHT apresentam limitações quantos às suas propriedades texturais, ou seja, baixa porosidade intrínseca e baixa área superficial específica ($< 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (GONG, Y. *et al.*, 2014; LI, M.; LI, W.; LIU, S., 2011; VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020). Tais características podem contribuir para resultados de menor relevância. Assim, a literatura buscou resolver tais limitações realizando procedimentos de “pós-síntese” conforme será discutido na próxima seção.

1.1.3 Ativação termoquímica de materiais carbonáceos

Materiais carbonáceos, incluindo os NCMs, provenientes da carbonização hidrotérmica têm como características texturais baixo valor de área superficial específica ($< 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) sendo classificados como materiais com quase nenhuma porosidade intrínseca (FALCO, C. *et al.*, 2013; GONG, Y. *et al.*, 2014; LI, M.; LI, W.; LIU, S., 2011; VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020). Tal característica traz dificuldades em utilizá-los em aplicações que requerem elevada área de contato. Uma alternativa para contornar esse problema é submeter o material carbonáceos em geral a processos de modificação, sem grandes perdas das suas propriedades originais como, por exemplo, ativações químicas, físicas mediadas por aquecimento (FANG, J. *et al.*, 2018). As metodologias podem incluir ativação física e/ou química combinados com a metodologia de preparação dos materiais carbonáceos via pirólise e CHT, por exemplo (JOSEPH, S. *et al.*, 2021).

A ativação física é possível realizar com gás CO₂ e/ou vapor de água em temperaturas acima de 800 °C (FANG, J. *et al.*, 2018). Dependendo das condições experimentais durante a ativação de alta temperatura, os microporos inicialmente formados com

ativação de CO₂ pode romper para formar poros maiores caindo na faixa de tamanho de mesoporos com maior tempo de reação (JOSEPH, S. *et al.*, 2021).

Khoshbouy, Y., Takahashi, F., Yoshikawa, K. (2019) apresentam dados de ativação física com gás CO₂ do material carbonáceo preparado via CHT. A fonte de carbono utilizada foi lodo de esgoto. Na melhor condição de ativação física a 900 °C por 60 min amostra apresentou 262 m²·g⁻¹. O resultado apontou um valor de área superficial maior do que o valor de área superficial do carvão hidrotérmico antes da ativação (4 m²·g⁻¹) sugerindo que ativação física pode ser eficaz para o aumento da área superficial (KHOSHBOUY, Y.; TAKAHASHI, F.; YOSHIKAWA, K., 2019). A mesma ativação por CO₂ a 900 °C por 3 h levou o aumento da área superficial de carvões hidrotérmicos obtidos por diferentes fontes de resíduos têxteis. Nos carvões hidrotérmicos obtidos a partir dos resíduos têxteis de algodão e resíduos composto por algodão e poliéster foram obtidas áreas superficiais de 501 e 788 m²·g⁻¹, respectivamente (DUMAN, G., 2021).

Materiais carbonáceos produzidos pelo processo CHT também têm sido submetidos a ativação química associada a aquecimento (ativação termoquímica) utilizando hidróxido de potássio (KOH) (DUMAN, G. 2021; KHOSHBOUY, Y.; TAKAHASHI, F.; YOSHIKAWA, K., 2019; VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020), cloreto de zinco (ZnCl₂) (ZHANG, H. *et al.*, 2017; ZHU, X.; LIU, Y.; LUO, G. *et al.*, 2014), tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) (FUERTES, A. B. *et al.*, 2018; SEVILLA, M. *et al.*, 2019), oxalato de potássio (K₂C₂O₄) (SEVILLA, M.; AL-JUMIALY, A. S. M.; *et al.*, 2018), bicarbonato de potássio (KHCO₃) (SEVILLA, M.; FERRERO, N.; FUERTES, A. B., 2017; SEVILLA, M; FUERTES, A. B., 2016) entre outros.

Além da ativação física, Khoshbouy, Takahashi, Yoshikawa (2019) incluíram em seus estudos a ativação com KOH do mesmo material carbonáceo produzido a partir lodo de esgoto. A preparação consistiu na mistura de KOH com as amostras obtidas, seguido do tratamento térmico em 700 °C por 60 min sob fluxo de gás N₂. Ao final da ativação, o material carbonáceo aprestou área superficial de 1614 m²·g⁻¹. Neste estudo, os autores concluíram que a ativação química foi mais efetiva que a ativação física para o desenvolvimento de porosidade de matérias carbonáceos (KHOSHBOUY, R.; TAKAHASHI, F.; YOSHIKAWA, K., 2019). Duman, G., (2021) descreveram ativação química com KOH de carvões hidrotérmicos obtidos por diferentes fontes de resíduos têxteis: resíduos têxteis de algodão e resíduos composto por algodão e poliéster. Cada carvão hidrotérmico foi impregnado com KOH e aquecido à 700 °C sob fluxo de N₂ por 60 min. Após lavagem com HCl e H₂O as amostras apresentaram os valores de área superficial de 622 e 629 m²·g⁻¹, respectivamente (DUMAN, G., 2021).

Zhang, H. *et al.* (2017) utilizaram ZnCl_2 para gerar porosidade nos NCM preparados via CHT. O agente de ativação ZnCl_2 foi incorporado na preparação do nanocompósito (produzido a partir de glicose e nanopartículas de Fe_3O_4), seguido de tratamento térmico ($700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min sob fluxo de gás N_2) levando a formação de ZnO , que por sua vez é completamente removido do material carbonáceo por lavagem com solução ácida. Tal processo de remoção tem como consequência a formação de poros que implica no aumento da área superficial, com o valor máximo de área superficial obtida de $480\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (ZHANG, H. *et al.*, 2017).

Independente do agente de ativação utilizado o objetivo é obter carbonos porosos que combinem uma distribuição de tamanho de poro apropriada com grandes áreas de superfície específicas. Nesta Tese foi escolhido KOH como agente de ativação no intuito de minimizar as restrições ao compararmos como outros trabalhos descritos na literatura envolvendo materiais carbonáceos obtidos via CHT. A Tabela 1 exemplifica áreas superficiais específicas de nanocompósitos magnéticos após processos de ativação química. As reações envolvidas no processo serão discutidas na seção 4.1.

Tabela 1 - Comparação entre a área superficial específica (S_{BET}) e capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (q_e) do corante azul de metileno (AM) de vários nanocompósitos carbonáceos magnéticos de carbono (MCNs).

Precursor de carbono / Amostra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	Referência
Serragem de Eucalyptus / MAC	645	228,22	(CHEN, CONGJIN <i>et al.</i> , 2019)
Bagaço de cana-de- açúcar/ MBBAC	109	36,14	(JIANG, WENYAN <i>et al.</i> , 2019)
Sargassum oligocystum / ACSO/ Fe_3O_4	126	60,60	(FOROUTAN <i>et al.</i> , 2019)
Serragem de bamboo / MAHC	26	655,76	(QIAN <i>et al.</i> , 2018)
Glicose / MPCM	480	56,44	(ZHANG <i>et al.</i> , 2017)
Quitosana / CSAC	318	143,53	(MARRAKCHI <i>et al.</i> , 2017)
Resíduo de frutas/ Fe_2O_3/C	764	> 352,96	(CHEN, TAO <i>et al.</i> , 2017)
Dissacarídeo ($C_{12}H_{22}O_{11}$) / $Fe_3O_4@C$	27	52,6	(CHO <i>et al.</i> , 2016)
Carvão (comercial) / Fe_3O_4 - charcoal	387	97,49	(AHMED; AHMARUZZAMAN, 2015)
Espiga de milho / MCA	153	163,93	(MA, HUAN <i>et al.</i> , 2015)
Carvão ativado (comercial) / M3	543	6,32	(SHAH <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

1.1.4 (Nano)Materiais carbonáceos como adsorvente multifuncionais

A preparação e a utilização de novos materiais carbonáceos têm chamado atenção devido ao fato de utilizar fontes renováveis para produção mássica (MOHAMMADINEJAD, R. *et al.*, 2016). Assim, como ressaltado, o uso de fonte de carbono sustentável no processo de CHT associado à ativação química com aquecimento (ativação termoquímica) sugerem um material com propriedades adsorptivas que possibilitam seu uso em remediação ambiental. As propriedades texturais e composicionais, como elevado valor de área superficial específica, porosidade, funcionalidade (grupos funcionais em sua superfície), por exemplo, grupos oxigenados, confere tal propriedade.

A mesma potencialidade pode ser observada nos nanocompósitos carbonáceos magnéticos (NCM), pois também podem passar pelos processos de modificação textural comentado anteriormente. Os MCN são relatados como excelentes adsorventes. Por exemplo, na adsorção de moléculas consideradas contaminantes em certas concentrações: corantes, fármacos, defensivos agrícolas e íons metálicos (CAZETTA, A. L. *et al.*, 2016; CHEN, C. *et al.*, 2019; CHEN, M. *et al.*, 2016; RATTANACHUESKUL, N. *et al.*, 2017). O revestimento de carbono sobre o núcleo magnético no MCN, o confere proteção do contato físico com a solução sem afetar as propriedades magnéticas, o que o torna candidatos para tratamento de sistemas de efluentes ácidos ou alcalinos (FAN *et al.*, 2012).

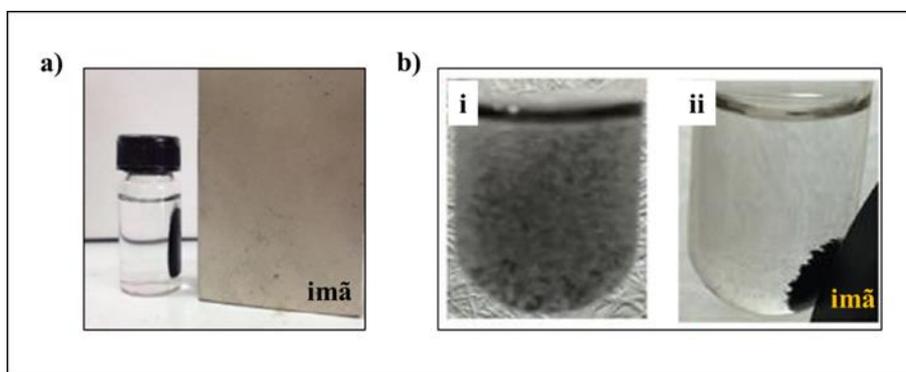
Chen, M. *et al.* (2016) prepararam um nanocompósito de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ via reação de CHT associada à coprecipitação. Tais nanopartículas de Fe_3O_4 foram formadas *in situ* (ao mesmo tempo que houve a formação do carvão hidrotérmico). A síntese utilizou glicose, FeCl_3 e acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) (para ajustar o valor de pH do meio reacional). A reação de CHT ocorreu a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h e o produto resultante ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) foi filtrado, lavado com água e seco a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Este estudo é considerado um modelo, pois utiliza como fonte de carbono moléculas de glicose. O NCM proposto demonstra alta capacidade de remoção de íons tóxicos Cr (VI) ($61,69\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e de rodamina B ($43,86\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Adicionalmente, o adsorvente pode ser facilmente separado do meio com auxílio de um ímã (CHEN, M. *et al.*, 2016).

Por sua vez, Cazetta, A. L. *et al.* (2016) propuseram um material carbonáceo magnético obtido a partir da casca do coco. A cascas de coco carbonizada foi reportada em Cazetta, A. L. *et al.* (2011). A fonte de carbono previamente carbonizada foi impregnada com solução de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e, em seguida, o sistema foi agitado por 2 h e depois seco em estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$. O material sólido resultante foi aquecido até $700\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantido por 1,5 h sob um fluxo de N_2 . Após arrefecimento o NCM foi lavado com solução

ácida e água. As amostras foram caracterizadas e suas propriedades de adsorção para o corante alimentar *sunset yellow* foram verificadas. Adicionalmente, foi constatado a remoção do material carbonáceo após a etapa de tratamento por meio da aproximação de um ímã. O material apresentou capacidade máxima de adsorção de $22,30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ que sugere excelente propriedade de remoção do corante (CAZETTA, A. L. *et al.*, 2011, 2016).

No estudo de Rattanachueskul, N. *et al.* (2017), apresentado anteriormente, NCM derivado de resíduos de biomassa (bagaço de cana-de-açúcar) com nanopartículas de Fe_3O_4 encapsuladas na matriz de carbono foi avaliado quanto à adsorção de tetraciclina e separação magnética. O NCM proposto exibe uma capacidade máxima de adsorção de $48,35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e boa propriedade de separação magnética (mostrando uma rápida e completa atração por um ímã externo) (RATTANACHUESKUL, N. *et al.*, 2017). A Figura 7 apresenta os NCM após testes de adsorção com completa separação do material em meio aquoso devido a presença do campo magnético externo (ímã).

Figura 7 - Imagens digitais: a) NCM atraído pelo campo magnético externo; b) soluções contendo NCM e o corante alimentar *sunset yellow* adsorvido antes (i) e após (ii) a aproximação de um ímã (barra magnética) da solução.



Fonte: Adaptado de CAZETTA, A. L. *et al.*, 2016; RATTANACHUESKUL, N. *et al.*, 2017.

O corante azul de metileno (AM) é um corante catiônico, solúvel em água, usado para tingir papel, nylon, poliéster, etc. O mesmo é considerado tóxico, pois vários efeitos nocivos, por inalação, podem dar origem a problemas respiratórios e por ingestão via oral, produz uma sensação de queimação, que pode levar a náuseas, vômitos, diarreia e gastrite. Além disso, devido à sua natureza mutagênica intrínseca e bioacumulação dos corantes em organismos vivos, resulta em doenças e distúrbios graves; tornando-o um potente poluente aquático (SHITTU, I. *et al.*, 2019; TAN, K. B. *et al.*, 2015). Portanto, é de extrema importância remover os corantes de água residual de forma eficaz para garantir a descarga segura do líquido tratado e desta forma mitigar tais efeitos negativos nos ecossistemas aquosos e a vida humana.

Muitos trabalhos relatam a adsorção do corante azul de metileno (AM), no entanto para esta Tese propomos avaliar as características necessárias dos NCMs ativados para adsorver o corante azul de metileno do ponto de vista de parâmetros reacionais. A escolha do corante AM foi feita no intuito de minimizar as restrições ao compararmos como outros trabalhos descritos na literatura envolvendo materiais carbonáceos magnéticos ou não magnéticos obtidos por CHT.

1.1.5 Filmes finos de materiais carbonáceos

O processamento de materiais sólidos em filmes finos é um assunto de alto impacto tecnológico devido ao interesse de desenvolver dispositivos que sejam compactos, flexíveis e transparentes. No tocante aos dispositivos flexíveis de armazenamento de energia de alta eficiência é interessante produzir filmes finos dos diferentes (nano)materiais candidatos. Geralmente, materiais carbonáceos e nanocompósitos são produzidos na forma de pó. Este fato torna-se uma limitação, uma vez que, os materiais devem ser processados para tornar a propriedade útil. Um exemplo é a adição de substâncias consideradas inativas (aglutinante e/ou aditivo condutor) para auxiliar na formação do filme ou pastas, que pode reduzir substancialmente a capacidade de armazenamento (FERRERO, G. A.; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B., 2017). Existem várias rotas de processamento de sólidos em filmes finos, *dip coating*, *spin coating*, deposição eletroquímica, entre outras. No entanto, existem muitos materiais do tipo (nano)compósitos ou novos materiais que não podem ser depositados usando as técnicas de deposição mais comuns. De acordo com Zarbin, A. J. G., (2021),

[...] materiais novos e complexos que não podem ser depositados usando nenhuma das técnicas de deposição bem conhecidas, seja devido às características do próprio material (insolubilidade, infusibilidade e dispersibilidade) ou à limitação da técnica de deposição (por exemplo, métodos que requerem alta temperatura não são permitidos para deposição de polímeros ou de qualquer material sobre substrato plástico) ou ambos. (Zarbin, 2021, tradução livre).¹

Nesta direção, a chamada rota interfacial líquido/líquido (do inglês *Liquid/Liquid Interfacial Route* – LLIR) possibilita a formação de filmes finos com sólido preexistente, ou seja, o processamento pós de em filmes finos através de um procedimento simples e equipamentos de baixo custo. Ainda, há viabilidade do processamento concomitante dos filmes finos e reação de síntese do material componente do filme. A rota se diferencia pela deposição dos filmes finos sobre substratos diferentes substratos (rígido ou flexível) (ZARBIN, A. J. G., 2021).

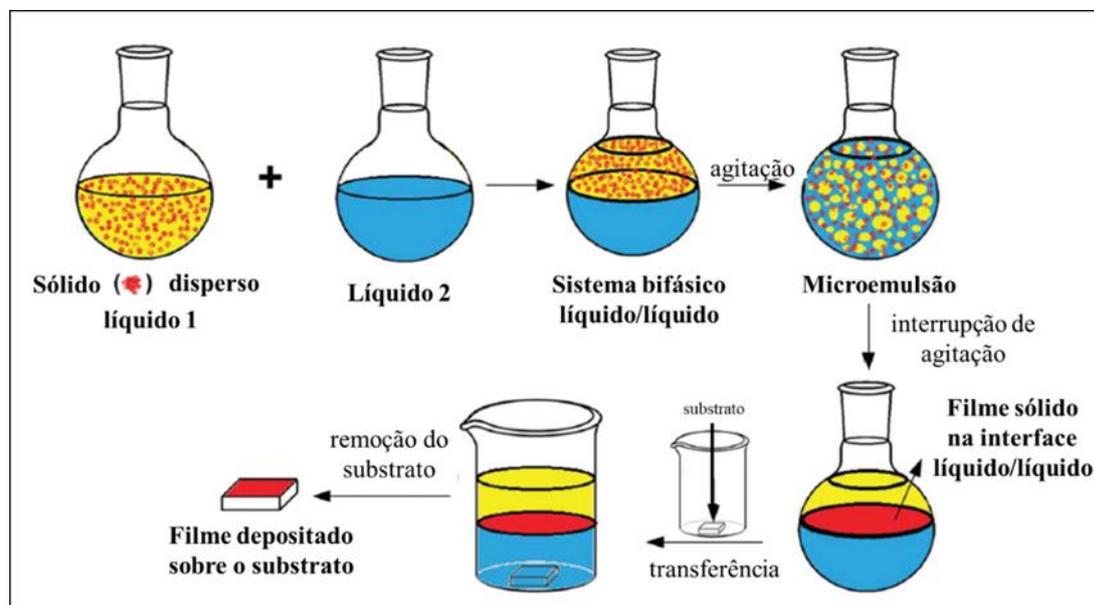
A LLIR baseia-se na estabilidade e auto-organização do sólido na interface entre dois líquidos imiscíveis gerando uma película fina, o filme fino em condições normais de

¹ No original: [...] novel and complex materials that cannot be deposited using any of those well-known deposition techniques, either due to the characteristics of the material itself (insolubility, infusibility, and dispersibility) or the limitation of the deposition technique (for example, methods requiring high temperature are not allowed for deposition of polymers or of any material over plastic substrates), or both.

temperatura e pressão. Seguindo o modelo de emulsão de Pickering divulgada inicial em 1907, as partículas tendem a migrar para a interface de dois líquidos imiscíveis com a finalidade de minimizar a tensão interfacial. Isto pode ser feito com diferentes classes de materiais como nanotubos de carbono (SCHMIDT, A. *et al.*, 2021; SOUZA, V. H. R. *et al.*, 2016; SOUZA, V. H. R.; FLAHAUT, E.; ZARBIN, A. J. G., 2017), grafeno (DOMINGUES, S. H. *et al.*, 2011; LOPES, L. *et al.*, 2018; RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J. G., 2020; SALVATIERRA, R. V. *et al.*, 2013), materiais 2D (MoS₂ e fósforo negro) (FONSACA *et al.*, 2017; SCHMIDT; ZARBIN, 2019) e nanocompósitos baseado em polímeros condutores (DE SOUZA, V. H. R.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G., 2014; DOMINGUES, S. H. *et al.*, 2011; FONSACA, J. E. S. *et al.*, 2017).

Nesta Tese foram produzimos filmes finos a partir de pós dos materiais carbonáceos seguindo o esquema apresentado na Figura 8. Inicialmente, a dispersão do sólido (pó) é realizada para evitar aglomeração. Em seguida, a dispersão é colocada em contato com outro solvente sobre agitação constante. Após tempo predeterminado, a agitação é interrompida e uma fina película homogênea organiza-se espontaneamente na interface líquido-líquido. Para transferir o filme fino para o substrato, este último é fixado em uma haste e colocados em um recipiente vazio. Após, a mistura é transferida cuidadosamente e a haste é puxada na direção do filme e, assim, a deposição é concretizada. Consecutivas deposições podem ser realizadas sobre o mesmo substrato. Vale mencionar que os parâmetros massa do sólido a ser disperso, tempo de agitação, escolha dos solventes são etapas de otimização do processo que variam de acordo com a amostra a ser submetida a LLIR. Substratos de tamanhos, formas e composições distintas podem ser utilizados.

Figura 8 - Esquema genérico da formação de filmes finos com sólidos na forma de pó através da rota interfacial líquido/líquido (LLIR).



Fonte: ZARBIN, A. J. G., 2021.

1.1.6 Supercapacitores eletroquímicos

Os supercapacitores podem ser classificados como capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (DCE), pseudocapacitores ou capacitores híbridos (SAINI, S.; CHAND, P.; JOSHI, A., 2021). Nos capacitores eletroquímicos, o acúmulo de cargas é através da chamada DCE, na qual o material do eletrodo não sofre reação química durante o processo de carga e descarga, mas apenas acúmulo físico de carga na interface eletrodo/eletrólito. Por outro lado, nos pseudocapacitores, a transferência de carga ocorre por reações faradaicas, reações de oxirredução, rápidas e reversíveis resultando em uma corrente que atravessa o capacitor. No supercapacitor híbrido, por sua vez, o armazenamento de cargas se dá tanto pelo efeito de DCE quanto a partir de processos redox.

Os materiais mais utilizados para constituir o eletrodo de dupla camada são materiais carbonáceos (nanotubos de carbono, aerogéis de carbono, grafeno, carbonos ativados, etc.), e para os pseudocapacitores são óxidos de metal e polímeros condutores (polianilina, polipirrol e óxido de metais de transição: MnO_2 , RuO_2 , V_2O_5 , Fe_3O_4 , NiO , CuO , etc.) (SAINI, S.; CHAND, P.; JOSHI, A., 2021).

A literatura registra estudos empregando tanto material carbonáceo quanto nanocompósito para eletrodos de supercapacitores. A fonte de carbono considerada mais promissora para a preparação desses materiais é a biomassa devido ao seu baixo custo, versatilidade de morfologias e composições (HEROU, S. *et al.*, 2018). Desta forma, uma das contribuições desta Tese foi integrar o uso da carbonização hidrotérmica CHT seguida de processo de ativação química na preparação de materiais com propriedades adequadas (textura, estrutura, morfologia, etc.) para o uso em constituintes de eletrodos para supercapacitores. Na literatura existem várias possibilidades de empregar a CHT ou a combinação desta com outras metodologias para estudos dos materiais carbonáceos aplicados a eletrodos de capacitores, o que inclui o benefício de preparar nanocompósitos.

O estudo de Feng, H. *et al.* (2016) trouxe a proposta de material carbonáceo estruturado derivado de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar e lodo de esgoto para aplicação em supercapacitores. A preparação envolveu o processo CHT, seguido de ativação termoquímica com KOH. O eletrodo de trabalho foi preparado misturando-se 80% em massa do material carbonáceo, 10% em massa de *carbon black* e 10% em massa de aglutinante de PTFE (politetrafluoretileno) em água para obter uma pasta que por sua vez foi então dispersa em uma espuma de níquel (1 cm x 1 cm) antes de ser prensado, seguido de secagem a 105 °C. As medidas de capacitâncias específicas indicaram que as amostras preparadas com o bagaço e

o lodo ($320 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) apresentam maior capacitância do que quando preparadas utilizando somente bagaço de cana-de-açúcar ($192 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) (FENG, H. *et al.*, 2016). Os valores obtidos são considerados promissores no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia, principalmente por se tratar do uso de subprodutos.

Nessa mesma perspectiva, Ghosh, A. *et al.* (2019) exploraram o mesocarpo do coco babaçu como fonte de carbono na preparação de carvão hidrotérmico, seguido de ativação termoquímica com KOH (carvão ativado). O estudo eletroquímico foi realizado em eletrodo de carbono vítreo modificado com o carvão ativado proposto no estudo. Assim, 9 mg do carbono ativado foi misturado em 300 mL de solução de quitosana 1,0% (p/p), 300 μL de NaOH $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 300 μL de água ultrapura, seguido do processo ultrassonicação por 30 min. Em seguida, 5,0 μL dessa dispersão foi gotejada na superfície do eletrodo de carbono vítreo e deixado a secar à temperatura ambiente durante 3 h. Na melhor condição de preparo, a amostra apresentou capacitância específica de $132 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, no qual os autores sugerem o material como uma possibilidade a ser explorada no que diz respeito ao desenvolvimento de sistemas eletroquímicos sustentável (GHOSH, A. *et al.*, 2019).

Supercapacitores baseados em nanocompósitos carbonáceos contendo óxidos de ferro também têm sido reportados na literatura (HAO, P. *et al.*, 2014; SEVILLA, M. *et al.*, 2019). Neste caso, os eletrodos apresentariam características para a formação de supercapacitores híbridos. Lim, Y. S., Lai, C. W. e Abd Hamid, S. B. (2017) apresentaram nanocompósito constituído de carvão hidrotérmico poroso e nanopartículas de Fe_3O_4 (p-Fe/HC) com capacitância específica de $259 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ na melhor condição de estudo. A preparação da amostra consistiu na combinação da coprecipitação de óxidos de ferro, seguido da CHT na presença da glicose. Em seguida, o nanocompósitos passaram pelo processo de ativação com KOH formando a amostra chamada de p-Fe/HC – nanocompósito carbonáceo magnético. Para as medidas de capacitância específicas, o eletrodo de trabalho foi preparado misturando 80% em massa da amostra p-Fe/HC, 10% em peso de *acetylene black* e 10% em peso de politetrafluoretileno (PTFE) como aglutinante na presença de etanol absoluto para formar uma pasta viscosa. A pasta foi revestida em uma espuma de níquel com um quadrado de 1 cm x 1 cm de área ativa e submetido a pressão constante de 5 MPa. Neste estudo foi mostrado a contribuição dos mecanismos de armazenamento por dupla camada elétrica e pseudocapacitância (LIM, Y. S.; LAI, C. W.; ABD HAMID, S. B., 2017). Sinan, N. e Unur, E. (2016) também divulgaram o estudo da investigação da capacitância do nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$. A fonte de carbono utilizada na preparação do material carbonáceo pelo processo CHT foi o pó da casca de avelã (*hazelnut shell*). Após o processo hidrotérmico, a amostra

passou por tratamento térmico em atmosfera inerte e ao final o estudo eletroquímico sugeriu uma capacitância específica de $136 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Para fabricar o eletrodo de trabalho, o nanocompósito proposto ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$), ligante de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e *carbon black* foram misturados em uma proporção de peso de 80:10:10. Uma quantidade mínima de N-metilpirrolidona foi adicionada à mistura formando uma pasta viscosa. A pasta foi moldada em aço inoxidável (0,1 mm, MTI) na forma de um filme de 500 μm de espessura e deixada secar naturalmente e depois sob vácuo a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h (SINAN, N.; UNUR, E., 2016).

Desta forma, existem possibilidades para a produção de material carbonáceo e nanocompósitos a partir do processo CHT. Contudo, dada a diversidade composicional das biomassas e as distintas possibilidades de combinações de meios e parâmetros reacionais, assim como, de combinação com diferentes fases inorgânicas, cada material produzido pode apresentar características únicas sendo necessário investigar suas propriedades.

Como supramencionado, a maioria dos estudos descrevem a montagem de eletrodo para medidas de capacitância específica utilizando misturas do material carbonáceo e substâncias inativas para a formação de “pastas”. Tais pastas consistem em uma mistura da amostra em pó e um líquido orgânico hidrofóbico (óleo mineral, óleo de parafina, óleo de silicone, etc.) cuja função é dar consistência à mistura. Segundo Ferrero, Sevilla e Fuertes tais substâncias, consideradas inativas (aglutinante e aditivo condutor), podem reduzir substancialmente a capacitância específica de sistemas de dupla camada elétrica (FERRERO, G. A.; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B., 2017). Certamente, um dos desafios para aplicação destes materiais carbonáceos e nanocompósitos em componentes de futuros dispositivos de armazenamento de energia (finos, transparentes e flexíveis) é o seu processamento. Assim, a contribuição desta Tese será em propor o processamento de materiais carbonáceos (ativados e não ativados / com e sem a presença de nanopartículas magnéticas) em filmes finos. O estudo utilizando a LLIR no processamento de filme finos de materiais carbonáceos preparados via CHT e ativação termoquímica é considerado pioneiro. Contudo, vale comentar, que materiais para eletrodos de origem renovável, assim como, metodologias ambientalmente adequadas e o processamento via LLR são relevantes para contribuição no desenvolvimento de futuros dispositivos de armazenamento de energia verde de alto desempenho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Preparar materiais carbonáceos sustentáveis selecionando fontes de carbono estratégicas, bem como permitir o entendimento das características dos materiais de acordo com os parâmetros reacionais, buscando explorar as propriedades em benefício da remediação ambiental e armazenamento de energia.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar a influência da fonte de carbono, glicose (molécula modelo), celulose e bagaço de cana-de-açúcar, na natureza dos carvões hidrotérmicos e nanocompósitos carbonáceos preparados via carbonização hidrotérmica;
- Avaliar o efeito das fontes de carbono precursoras na produção dos nanocompósitos contendo fase carbonácea e nanopartículas de óxido de ferro;
- Estudar o efeito da ativação termoquímica nas propriedades composicionais, estruturais, texturais, magnéticas e morfológicas dos carvões hidrotérmicos e nanocompósitos carbonáceos;
- Estabelecer o potencial dos nanocompósitos carbonáceos como adsorventes multifuncionais para poluentes aquosos;
- Processar na forma de filmes finos os pós dos carvões hidrotérmicos e nanocompósitos carbonáceos ativados e não ativados via rota interfacial líquido/líquido (LLIR);
- Quantificar a capacitância específica volumétrica dos filmes finos gerados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram: glicose anidra (Vetec, 99,98%), α -celulose (Sigma-Aldrich, $\leq 100\%$), nitrato de ferro (III) nonahidratado (Vetec, 98,0%), hidróxido de potássio (Vetec, 85%), ácido clorídrico (Alphatec, 37,0%), azul de metileno (Sigma Aldrich, $\leq 100\%$), tolueno (Sigma-Aldrich e Neon, 99,9%), sulfato de sódio (Vetec, 99,0%). O bagaço de cana-de-açúcar (BC) sem purificação prévia foi utilizado nos experimentos. O mesmo foi coletado em usina de açúcar e álcool, lavado com água, seco em temperatura ambiente, misturado, triturado na forrageira (TRF 400, Trapp), peneirado (malha de 0,5 mm) e armazenado. Em todos os experimentos foi utilizada água ultrapura (Millipore, Direct- Q3 UV).

3.2 Preparação dos materiais carbonáceos

Materiais carbonáceos do tipo carvões hidrotérmicos e nanocompósitos carbonáceos foram preparados utilizando-se três fontes de carbono: glicose, celulose e bagaço de cana-de-açúcar (BC). O objetivo foi avaliar o efeito da complexidade da matéria-prima sobre as propriedades físico-químicas dos (nano)materiais preparados.

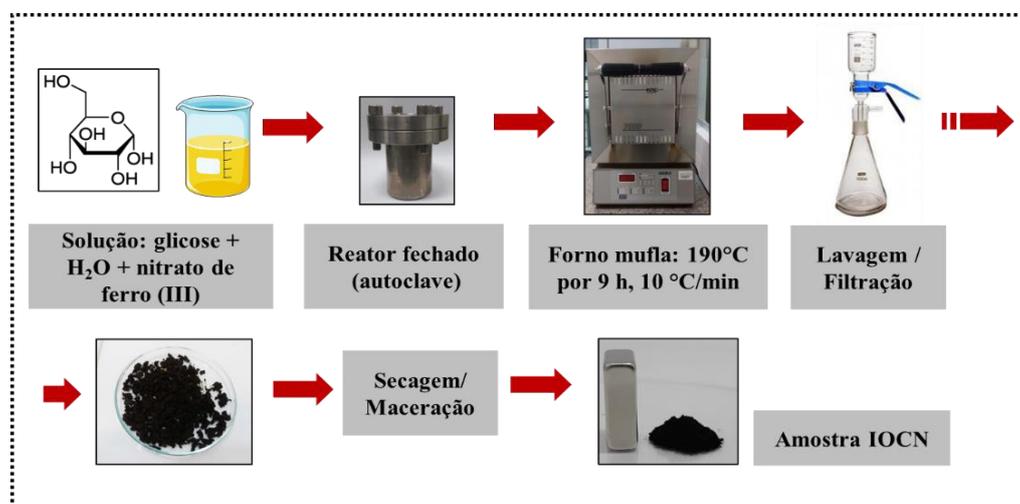
3.2.1 Nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir de glicose

A reação de carbonização hidrotérmica (CHT) da glicose na presença de sal férrico gerou como produto nanocompósito carbonáceo não magnético. Esta amostra, denominada de nanocompósito óxido de ferro@carvão hidrotérmico (IOCN), foi a precursora dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos que serão descritos no item 3.3.1.

A amostra IOCN foi preparada pelo processo CHT utilizando 1,00 g de glicose, 0,30 g de $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 40 mL de água ultrapura. As massas de nitrato de ferro (III) e glicose foram estabelecidas considerando razão mássica nominal inicial Fe/C no nanocompósito de 0,1 (isto é, 10% m:m). Após a completa solubilização da glicose e do nitrato de ferro (III), o pH foi medido (pHmetro modelo Q-400AS, Quimis), obtendo-se valor igual a 2,0. A solução foi transferida para um copo de Teflon[®] e acondicionado em autoclave de aço inox (capacidade de 50 mL), aquecida a 190 ± 10 °C em um forno de mufla (microprocessado

7000 – 10P, EDG), com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 9 h. Após arrefecimento, o pH da suspensão foi medido novamente obtendo-se valor de aproximadamente 3,5. A separação sólido-líquido foi realizada por filtração sob pressão reduzidas usando membrana de PVDF (Millipore) com tamanho de poro de $0,45\text{ }\mu\text{m}$. O sólido preto resultante foi lavado com água ultrapura até o filtrado se tornar incolor e pH entre 5 e 6. Em seguida, o material foi seco em estufa (modelo 3, Med Clave ou modelo TE – 394/1, Tecnal, sem circulação de ar) a $70 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para comparação, uma amostra sem a presença do sal férrico também foi preparada nas mesmas condições. Esta amostra foi denominada de nanocompósito óxido de ferro@carvão hidrotérmico (IOCN). A Figura 9 ilustra a sequência experimental para a preparação do nanocompósito óxido de ferro@carvão hidrotérmico.

Figura 9 - Ilustração do processo de obtenção do nanocompósito óxido de ferro@carvão hidrotérmico (IOCN) por meio da carbonização hidrotérmica da glicose na presença de sal férrico.



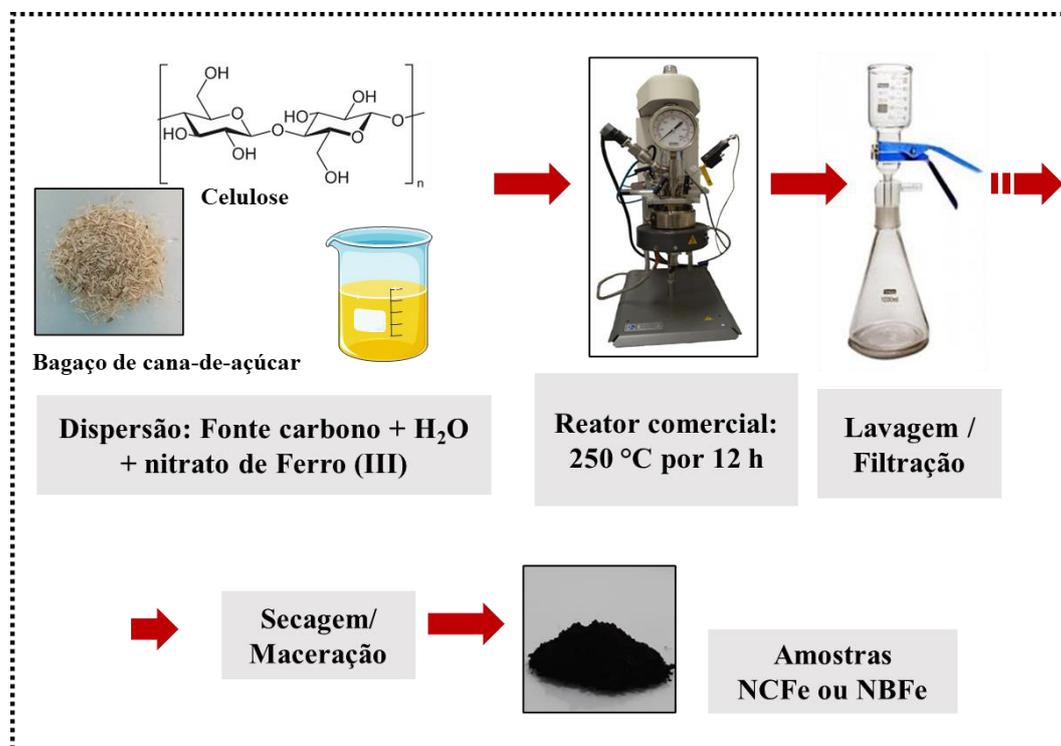
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2 Carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos magnético obtidos a partir da celulose e bagaço de cana-de-açúcar

Nesta etapa utilizou-se celulose e bagaço de cana-de-açúcar como fonte de carbono nas reações de carbonização hidrotérmica na preparação de materiais carbonáceos do tipo carvões hidrotérmicos e nanocompósitos carbonáceos. Quando apenas as biomassas foram apenas dispersas em água e submetidas ao processo CHT, resultou nos carvões hidrotérmicos que foram denominados CH (gerado a partir do precursor celulose) e BH (gerado a partir do precursor bagaço de cana-de-açúcar). As mesmas reações ocorreram na presença do sal férrico, no qual geraram nanocompósitos carbonáceos magnéticos: NCFe (gerado a partir do precursor celulose) e NBFe (gerado a partir do precursor bagaço de cana-de-açúcar).

As amostras NCFe e NBFe foram preparadas utilizando 3,00 g do precursor de carbono e 0,90 g de nitrato de ferro (III) ($[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). A razão mássica nominal inicial Fe/C foi mantida em 10% m:m). Para as carbonizações, a fonte de carbono e o sal férrico foram dispersa/dissolvido em 60 mL de água ultrapura e a dispersão resultante foi transferida para um reator comercial fabricado pela *Parr Instrument*, modelo 4560 mini (Figura 10). Os pHs iniciais (pHmetro modelo Q-400AS, Quimis) das dispersões foram de aproximadamente 1,6. O processo CHT foi conduzido a 250 ± 10 °C por 12 h. Depois disso, com o reator já arrefecido à temperatura ambiente, os pHs das suspensões foram medidos novamente ($\sim 4,0$). Para as amostras CH e BH também foram medidos os valores de pHs antes ($\sim 6,0$) e a pós o processo de CHT ($\sim 3,5$). A separação sólido-líquido foi realizada por filtração sob pressão reduzida usando membrana (Merck, Millipore) de PVDF com tamanho de poro de 0,45 μm . O sólido preto resultante foi lavado com água ultrapura até o filtrado se tornar incolor e pH medido entre 5 e 6. As amostras foram secas em estufa (modelo 3, Med Clave ou modelo TE – 394/1, Tecnal, sem circulação de ar) a 70 ± 10 °C. Figura 10 ilustra sequência experimental utilizada na preparação dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos.

Figura 10 - Ilustração do processo de obtenção dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos por meio da reação de carbonização hidrotérmica da celulose ou bagaço de cana-de-açúcar na presença do sal férrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Processo de ativação termoquímica dos materiais carbonáceos

Os materiais carbonáceos (nanocompósitos e os carvões hidrotérmicos) independente da fonte de carbono, foram submetidos ao processo de ativação termoquímica. O objetivo do processo de ativação foi de promover modificações texturais (aumento da área superficial e porosidade) e promover a magnetização das nanopartículas de óxido de ferro e/ou intensificar a magnetização das mesmas.

3.3.1 Ativação termoquímica do carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir da glicose

A fonte de carbono glicose foi escolhida como modelo para o entendimento dos processos CHT e do processo de ativação termoquímica. O estudo da ativação foi realizado variando-se os seguintes parâmetros: temperatura e razão mássica do material carbonáceo e agente de ativação. O agente de ativação utilizado foi o hidróxido de potássio (KOH).

Para a ativação, 1,00 g da amostra IOCN foi adicionada a uma solução de KOH preparada (em banho de gelo) contendo 10 mL de água ultrapura e 2,0 ou 4,0 g do álcali (relação IOCN/KOH de 1:2 e 1:4 m:m). A suspensão foi agitada por barra magnética por 30 min e, após a mistura, foi seca em estufa (modelo TE – 394/1, Tecnal, com circulação de ar) a 105 °C por 12 h. O material resultante foi cuidadosamente macerado e transferido para uma barca de combustão de alumina. O tratamento térmico foi realizado em forno tubular (modelo FTHI/20, EDG), sob fluxo moderado de nitrogênio. O fluxo de gás foi monitorado com auxílio de um borbulhador. As amostras foram tratadas termicamente a 500 e 700 °C, por 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. Após o resfriamento até a temperatura ambiente sob fluxo de nitrogênio as amostras foram retiradas e lavadas primeiramente com solução aquosa de HCl 0,5 mol·L⁻¹ e, posteriormente, com água ultrapura até pH das águas de lavagem próximo de 6. O sólido resultante foi seco em estufa (modelo 3, Med Clave ou modelo TE – 394/1, Tecnal, sem circulação de ar) a 70 ± 10 °C por 24 h. Os produtos foram identificados como MCN-xy, (nanocompósitos carbonáceos magnéticos) onde x = 5 ou 7, representando as temperaturas utilizadas: 500 e 700 °C, respectivamente; e y = 2 ou 4, representando a relação de mássica IOCN/KOH de 1:2 e 1:4.

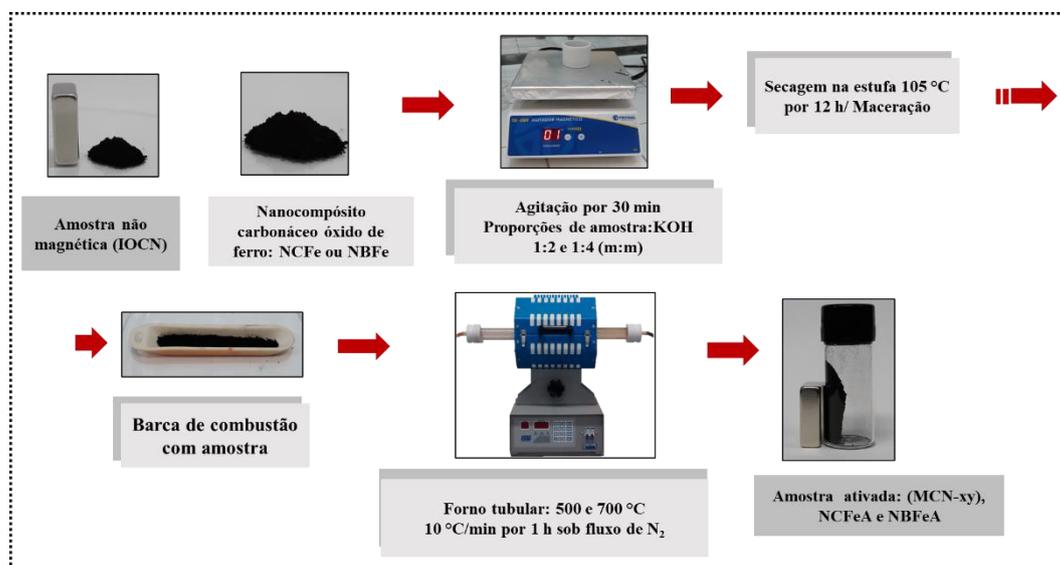
As relações mássicas IOCN/KOH, assim como as temperaturas de ativação foram escolhidas com base em artigos científicos e experimentos realizados no laboratório na

execução de outros projetos (GONG *et al.*, 2014; LI; LI; LIU, 2011). A metodologia de lavagem foi adaptada de acordo com artigos científicos (SEVILLA, MARTA; FERRERO; *et al.*, 2018; SEVILLA, MARTA; FERRERO; FUERTES, 2017). A Figura 11 apresenta o esquema geral das etapas da ativação termoquímica das amostras dos materiais carbonáceos.

3.3.2. Ativação termoquímica dos carvões hidrotérmicos e dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos obtidos a partir da celulose e do bagaço de cana-de-açúcar

Os nanocompósitos produzidos empregando celulose de bagaço de cana-de-açúcar como fonte de carbono foram ativados termoquimicamente utilizando o mesmo procedimento descrito na seção 3.3.1, valendo-se da condição experimental considerada de melhor resultado do ponto de vista da modificação textural. Tal condição trata-se da relação de 1:4 (m:m) (nanocompósito:KOH) tratamento térmico de 700 °C por 1 h sob fluxo de N₂. O fluxo de gás foi monitorado com auxílio de um borbulhador. Ao final do procedimento de ativação, as amostras foram lavadas e secas em estufa (modelo 3, Med Clave ou modelo TE – 394/1, Tecnal, sem circulação de ar) a 70 ± 10 °C por 24 h (ver Figura 11). Os carvões hidrotérmicos CH e BH obtidos partir da celulose e do bagaço de cana-de-açúcar, após o processo de ativação termoquímica foram denominados de ACH e ABH, respectivamente. Por sua vez, os nanocompósitos carbonáceos magnéticos (NCFe e NBF_e) obtidos a partir da celulose e do bagaço de cana-de-açúcar foram nomeados de ANCF_e e ANBF_e, respectivamente.

Figura 11 - Ilustração do procedimento experimental utilizado na ativação termoquímica dos nanocompósitos óxido de ferro@carvão hidrotérmico (IOCN, NCFe e NBFé).



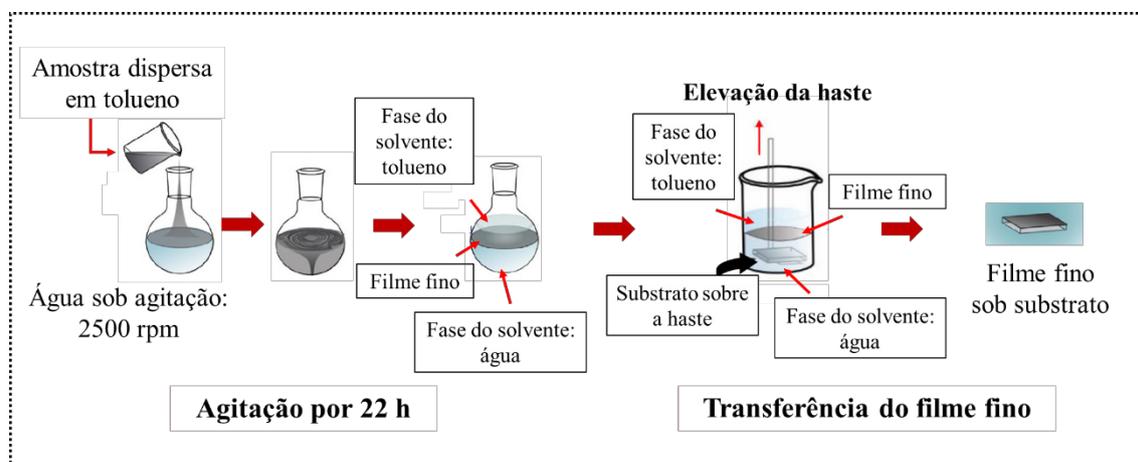
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4 Preparação de filmes finos a partir dos materiais carbonáceos obtidos utilizando bagaço de cana-de-açúcar

Materiais carbonáceos (carvões hidrotérmicos e nanocompósitos carbonáceos ambos ativados ou não) foram processados na forma de filmes finos pela rota de interface líquido-líquido (LLIR). O esquema geral de processamento de todas as amostras em pós (NBFe, BH, ANBFe e ABH) em filmes finos pela LLIR é mostrado na Figura 12. Massas de 0,5, 1,0 ou 3,0 mg dos materiais carbonáceos foram dispersas em 20 mL de tolueno usando ultrassom de banho (1880, UNIQUE-USC, 37KHz e 154 W) por 1,0 h ou sonda ultrassônica (CP505, Cole Parmer, 20 kHz e 500 W) a 40% de amplitude por 10 min (com ciclos de 50 s ligado e 10 s desligado). Em seguida, a dispersão foi transferida para um balão de fundo redondo de 50 mL, contendo 20 mL de água ultrapura. A mistura foi mantida sob agitação magnética a 2500 rpm por 22 h em temperatura ambiente. Com a interrupção da agitação uma fina camada homogênea foi organizada espontaneamente na interface líquido-líquido. Os solventes da mistura foram removidos um-a-um cuidadosamente, e substituídos por novas alíquotas dos mesmos, por mais 4 vezes. Essa última etapa é importante para remoção de excessos da amostra que não faz parte do filme fino formado na interface.

Para a deposição dos filmes finos, um substrato de óxido de estanho dopado com índio (ITO) (previamente limpo) foi fixado a uma haste no fundo de um béquer de 50 mL. Neste mesmo béquer, um novo sistema (água/filme/tolueno) foi montado. A deposição ocorre quando a haste levantada na direção do filme na interface L/L. Ao final, o filme fino sob substratos foi levado ao forno mufla (1800, EDG) e secos a 200 °C por 2 h. A escolha do solvente tolueno para dispersar os pós foi baseado em conhecimentos prévios do grupo de pesquisa com materiais carbonáceos.

Figura 12 - Ilustração das etapas utilizadas na preparação de filmes finos dos materiais carbonáceos e nanocompósitos por meio da rota interfacial líquido-líquido (LLIR) para a preparação dos filmes.



Fonte: Adaptado de SOUZA, V. H. R. *et al.*, 2016.

3.5 Estudo do potencial de adsorvente multifuncional dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos obtidos a partir da glicose

A avaliação do potencial adsorvente multifuncional dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos foi realizada frente ao corante catiônico azul de metileno (AM). Todas os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata à temperatura ambiente.

Para avaliar a ordem de grandeza da capacidade de adsorção dos diferentes materiais carbonáceos preparados, inicialmente, foram realizados dois ensaios: i) no primeiro 20 mg do carvão hidrotérmico obtidos a partir de glicose e dos nanocompósitos IOCN, MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74) (dosagem 1 g·L⁻¹) foram adicionadas a 20 mL da solução de 100 mg·L⁻¹ de AM. Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyer de 50 mL sob agitação mecânica constantemente a 200 rpm por 120 min; ii) O segundo ensaio foi realizado apenas com as amostras MCN-72 e MCN-74, uma vez que estas removeram todo o corante da solução descrito em i). Tais amostras foram dispersas em solução 500 mg·L⁻¹ de AM nas mesmas condições descritas acima.

O efeito do tempo na adsorção (cinética de adsorção) do corante AM foi estudado usando apenas a amostra MCN-74, pois apresentou o melhor resultado para adsorção de AM à temperatura ambiente. O tempo de contato variou entre 1 e 300 min com solução 500 mg·L⁻¹ e dosagem de 1 g·L⁻¹ (20 mg do adsorvente para 20 mL de solução do corante).

Para determinação da capacidade máxima de adsorção da amostra MCN-74, isoterma de adsorção foi obtida a temperatura ambiente com concentrações iniciais das soluções de AM variando de 50 a 1.300 mg·L⁻¹, dosagem de 1 g·L⁻¹ (20 mg do adsorvente para 20 mL da solução do corante) e tempo de equilíbrio estabelecido no estudo de cinética.

Para a determinação da concentração do corante, o adsorvente foi separado das soluções usando um ímã (separação magnética) e depois por ultracentrifugação a 12000 rcf por 15 min (centrífuga Eppendorf, modelo 5418 R). Todas as soluções sobrenadantes foram analisadas por espectrofotometria UV-visível (Specord 250, Analytik Jena). As concentrações do corante azul de metileno foram determinadas usando cubeta de quartzo (caminho ótico de 1,0 cm) e a lei de Lambert-Beer considerando o λ_{max} a 665 nm. As quantidades adsorvidas de AM (q_e , mg·g⁻¹) foram calculadas usando a Equação (1):

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

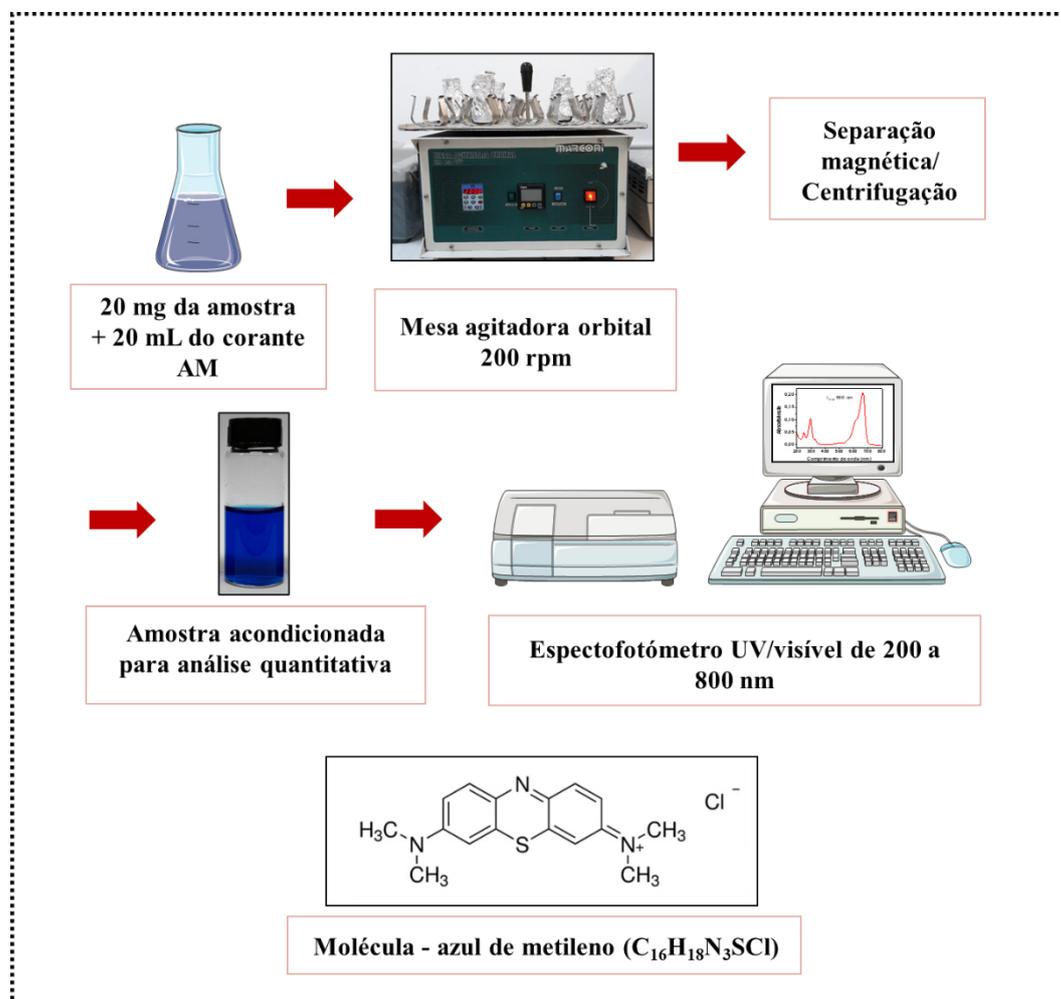
onde V (em L) é o volume da solução de azul de metileno; C_o e C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) são as concentrações inicial e de equilíbrio de AM, respectivamente; m (g) é a massa do adsorvente.

Nos experimentos de cinética a quantidade de AM adsorvida por MCN-74 no tempo t (min) foi calculada pela Equação 2:

$$q_t = \frac{V(C_o - C_t)}{m} \quad (2)$$

onde V (em L) é o volume da solução de azul de metileno; C_o ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentrações inicial e C_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração de AM na fase líquida no tempo predefinido; m (g) é a massa da amostra. A Figura 13 apresenta o procedimento geral utilizado nos experimentos de adsorção do nanocompósito MCM-74 com o corante azul de metileno.

Figura 13 - Procedimento experimental utilizado nos ensaios de avaliação do uso dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos como novos adsorventes multifuncionais. O corante utilizado como adsorvato foi o azul de metileno (AM).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda, os modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem (do inglês *pseudo-first-order*, PFO), pseudo-segunda ordem (do inglês *pseudo-second-order*, PSO), Elovich e difusão intrapartícula (Tabela 2) e os modelos não-lineares de isothermas de Langmuir, Freundlich e Temkin (Tabela 3) foram aplicados às curvas do efeito do tempo e da concentração, respectivamente, e avaliado seus ajustes aos dados experimentais.

Tabela 2 - Modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão de intrapartícula. k_1 e k_2 são constantes de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, respectivamente; α e β são constantes do modelo de Elovich; k_p é a constante da taxa de difusão intrapartícula e C é uma constante, relacionada à espessura da camada limite de adsorção.

Modelos cinéticos	Equações
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e [1 - e^{-kt}]$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$
Difusão intrapartícula	$q_t = k_i t^{1/2} + C$

Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

Tabela 3 - Equações não lineares dos modelos de isotermas das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin. q_m é a capacidade máxima de adsorção; K_L é constante de Langmuir; R_L é o fator de separação; K_F e n_F são constantes de Freundlich; B é uma constante característica relacionada ao calor de adsorção ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T é a temperatura absoluta em Kelvin (298 K); K_T é constante de Temkin.

Modelos de isotermas de adsorção	Equações
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_T C_e)$

Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

3.6 Estudos eletroquímicos dos filmes finos produzidos com os materiais carbonáceos gerados a partir de bagaço de cana-de-açúcar

As medidas de voltametria cíclica (VC) e curvas de carga e descarga galvanostática (CDG) foram realizadas utilizando potenciostato AUTOLAB, Eco-Chimie controlado pelo programa GPES 4.9. As medidas foram realizadas em uma cela de vidro e sistema de três eletrodos: filmes finos como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) como referência. A representação do sistema eletroquímico de três eletrodos utilizado para as medidas eletroquímicas dos filmes finos produzidos é mostrada na Figura 14.

As curvas VC foram obtidas usando taxa de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em eletrólito de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na faixa de potencial de 0,0 a 0,7 V. Previamente a estas curvas, os filmes finos foram submetidos a condicionamento/estabilização. Para tal, procedeu-se a execução de 200 ciclos de VC nas mesmas condições descritas acima. O *Apêndice D* apresenta

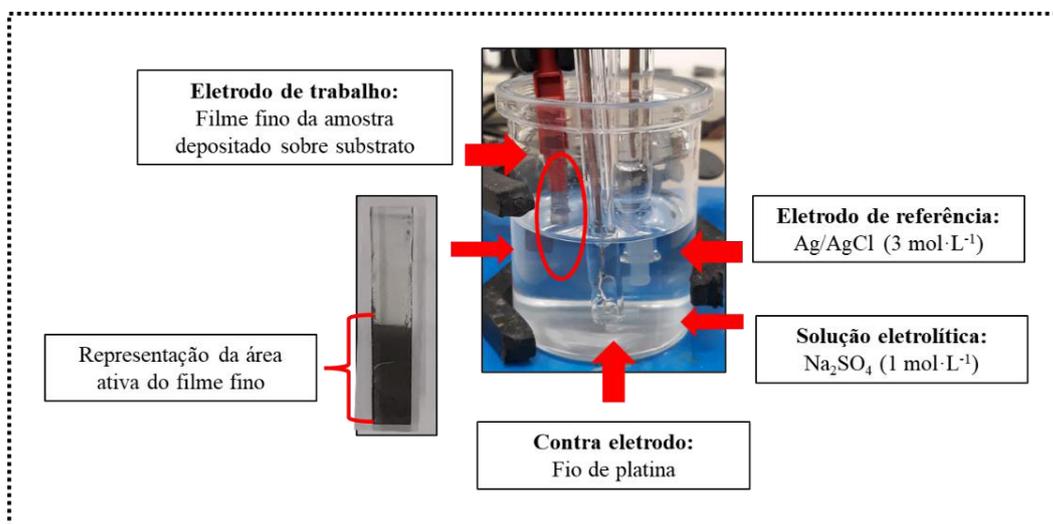
as curvas de condicionamento/estabilização. As curvas GCD foram medidas nas mesmas condições supracitadas com variações nas densidades de corrente de 10, 50, 100, 150, 200 e 300 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$. O *Apêndice E* apresenta as curvas GCD nas densidades de corrente selecionadas após o condicionamento.

Os valores das capacitâncias específicas volumétricas dos filmes finos foram calculados de acordo com a Equação (3). O volume do filme fino foi calculado multiplicando a área ativa (2,0 cm x 0,5 cm) pela altura (espessura) de cada filme fino. A altura do filme fino foi determinada por microscopia de força atômica (AFM). A área ativa do filme foi considerada a área que o filme fino ocupa sobre o substrato (Figura 14).

$$C_v = \frac{I \Delta t}{v \Delta V} \quad (3)$$

onde C_v ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$) é a capacitância específica volumétrica, Δt (s) é a variação do tempo, I (A) é a corrente aplicada nos processos de carga e descarga, ΔV (V) é a variação de potencial durante o processo e v (cm^3) é o volume do filme fino.

Figura 14 - Sistema eletroquímico de três eletrodos utilizado para as medidas eletroquímicas dos filmes finos produzidos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.7 Técnicas de caracterização físico-químicas

Os teores de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) foram determinados usando um analisador elementar CHNS da Perkin Elmer, 2400 Series II CHNS/O.

Para avaliar a porcentagem de ferro nos nanocompósitos, análises termogravimétricas foram realizadas usando um equipamento STA 449 F3 (Netzsch) na faixa de temperatura de 30 a 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ sob fluxo de ar sintético (mistura 80N₂:20O₂) a 50 mL·min⁻¹. A massa da amostra utilizada foi de cerca de 10 mg em cadinho de alumina.

Espectros FTIR foram registrados no modo ATR (reflectância total atenuada) em um espectrômetro Vertex 70v equipado com um acessório Platinum ATR, com cristal de diamante. Os espectros foram obtidos sob vácuo, na região do infravermelho médio (4000 – 400 cm⁻¹) com 2 cm⁻¹ resolução e 128 scans.

Os espectros Raman foram medidos utilizando dois equipamentos: i) LabRam HR da Horiba com laser He-Ne de 633 nm. Foram obtidos 3 espectros para cada amostra com tempo de integração de 25 s e 10 acumulações; ii) Triplo T64000 Jobin-Yvon com o laser Ar-Kr de 647 nm. Para cada amostra, foram obtidos 3 espectros com tempo de integração de 30 s e 30 acumulações. Ambos os equipamentos possuem microscópios ópticos acoplados (modelo BX41, Olympus com objetiva de 50 x, 0,75 NA e 0,38 WD). Todas as fendas foram configuradas para obter uma resolução espectral inferior a 1 cm⁻¹ e o sinal foi disperso por uma grade de 1800 groves·nm⁻¹. Os espectros Raman foram registrados na faixa de 100 - 2000 cm⁻¹.

Os difratogramas foram obtidos utilizando dois equipamentos: i) difratômetro X'Pert PRO MPD, PANalytical, radiação Co ($\lambda = 0,179$ nm) gerada com 40 mA de corrente e 40 kV de tensão elétrica. Os difratogramas foram registrados no intervalo entre 10 e 85° (2 θ), com passo de 0,013° e tempo de total de aquisição de 1segundo; ii) difratômetro D8 Advance, Bruker, radiação Cu ($\lambda = 0,154$ nm) gerada com 40 mA de corrente e 40 kV de tensão elétrica. Os difratogramas foram registrados no intervalo entre 5 e 65° (2 θ), com passo de 0,02° e tempo de total de aquisição de 1s. Para o refinamento da Rietveld foi utilizado o software de código aberto MAUD (Material Analysis Using Diffraction).

As imagens MEV das amostras em pó foram obtidas usando o microscópio Quanta 450 FEG, FEI. Para as análises, as amostras foram preparadas da seguinte forma: pós triturados e peneirados foram pulverizados em fita de carbono presa a suportes de amostras (*stubs*) de alumínio e revestidos com ouro por eletroevaporação usando um equipamento ES Quorum

QT150. As imagens MEV dos filmes finos dos materiais carbonáceos foram obtidas no microscópio MIRA 3 FEG, Tescan. Para isto os filmes finos foram depositados sobre um substrato de Si.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas utilizando dois microscópios: MSC JEM-2100, JEOL (fonte de filamento de tungstênio) e JEM-2100F, JEOL (fonte de filamento de tungstênio). As amostras foram dispersas em álcool isopropílico com auxílio do ultrassom de banho por 10 minutos e gotejadas em grade de cobre de 400 mesh revestidas com carbono e deixadas secar durante uma noite antes das análises.

Para o mapeamento elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) utilizou-se sondas modelo 150 e X-Max 80 N, ambas da Oxford, acopladas ao microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG, FEI e ao microscópio eletrônico de transmissão JEM-2100F, JEOL, respectivamente.

As análises de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas no microscópio da Shimadzu, modelo 9700, utilizando sonda de Si recoberta por Al (NCHR PointProbe, Nanoworld). As imagens foram obtidas no modo não-contato. A constante de força empregada foi de $42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, na frequência de ressonância nominal de 320 kHz. Os filmes foram depositados sobre o substrato de Si/SiO₂ e metade foi removido com auxílio de hastes flexíveis umedecidas com álcool isopropílico. Perpendicularmente a borda do filme foram realizadas as medidas as alturas (espessuras) e calculadas as médias a partir de 100 medidas em várias regiões do mesmo filme fino.

As propriedades texturais foram analisadas a partir de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ usando um equipamento Belsorp, modelo mini II, da BEL JAPAN, INC. Antes das medidas as amostras foram pré-processadas a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 14 h sob fluxo de N₂. As áreas específicas da superfície (S_{BET}) foi calculada utilizando o método Brunauer-Emmette-Teller (BET), a área superficial específica de microporos (S_{mic}) foi calculada pelo método *t-plot*, enquanto a curva de distribuição do tamanho dos poros foi obtida pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e o volume de microporos calculado pelo método MP.

As medidas magnéticas das amostras foram realizadas com um magnetômetro MT 4070, Perron à temperatura ambiente. Equipado com amplificador Lock-in (Signal Recovery, 7265), gaussímetro (LakeShore), controlador de temperatura (LakeShore), fonte de tensão DC (Agilent technologies, N8736A), compressor, criostato (Cryogenics), bomba de vácuo turbo molecular (Pfeiffer vacuum), eletroímã (LakeShore), auto falante de 14" (Selenium) e haste de

fibra de carbono. As medidas de magnetização foram feitas em função do campo magnético aplicado (máximo de 1,2 T).

O espectro de ressonância paramagnética eletrônica (sigla em inglês EPR) foi medido à temperatura ambiente usando um instrumento modelo EMXmicro, Bruker. O instrumento foi operado sob as seguintes condições: Frequência de Microondas: 9.695 e 9.715 GHz; Potência: 152,7 e 187,2 mW; Fase de modulação: 0 e 210°; Tempo de acumulação: 61 e 119 ms; Número de varreduras: 1 e 2.

Os espectros UV-Vis dos filmes finos foram medidos no espectrômetro UV-2450, Shimadzu na faixa espectral de 400 a 900 nm. Os filmes finos foram depositados sobre substrato de quartzo (com espessura de 1,25 mm). O espectro do substrato de quartzo limpo também foi registrado e descontado do espectro da amostra, além disso o ar foi utilizado como referência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

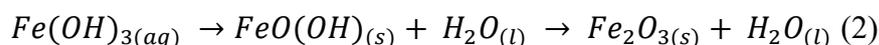
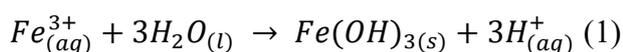
A seção de Resultados e Discussão será dividida em função dos diferentes materiais carbonáceos preparados a partir da glicose, celulose e bagaço de cana-de-açúcar, incluindo as respectivas ativações termoquímicas. Posteriormente, serão discutidos os resultados das aplicações destes materiais como novos adsorventes multifuncionais e no armazenamento de carga. Para cada sistema foram preparadas amostras de carvão hidrotérmico e nanocompósito óxidos de ferro@material carbonáceo.

Para as amostras obtidas utilizando glicose como precursor de carbono foi realizado um estudo de ativação termoquímica com variação da temperatura e massa do agente de ativação (KOH). Com a conclusão do referido estudo, os carvões hidrotérmicos e os nanocompósitos carbonáceo provenientes da celulose e bagaço de cana-de-açúcar foram submetidos ao processo de ativação termoquímica valendo-se da melhor condição experimental considerando a modificação textural e estrutural do material. O estudo dos materiais carbonáceos provenientes da celulose foi incluído no intuito de auxiliar no entendimento quanto a evolução da complexidade das matérias-primas no processo hidrotérmico, seguido da ativação termoquímica. Por fim, realizadas as caracterizações físico-químicas, um nanocompósito carbonáceo magnético, obtido a partir da glicose, foi avaliado frente a adsorção de corante catiônico (azul de metileno). As amostras dos materiais carbonáceos obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar foram processadas na forma de filmes finos, por meio da rota interfacial líquido/líquido (LLIR), e submetidas a avaliação quanto a sua capacidade de armazenamento de carga.

4.1 Nanocompósitos carbonáceos magnéticos obtidos a partir da glicose

O precursor glicose quando submetido ao processo CHT na presença de sal férrico foi convertida em material carbonáceo (carvão hidrotérmico) contendo nanopartículas de oxi-hidróxido de ferro ($Fe_2O_3/FeOOH$) encapsuladas, formando o nanocompósito carbonáceo não magnético (amostra IOCN), conforme avaliado por aproximação de um ímã de campo magnético de 0,28 Tesla e análise de VSM (ver Figura 25). O mecanismo de formação do carvão hidrotérmico a partir de carboidratos, principalmente glicose, já está estabelecido na literatura (FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M., 2011; QI, Y. *et al.*, 2016; TITIRICI, M. M. *et al.*, 2012). A formação do carvão hidrotérmico a partir da glicose envolvem reações de desidratação, isomerização, polimerização e condensação. O entendimento das reações que descrevem as transformações dos resíduos de biomassa em carvão hidrotérmico é fundamentado em reações de moléculas precursoras mais simples como, por exemplo, monossacarídeos e dissacarídeos como referência conforme apresentado na seção 1.1.1. Por outro lado, o mecanismo de formação *in situ* do nanocompósito envolvendo fases inorgânicas e carvão hidrotérmico ainda não é totalmente estabelecido.

Nesta Tese, sugere-se que devido ao aumento do pH do meio reacional (pH inicial = 2,0 e pH final = 3,5) durante o tratamento hidrotérmico do meio reacional, ocorreria a nucleação de nanopartículas de oxi-hidróxidos de ferro de acordo com as Reações 1 e 2. Posteriormente, com o avanço das reações de carbonização hidrotérmica (desidratação, condensação e aromatização) começariam a surgir os primeiros núcleos do material carbonáceo (~ 5 nm) (QI, Y. *et al.*, 2016) e possivelmente com a mesma ordem de tamanho dos núcleos da fase inorgânica. A evolução sequencial das reações promoveria o crescimento das partículas carbonáceas de alguns nanômetros a microns através da coalescência dos núcleos, seguido de agregação e aglomeração, sendo a fase inorgânica encapsulada na fase carbonácea. A fase óxido formada não apresenta propriedades magnéticas, sua magnetização foi alcançada quando este material foi submetido a ativação termoquímica, conforme será discutido a seguir.



A composição CHN do carvão hidrotérmico, nanocompósito carbonáceo (IOCN) e amostras ativadas (MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN74), assim como, a porcentagem do resíduo inorgânico obtido a partir da análise termogravimétrica (TG) são apresentadas na Tabela 4 (ver curvas TG no *Apêndice A*). O carvão hidrotérmico produzido pela CHT da glicose na ausência de nitrato férrico possui 62,2% de carbono (C) e 4,2% de hidrogênio (H). A literatura reporta que a CHT da glicose leva à formação de um material rico em carbono com teores deste elemento entre 50 - 70% em massa. A composição elementar depende das condições da reação, como temperatura, pH inicial do meio e tempo de reação (FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M., 2011; GONG, Y., *et al.*, 2014; QI, Y. *et al.*, 2016)) e sugere, principalmente, que a reação de desidratação não foi completa e a matriz carbonácea ainda contém oxigênio, o que, por sua vez, pode vir a fazer parte de grupos funcionais oxigenados na matriz carbonácea, conforme descrito por outros autores (FALCO, C. *et al.*, 2011; FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M., 2011; GONG, Y. *et al.*, 2014; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B., 2009).

A amostra IOCN apresenta menor quantidade de C (55,6%) quando comparada ao carvão hidrotérmico (62,2%) (Tabela 4). A redução relativa do teor de carbono no nanocompósito pode estar relacionada à presença de óxido de ferro. No entanto, quando as razões molares H/C foram analisadas para carvão hidrotérmico proveniente da glicose (0,80) e para o nanocompósito IOCN (0,87), apenas uma ligeira alteração nos valores foi observada, indicando grau semelhante de carbonização para ambas as amostras. Diferentemente do carvão hidrotérmico, a amostra IOCN possui 1,4% de nitrogênio em sua composição. A presença de tal elemento pode ser justificada devido ao uso de nitrato férrico na produção do nanocompósito podendo, desta forma, estar incorporado na rede carbonácea como grupos funcionais nitrogenados (SILVA, C. C. *et al.*, 2017; WIEDNER, K. *et al.*, 2013).

Análises termogravimétricas (TG) em atmosfera oxidante (ar sintético) foram usadas para avaliar aproximadamente as concentrações de ferro no produto (*Apêndice A*). Para todas as amostras preparadas foram observados dois eventos térmicos principais: i) perda de massa até 130 °C atribuído à eliminação de água adsorvida e ii) perda de massa no intervalo entre 250 – 550 °C atribuído a combustão do material carbonáceo. A composição dos resíduos foi considerada como sendo inteiramente Fe₂O₃ (conteúdos inorgânicos), uma vez que o material precursor de carbono (a glicose) possui elevada pureza.

Tabela 4 - Composição elementar do carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos magnéticos: teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) dados obtidos pela análise CHN. Os teores de cinzas foram estipulados via análises termogravimétrica (resíduos das curvas TG) dos nanocompósitos do sistema obtidos a partir da glicose.

Amostras	Composição elementar			Resíduo	
	C (%)	H (%)	N (%)	Fe ₂ O ₃ (%) ^a	Fe (%) ^b
Carvão hidrotérmico	62,2	4,2	0,0	-	-
IOCN	55,6	4,1	1,4	17,1	12,0
MCN-52	45,0	2,8	1,3	16,8	11,8
MCN-54	34,4	2,4	1,1	30,3	21,2
MCN-72	50,0	2,1	1,9	21,4	15,0
MCN-74	47,0	3,3	0,6	16,7	11,7

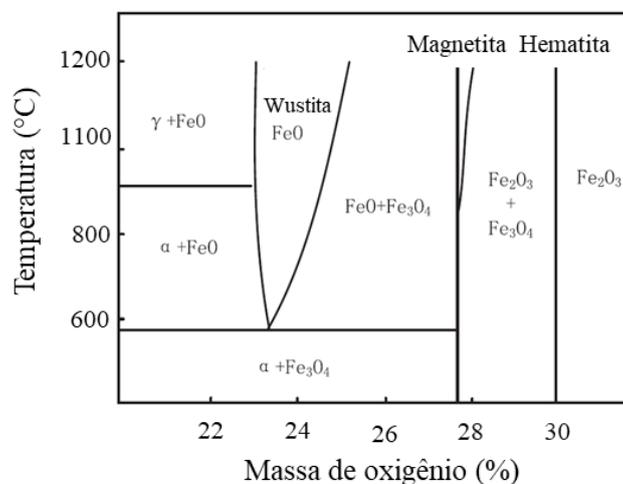
^aValor do resíduo da curva TG;

^bCalculado a partir do resíduo do TG.

Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

Como condição inicial de preparação do IOCN foi escolhida a razão mássica nominal Fe/C de 10% (m:m), como indicado na seção 3.2.1. Assim, com base no resíduo final, considerando a composição deste como sendo inteiramente Fe₂O₃, calculou-se o teor de ferro da amostra IOCN como sendo 12,0%. (Tabela 3). Esta consideração é consistente com o produto vermelho observado ao fim das análises termogravimétricas. Tal coloração é característica de Fe₂O₃ (hematita). Além disso, pode ser visto no diagrama de fases de óxidos de ferro que em maior concentração de oxigênio, a 800 °C (temperatura até a qual a análise termogravimétrica foi realizada) apenas na fase de hematita (Fe₂O₃) pode estar presente (Figura 15). Logo, verificou-se que o teor real de ferro na amostra IOCN estava próximo ao valor nominal e, portanto, tal amostra poderia ser utilizada para a etapa subsequente de ativação termoquímica. A técnica absorção atômica com atomização por chama (FAAS) foi explorada na tentativa de quantificação de ferro nas amostras, mas dificuldades no processo de abertura das amostras, principalmente aquelas que foram submetidas ao processo de ativação, inviabilizou a confiabilidade dos dados obtidos.

Figura 15 - Diagrama de fase do óxido de ferro.



Fonte: Adaptado de LU *et al.*, 2016.

Além disso, a distribuição espacial dos elementos carbono, oxigênio e ferro na amostra IOCN foi avaliada por mapeamento elemental EDS (Figuras 16a-d). A amostra IOCN possui partículas esféricas da ordem de alguns micrômetros, ricas em carbono e oxigênio distribuídos uniformemente e com menor proporção de ferro (Figura 16d). Adicionalmente, observa-se na imagem MEV (Figura 16a) aglomerados de nanopartículas que são constituídas de carbono, oxigênio e ferro (Figuras 16b-d).

Os nanocompósitos carbonáceos magnéticos MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN74 são derivados do nanocompósito IOCN, no qual foi submetido a tratamento termoquímico com o agente de ativação KOH em diferentes razões mássicas do agente de nanocompósito:ativação (1:2 e 1:4) e temperaturas (500 e 700 °C). Quanto à composição elemental das amostras MCN-xy, foi observado redução nos teores de carbono e hidrogênio quando comparado ao carvão hidrotérmico e nanocompósito precursor IOCN (precursor dos MCNs) (Tabela 3). A redução da concentração de hidrogênio pode estar associada à eliminação de água e pequenas moléculas orgânicas (por exemplo, metano) durante a ativação termoquímica. Por outro lado, a perda de carbono pode estar relacionada, além da eliminação de moléculas orgânicas de baixo peso molar, a reações entre o carbono e óxido de ferro, conforme mostrado nas Reações 3-5. Ainda, outra possibilidade seriam reações entre carbono da matriz carbonácea e o agente de ativação (Reações 6-8). Nas reações envolvendo o carbono e óxido de ferro, este último atua como um agente oxidante, transformando o carbono estrutural em produtos gasosos tais como CO e CO₂ (LIU, X.; ANTONIETTI, M., 2014; SEVILLA, M.; FERRERO, G. A.; FUERTES, A. B., 2017; ZHU, X. *et al.*, 2016).

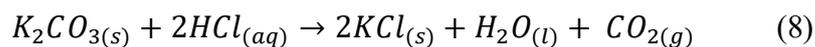
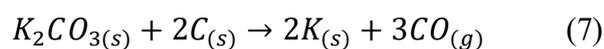
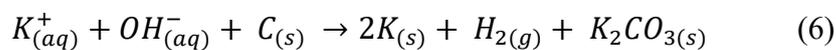
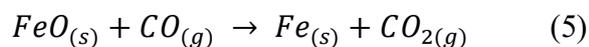
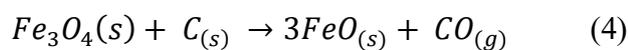
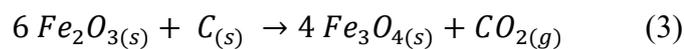
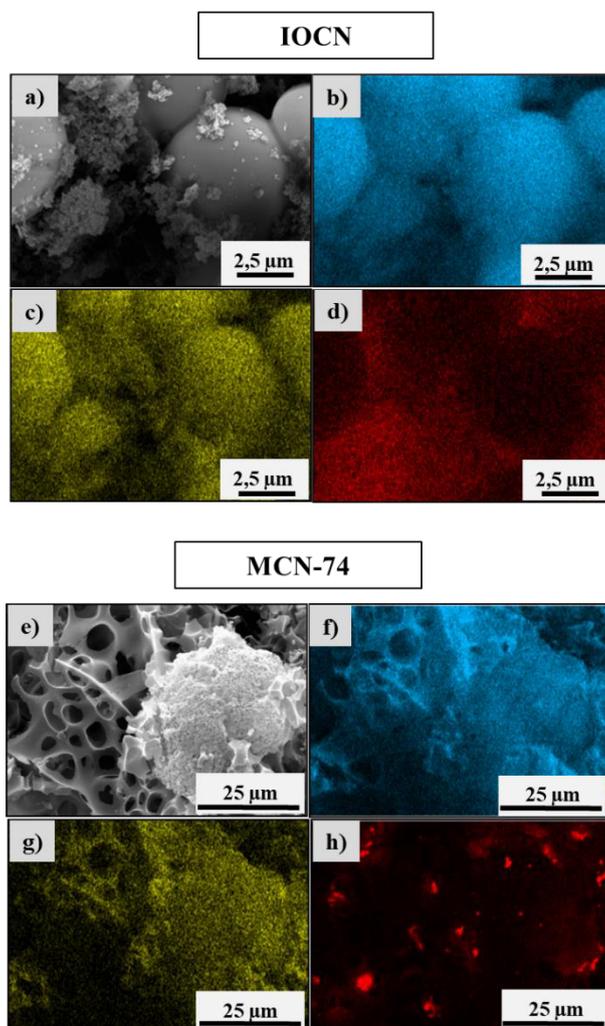


Figura 16 - Imagem MEV das amostras IOCN e MCN-74 e seus respectivos mapeamentos elementares EDS para (b, f) carbono (C), (c, g) oxigênio (O) e (d, h) ferro (Fe) mostrando.



Fonte: Adaptado de VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

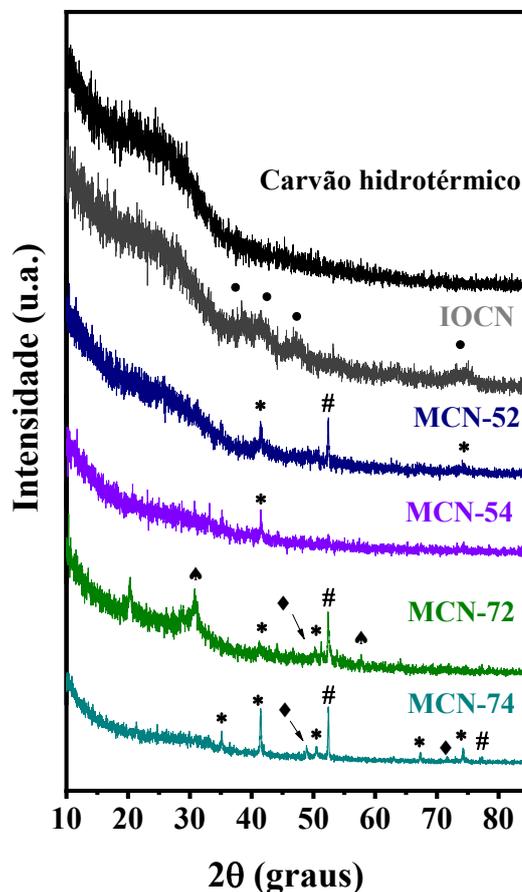
Após a ativação termoquímica, os nanocompósitos MCN-xy foram lavados com HCl diluído para eliminar K_2CO_3 gerado no processo de ativação (Reação 7), assim como o excesso de KOH. Nas lavagens com ácido diluído foi observada efervescência sugerindo a eliminação de CO_2 (Reação 8). Uma pequena quantidade de nitrogênio foi observada nas amostras de MCN-xy. Isso reforça a possibilidade de incorporação do nitrogênio na matriz carbonácea devido ao processo CHT na presença de íons nitrato. O teor de ferro nos nanocompósitos MCNs também foi estimado a partir das análises termogravimétricas. Os valores encontrados foram entre 11,7 e 21,2% (Tabela 4).

No processo de ativação termoquímica de materiais carbonáceos pode ocorrer a geração de um ambiente redutor, conforme descrito nas Reações 3-5, levando à redução do ferro e formação de fases reduzidas de óxido de ferro como, por exemplo Fe_3O_4 (magnetita), FeO (wustita) e Fe^0 . A identificação das fases de ferro presentes nas amostras MCN-xy serão abordadas nas discussões sobre os difratogramas de raios X e espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Para avaliação da distribuição espacial dos elementos nos nanocompósitos utilizou-se como amostra representativa MCN-74. As Figuras 16e-g mostram distribuição uniforme de carbono e oxigênio por toda a região. No entanto, o mapa elementar do ferro (Figura 16h), além de exibir distribuição de tal elemento por toda a região analisada, também apresenta regiões com alta intensidade de Fe, ao qual não possui correspondência com o mapa de oxigênio (Figura 16g). Tal fato sugere maior concentração de ferro em uma determinada região sugerindo a presença de ferro metálico (Fe^0) formado no processo termoquímico (Reação 5).

A análise estrutural iniciou com os difratogramas de raios X das amostras (Figura 17). O padrão de difração do carvão hidrotérmico obtido a partir da glicose apresentou pico largo de baixa intensidade centrado em 22° (2θ). O perfil de halo-amorfo deste pico sugere que o carvão hidrotérmico apresenta baixo ordenamento estrutural (GONG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2017). Perfil de difração semelhante também foi observado para o nanocompósito precursor IOCN, ou seja, um pico largo de baixa intensidade na região 23° (2θ). Contudo, neste difratograma também se observa picos de baixa intensidade centrados em $39,0$, $41,5$, $47,2$ e $74,6^\circ$ (2θ) que podem ser atribuídos à fase hematita (α - Fe_2O_3 , COD ID 90097820). Tal atribuição corrobora com a observação de que esta amostra não é magnética.

Figura 17 - Padrões de difração de raios X (DRX) para as amostras de carvão hidrotérmico obtido a partir da glicose, IOCN e MCNs, com sugestões das fases relacionadas ao elemento ferro: (●) Fe_2O_3 ; (*) Fe_3O_4 ; (#) $\alpha\text{-Fe}$; (◆) FeO ; (♠) Fe_3C . Os difratogramas foram obtidos usando radiação monocromática do elemento cobalto ($\lambda = 0,179 \text{ nm}$).



Fonte: Adaptado de VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

Nos difratogramas das amostras ativadas (Figura 17), observam-se picos mais estreitos com intensidades relativas baixas e médias sugerindo a presença de outras fases relacionadas ao ferro como, por exemplo, (*) Fe_3O_4 ; (#) $\alpha\text{-Fe}$; (◆) FeO ; (♠) Fe_3C . Porém, devido à maior proporção da fase carbonácea nas amostras, os perfis dos picos de difração levam a incerteza na atribuição das fases. Assim, o método Rietveld foi realizado para auxiliar na identificação das fases para a amostra IOCN e MCN-74 (Tabela 4). A escolha da amostra para o refinamento adveio das particularidades apresentadas no decorrer das caracterizações, pertinente a condição de preparo com melhor perfil de adsorvente magnético.

A partir do refinamento Rietveld do difratograma da amostra MCN-74 foram identificadas as seguintes fases: Fe_3O_4 (magnetita) com picos centrados em 35,1, 41,5, 50,6, 67,2 e 74,2° (2θ) (COD ID 9002318); Fe^0 (ferro metálico) com picos em 52,4 e 77,3° (2θ),

(COD ID 9016518) e FeO (wustita) com picos em 41,9, 50,0 e 71,6° (2 θ) (COD ID 9002670), com concentrações relativas de 64,0, 29,1 e 6,9%, respectivamente.

Assim, a ativação termoquímica com KOH produziu as fases magnéticas Fe₃O₄ e α -Fe a partir de α -Fe₂O₃ não magnético, possivelmente tendo FeO como a fase intermediária de acordo com as Reações 3 a 5. A formação de ferro metálico foi sugerida pela identificação de regiões com alta intensidade de radiação X advindo do elemento Fe (sem sinal correspondente para O) no mapeamento elementar EDS (Figura 16h). Somado ao estudo de DRX também foram medidos espectros EPR das amostras IOCN e MCN-74 para confirmação da(s) fase(s) presente(s).

Tabela 5 - Dados do refinamento Rietveld para MCN-74.

Fases	Grupo espacial	(%)	Parâmetro de rede (Å)
Magnetita Fe₃O₄	Fd- $\bar{3}m$	64,0	8,3880
Wuestita FeO	C12/m1	6,9	4,3146
Ferro α-Fe	Fd- $\bar{3}m$	29,1	2,8654

Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

Para as demais amostras ativadas (MCN-52, MCN-54 e MCN-72) também foram realizadas tentativas de identificação das fases de ferro (Figura 17). No entanto, não foi possível definir com exatidão quais estavam presentes, uma vez que não foram identificados picos nos difratogramas que levassem a uma atribuição assertiva para as fases Fe₃O₄, FeO e Fe^o. A ausência de picos característicos que sugerissem as fases citadas pode ser atribuída à baixa quantidade de ferro nas amostras e/ou ao tamanho nanométrico das partículas (HOLDER, C. F.; SCHAAK, R. E., 2019). Dentro deste contexto, foi sugerido também a presença da fase Fe₃C na amostra MCN-72, além das já supramencionadas (Fe₃O₄, FeO e Fe^o). Quanto a fase carbonácea, os difratogramas das amostras ativadas não mostraram transformações estruturais evidentes, indicando que as amostras ainda possuem baixo ordenamento estrutural, mesmo com tratamentos térmicos a 700 °C.

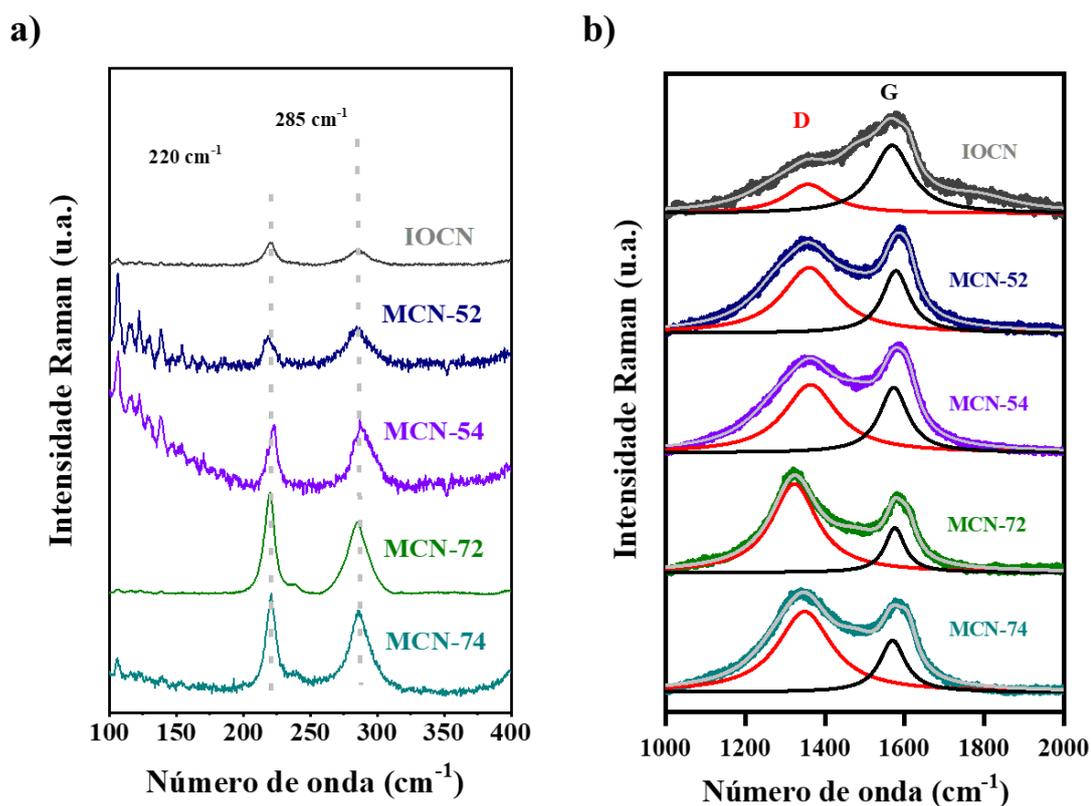
Portanto, os processos de preparação utilizados (carbonização hidrotérmica seguida de ativação termoquímica) foram eficientes para a formação da fase magnética nanométrica encapsulada na matriz carbonácea. Imagens MET (Figura 23) sugerem nanopartículas com diâmetro < 9 nm. Além disso, o processo de ativação termoquímica não eliminou as nanopartículas da fase inorgânica e, efetivamente, atuou na transformação das propriedades composicionais, morfológicas e texturais da fase carbonácea.

A fim de obter uma melhor compreensão da ordem a curta distância, especialmente na fase carbonácea, foram realizadas medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman das amostras. Os espectros Raman de todas as amostras na faixa de $100-400\text{ cm}^{-1}$ são mostrados na Figura 18a. Todos os espectros exibiram bandas em 220 e 285 cm^{-1} atribuídos a fase óxido de ferro (DE FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; DE OLIVEIRA, M. T., 1997). Outra observação foi que a relação sinal-ruído diminuiu para essas bandas com o aumento da temperatura da ativação de 500 para $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, sugerindo aumento de cristalinidade dos óxidos de ferro presentes na matriz carbonácea.

A Figura 19 apresenta o espectro Raman na região de 100 a 2000 cm^{-1} para o nanocompósito MCN-74. Tal espectro revela todas as bandas Raman referentes ao óxido de ferro e a fase carbonácea. As bandas centradas em torno de 220 , 285 , 394 , 489 e 600 cm^{-1} representam a assinatura da fase hematita (DE FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; DE OLIVEIRA, M. T., 1997; LOPES, L. C. *et al.*, 2018). As bandas centralizadas em torno de 220 e 489 cm^{-1} podem ser atribuídas aos dois modos A_{1g} , enquanto as bandas centralizadas em torno de 285 , 394 e 600 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos E_g da fase de hematita (CHEN, M. *et al.*, 2016; DE FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; DE OLIVEIRA, M. T., 1997; MA, J. *et al.*, 2013). Dessa forma, não foram identificadas bandas nos espectros Raman que poderiam ser atribuídas às fases de ferro identificadas nos DRX (Fe_3O_4 , FeO e Fe^0). No entanto, as fases reduzidas de ferro são termodinamicamente menos estáveis e são propensas à oxidação *in situ* com o aquecimento local promovido pela irradiação do laser para a excitação espectral. Como o espectro Raman foi coletado utilizando um laser com potência substancial existe a possibilidade da transformação da fase magnetita (encontrada em maior porcentagem na amostra) seja transformada em hematita (DE FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; DE OLIVEIRA, M. T., 1997). De Faria, Silva e de Oliveira (1997) relataram um estudo que mostra a dependência da potência do laser nos espectros de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro. Uma variação de 10% na potência do laser é suficiente para promover mudança de fase de magnetita para hematita. Assim, nos

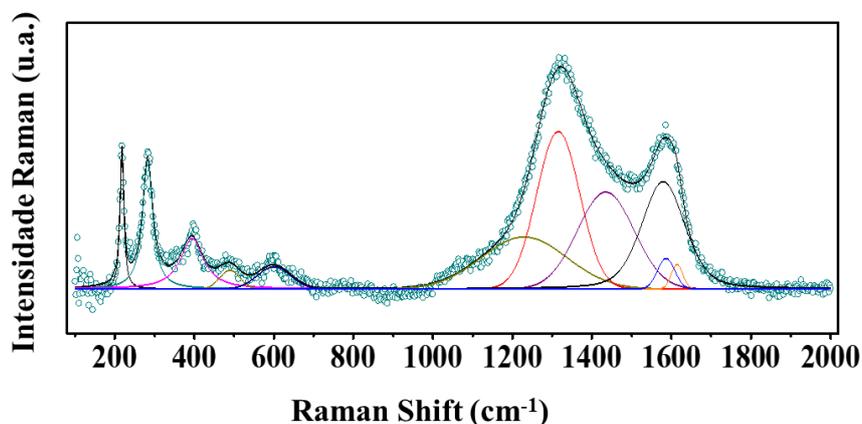
espectros apresentados nesta Tese não foram identificadas assinatura espectral da fase magnetita por espectroscopia Raman.

Figura 18 – Espectros Raman dos nanocompósitos carbonáceos obtidos por carbonização hidrotérmica da glicose (IOCN) e por ativação termoquímica (MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74) na (a) região de baixa frequência (100 – 400 cm^{-1}); (b) de alta frequência (1000 – 2000 cm^{-1}). Os espectros foram obtidos usando o laser de comprimento de onda de excitação de 633 nm.



Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

Figura 19 - Espectro Raman na região de 100-2000 cm^{-1} para o nanocompósito MCN-74 com deconvolução das bandas. Os espectros foram obtidos usando o laser de comprimento de onda de excitação de 633 nm.



Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

A região de alta frequência (1000-2000 cm^{-1}) nos espectros Raman fornece informações sobre a fase carbonácea dos nanocompósitos (Figura 18b). Todos os espectros exibiram bandas centradas em 1348 cm^{-1} (banda D) e 1580 cm^{-1} (banda G), sugerindo a coexistência de domínios ordenados (grafíticos) e desordenados. Especificamente, a banda D indica a presença de defeitos estruturais relacionados à existência de ligações do tipo sp^3 , vacâncias e a presença de heteroátomos como, por exemplo, o nitrogênio. A eliminação de grupos funcionais além de promover o surgimento de regiões grafíticas também leva a formação de defeitos pontuais. Enquanto a banda G refere-se à existência de ligações do tipo sp^2 presentes em carbono grafítico (CAZETTA, A. L. *et al.*, 2016; ZHANG, H. *et al.*, 2017).

No espectro Raman do nanocompósito IOCN, a banda G apresenta-se larga e difusa (Figura 18b), sugerindo heterogeneidade nos domínios carbonáceos formados durante o processo CHT. Além disso, o DRX do nanocompósito IOCN indicou que a fase carbonácea apresenta alto grau de desordem estrutural (Figura 17), corroborando com a não identificação de domínios ordenados no espectro Raman desta amostra. Por outro lado, as bandas D e G nos espectros das amostras ativadas termoquimicamente tornaram-se mais evidentes e com perfil diferente daquele observado na amostra precursora (IOCN). O grau relativo de grafificação nos nanocompósitos pode ser estimado pela razão I_D/I_G (Tabela 6). Os dados sugerem que o aumento da temperatura promove o aumento dos defeitos (maior I_D/I_G), enquanto o aumento da proporção de IOCN para KOH (razões 1:2 e 1:4 m:m) promove por sua vez uma queda na relação I_D/I_G . A maior quantidade de KOH tende a aumentar a fração de carbono grafítico na

estrutura da fase carbonácea, semelhante ao já reportado para outros agentes de ativação como, por exemplo $ZnCl_2$ (DUMAN, G. 2021).

Em suma, a avaliação dos espectros Raman indicou que o desordenamento da fase carbonácea aumenta devido ao aumento da temperatura de ativação e com a menor proporção mássica do nanocompósito precursor, ou seja, razão 1:2 (m:m) no processo de ativação. Ainda, a amostra MCN-72, que possui teor de carbono maior (50%) em comparação a MCN-74 (47%), apresenta maior desordem estrutural. Tais observações sugerem que o nanocompósito MCN-74, tem tendência a ter domínios mais grafitizados e, desta forma, a amostra poderia apresentar melhores resultados em processos de adsorção com substâncias que interagiriam por forças fracas do tipo π - π (fisissorção).

Tabela 6 - Razão das intensidades das bandas D e G obtidas a partir de espectros Raman normalizados para os nanocompósitos antes (IOCN) e após a ativação termoquímica (MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74). Os espectros Raman foram obtidos usando o laser de comprimento de onda de excitação de 633 nm.

Amostra	I_D/I_G
IOCN	0,43
MCN-52	1,06
MCN-54	1,04
MCN-72	2,00
MCN-74	1,55

Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

O efeito da temperatura de ativação na estrutura dos nanocompósitos também foi observado nos espectros FTIR (Figura 20a). Os perfis espectrais do carvão hidrotérmico e nanocompósito IOCN são típicos de material carbonáceo obtido pelo processo CHT de carboidratos. Ambos os espectros apresentam banda larga centrada em 3300 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos O-H dos grupos hidroxila. A parte alifática das cadeias carbonáceas é evidenciada pelas bandas de baixas e médias intensidades nas regiões de 2918 , 1430 e 1350 cm^{-1} , que podem ser atribuídas aos modos de estiramento e deformação C-H, respectivamente. As bandas próximas a 1700 e 1606 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos C=O em ácido carboxílico e C=C de domínios aromático, respectivamente (região desatacada na Figura 20a e ampliação na Figura 20b). As bandas na faixa espectral de 850 a 750 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações

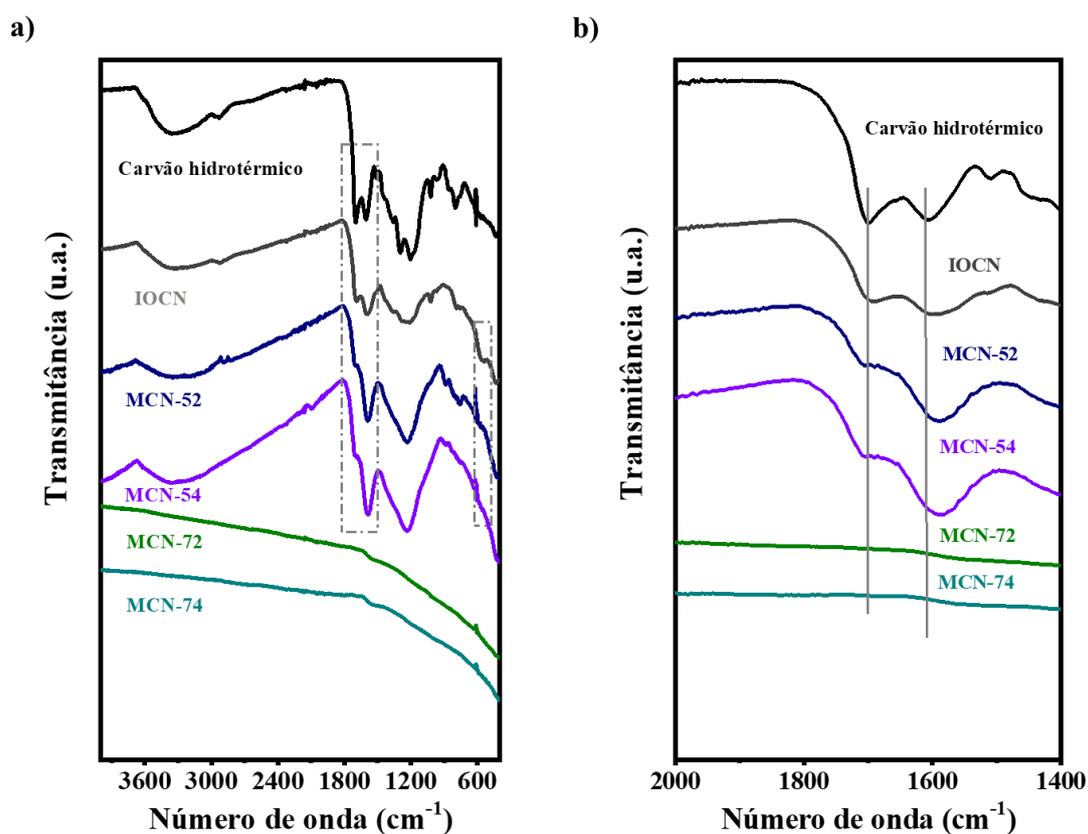
C-H fora do plano em anéis aromáticos, confirmando a presença de domínios aromáticos nestas amostras. As bandas restantes na região de $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas a vibrações C-O e C-O-C de anéis glicosídicos remanescentes ou das cadeias alifáticas presentes no carvão hidrotérmico (CHEN, M. *et al.*, 2016; DE FARIA, D. L. A. DE; SILVA, S. V.; OLIVEIRA, M. T., 1997; FERRARI, A. C.; BASKO, D. M., 2013; MA, J. *et al.*, 2013). A banda em torno de 560 cm^{-1} no espectro FTIR na amostra IOCN pode ser atribuída ao estiramento da ligação Fe-O (região desatacada na Figura 20a). (RATTANACHUESKUL, N. *et al.*, 2017; TANG, J. *et al.*, 2017).

Os espectros FTIR das amostras ativadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (MCN-52 e MCN-54), independentemente da razão mássica nanocompósito:agente de ativação utilizada, ainda mostraram bandas atribuídas às vibrações C-H e C-O, contudo com menores intensidades relativas, se comparado aos espectros das amostras precursoras. Tal observação sugere a redução do número destas ligações químicas nas amostras ativadas devido à eliminação de pequenas moléculas como H_2O , CO, CO_2 e hidrocarbonetos de baixo peso molecular (por exemplo, metano) (BACCILE, N. *et al.*, 2009; FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M., 2011). Além disso, observa-se um aumento relativo da intensidade da banda referente ao estiramento C=C (1585 cm^{-1}) em comparação à banda atribuída ao estiramento C=O (em 1700 cm^{-1}) (Figura 20b), indicando um aumento nos domínios aromáticos na matriz carbonácea e também eliminação dos grupos ácidos carboxílicos. Estes resultados são consistentes com aqueles observados na espectroscopia Raman. A banda atribuída a ligação Fe-O em 560 cm^{-1} foi observada nos espectros das amostras MCN-52 e MCN-54, porém com diminuição da intensidade relativa, possivelmente devido à lixiviação das fases de ferro com o processo de lavagem da amostra e/ou as mudanças de fases (registradas nos difratogramas de raios X) e a consequente diminuição relativa do número de ligações Fe-O devido à formação da fase de ferro metálico. No entanto, para amostras ativadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (MCN-72 e MCN-74), ocorre redução drástica nas intensidades relativas de todas as bandas, sugerindo eliminação significativa dos grupos funcionais nesta temperatura.

Desta forma, os resultados da espectroscopia FTIR somados aos resultados de espectroscopia Raman reforçam a hipótese de que as amostras tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ podem apresentar maior grau de grafitação podendo interagir via ligações $\pi-\pi$ com a molécula de corante azul de metileno selecionada para o estudo de adsorção. Em consequência da estrutura carbonácea, somado a presença de nanopartículas magnéticas, estes nanocompósitos poderiam apresentar boa capacidade de adsorção de substâncias aromáticas com posterior separação

magnética. Portanto, faz-se necessário também conhecer as propriedades morfológicas e texturais destas amostras.

Figura 20 – a) Espectros de FTIR do carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir de glicose (IOCN) e por ativação termoquímica (MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74); b) ampliação da região entre 2000 – 1400 cm^{-1} para os espectros mostrados na figura a.



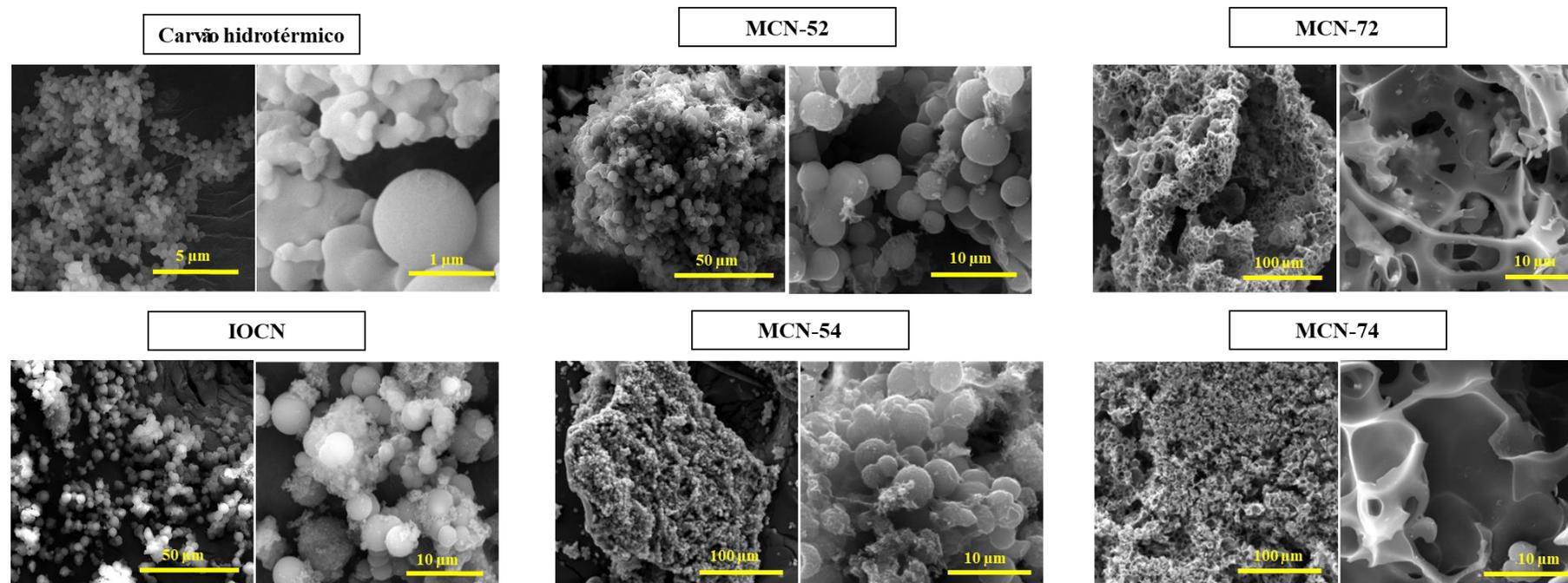
Fonte: Adaptado de VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

O processo de ativação termoquímica foi realizado na amostra precursora IOCN com o intuito de transformar simultaneamente a fase do óxido de ferro não magnéticas em fase magnética, bem como alterar propriedades estruturais, composicionais e, sobretudo, propriedades texturais. Contudo, as variações dos parâmetros da ativação termoquímica, principalmente, da temperatura resultaram em mudanças drásticas também do ponto de vista morfológico (Figura 21). As alterações morfológicas podem ser observadas nas imagens MEV em várias magnificações. Nas imagens MEV do carvão hidrotérmico e do nanocompósito

IOCN foram observadas partículas esféricas isoladas da ordem de alguns micrômetros (de 1 a 5 μm) juntamente partículas esféricas também micrométricas coalescidas. Tais observação são típicas de partículas de carvão hidrotérmico obtidas pelo processo CHT de carboidratos (CASTRO, M. O. *et al.*, 2017). Nas imagens MEV da amostra IOCN também pode ser observado aglomerados de nanopartículas.

Com o processo de ativação termoquímica a 500 °C (amostras MCN-52 e MCN-54), independentemente da razão de mássica IOCN:KOH, foi observada a manutenção da morfologia esférica das partículas carbonáceas e, dos aglomerados de nanopartículas. No entanto, há indicação de maior coalescência entre as esferas (Figura 21). Tal observação sugere a formação das primeiras cavidades irregulares na fase carbonácea. Aumentando a temperatura de ativação para 700 °C (amostras MCN-72 e MCN-74), independente da razão mássica KOH/IOCN, foi possível observar modificação drástica da morfologia. Nessas condições, as partículas esféricas se tornaram raras e a várias regiões amostradas sugerem cavidades microscópicas irregulares que podem estar interligadas ou não.

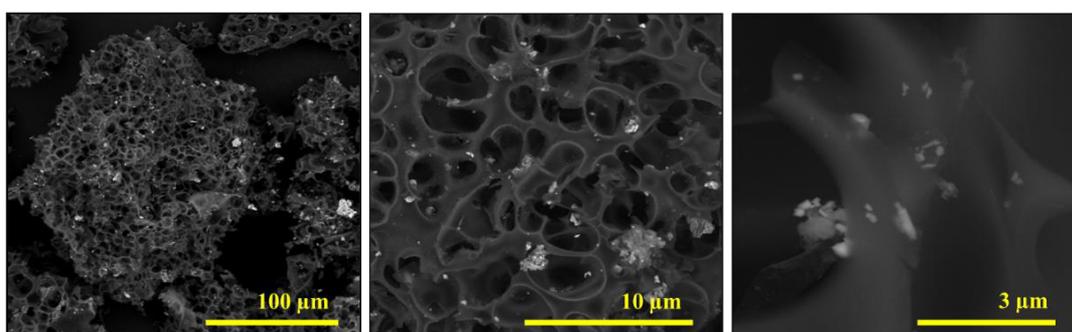
Figura 21 - Imagens MEV em distintas magnificações do carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir de glicose (IOCN) mostrando a transformação gradual da morfologia em consequência do aumento da temperatura de ativação termoquímica (MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74).



Fonte: Adaptado de VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

No estudo de microscopia, imagens MEV também foram obtidas por elétrons retroespalhados (BSE). Nestas imagens MEV-BSE (Figura 22) para a amostra MCN-74, que enfatizam o contraste do número atômico dos distintos elementos que compõem a amostra, podem ser identificados aglomerados com contraste mais brilhante com distintos tamanhos distribuído em toda a amostra, podendo ser atribuídos às fases relacionadas ao ferro. Este resultado corrobora com aqueles de mapeamento elementar por EDS (ver Figura 16e - h) onde foi confirmada a presença de fases relacionadas ao ferro.

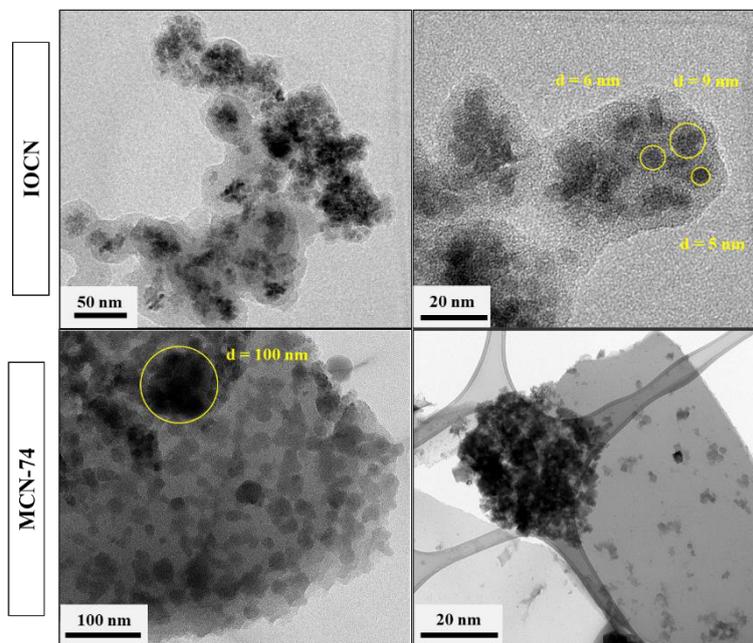
Figura 22 - Imagens MEV obtidas por elétrons retroespalhados (BSE) da amostra MCN-74 em distintas magnificações. Os pontos mais brilhantes nas imagens indicam a presença das fases contendo ferro.



Fonte: Adaptado de VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

As imagens MET (Figura 23) apontam a presença de nanopartículas de óxido de ferro distribuídas por toda a fase carbonácea no nanocompósito IOCN. As imagens mostram que camada de carbono revestem as nanopartículas de óxido férrico reforçando a formação de uma estrutura *core-shell* defendida por vários autores. Conforme sugerido pelas imagens de microscopias os aglomerados de nanopartículas encapsulado na matriz carbonácea podem ter tamanhos < 10 nm (detalhe das regiões referidas na Figura 23). Nas imagens MET do nanocompósito ativado (amostra MCN-74) é possível observar a morfologia irregular das partículas do material carbonáceo (com ordem de tamanho de $\sim 1\mu\text{m}$) e aglomerados de nanopartículas (< 20 nm). Não foi possível definir com precisão as regiões das fases inorgânica e carbonácea por estas imagens. Contudo, o conjunto de imagens MEV-BSE, MEV-EDS e MET sugerem o encapsulamento das fases de ferro antes e após a ativação termoquímica. Esta configuração pode evitar a rápida oxidação das fases reduzidas de ferro (Fe_3O_4 e Fe^0) que são responsáveis pela propriedade magnética dos nanocompósitos levando à aplicabilidade desejável de adsorvente magnético.

Figura 23 - Imagem TEM para amostra IOCN, nanopartículas da fase de óxido de ferro, encapsuladas na fase carbonácea. Matriz carbonácea da amostra MCN-74 e nanopartículas de morfologia irregulares.



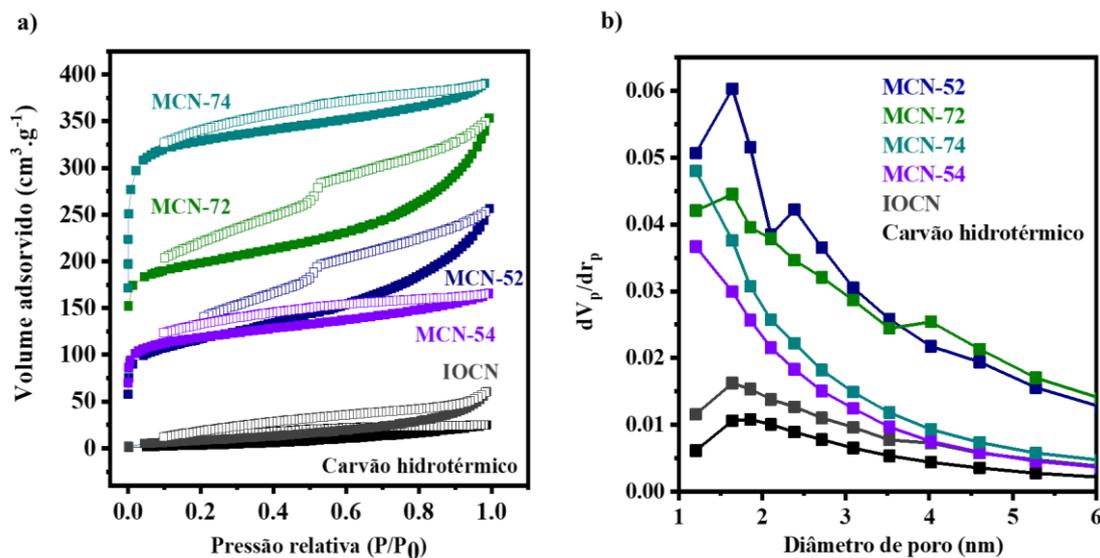
Fonte: Adaptado de VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

O efeito da ativação termoquímica (temperatura e razão mássica IOCN:KOH) nas propriedades texturais dos nanocompósitos foi investigado por adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Nas isotermas apresentadas na Figura 24a foi observado aumento do volume adsorvido de N_2 para as amostras submetidas ao processo de ativação termoquímica. Adicionalmente, as isotermas referentes às amostras ativadas (MCNs) também mostraram variações no volume de gás adsorvido entre si evidenciando que a variação dos parâmetros de ativação (temperatura e razão mássica IOCN:KOH) influenciaram decisivamente nas propriedades texturais das amostras.

As isotermas de adsorção-dessorção do carvão hidrotérmico e do nanocompósito IOCN apresentaram perfis semelhantes, assim como, perfis semelhantes de distribuição de tamanho dos poros (Figura 24a e b, respectivamente). De acordo com a classificação IUPAC de isotermas, carvão hidrotérmico e o nanocompósito IOCN apresentaram isotermas do tipo III (THOMMES, M. *et al.*, 2015), típicas de sólido não poroso. Neste tipo de sólido, as moléculas do adsorvato são agrupadas em locais mais favoráveis na superfície e não se difundem. Os materiais carbonáceos produzidos pelo processo CHT são comumente descritos como não porosos (GONG, Y. *et al.*, 2014; LI, M.; LI, W.; LIU, S., 2011; TITIRICI *et al.*, 2012).

Para as amostras dos nanocompósitos MCN-52 e MCN-72 foram observadas isotermas do tipo IVa, o que indica a presença de mesoporos nas amostras. Os perfis de histereses do tipo H2 para as isotermas destas amostras confirmam a predominância de mesoporos ligados à superfície externa através gargalos estreitos (SILVESTRE-ALBERO, A. *et al.*, 2012; THOMMES, M. *et al.*, 2015). As isotermas das amostras MCN-54 e MCN-74 foram classificados como sendo do tipo Ib. Tais isotermas são típicas de sólidos contendo microporos largos e mesoporos estreitos ($< \sim 2,5$ nm) (THOMMES, M. *et al.*, 2015). O loop de histerese do tipo H4 observado nestas isotermas foi associado ao preenchimento de microporos. Este perfil é frequentemente encontrado materiais carbonáceos com a mistura de micro- e mesoporos, indicando que tais amostras dispõem da coexistência dos dois tamanhos de poros (ver Tabela 6) (THOMMES, M. *et al.*, 2015; WU, YAN *et al.*, 2017). Para a mesma razão mássica entre o precursor e o agente de ativação, observa-se distribuição do tamanho dos poros semelhantes (Figura 20b). Portanto, a avaliação das isotermas, curvas distribuição do tamanho de poros e os perfis de histereses sugerem que tanto a temperatura quanto a razão mássica do agente de ativação afetam as propriedades texturais dos nanocompósitos.

Figura 24 - a) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$; (b) curvas de distribuição do tamanho dos poros para o carvão hidrotérmico e nanocompósitos (IOCN, MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74).



Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

As propriedades texturais das amostras obtidas por isotermas de adsorção-dessorção são resumidas na Tabela 7. Conforme discutido anteriormente, o perfil das isotermas do carvão hidrotérmico e nanocompósito IOCN indicaram sólidos com ausência de porosidade, justificando o fato destas amostras apresentarem baixas áreas superficiais específicas (S_{BET}) de 19,0 e 37,0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Quando a ativação termoquímica foi realizada observou-se um aumento expressivo nas áreas S_{BET} para o intervalo de 320 a 760 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Além disso, também foi determinada a área superficial específica dos microporos (S_{micro}) usando o método *t-plot*. Os nanocompósitos MCNs mostraram S_{micro} entre 434 e 1580 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, sendo a maior S_{micro} observada para a amostra MCM-74 (Tabela 7). O diâmetro médio dos poros obtido pelo método BJH indica que todas as amostras MCNs apresentaram diâmetro médio dos poros variando de 3,1 a 4,9 nm. Vale ressaltar que o diâmetro médio dos poros dos nanocompósitos obtidos com razão mássica IOCN/KOH 1:4 foi menor do que para aqueles obtidos com razão 1:2, sugerindo a formação de maior número de microporos para amostras com incremento da razão IOCN/KOH. Tal constatação também foi verificada por meio dos perfis das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , conforme supramencionado.

Tabela 7 - Propriedades texturais das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C para o carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos magnéticos.

Amostra	S _{BET} ^a (m ² ·g ⁻¹)	S _{micro} ^b (m ² ·g ⁻¹)	Volume total dos poros (cm ³ ·g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume de microporos ^c (cm ³ ·g ⁻¹)	Volume total de mesoporos ^d (cm ³ ·g ⁻¹)
Carvão						
hidrotérmico (glicose)	19	e	e	e	e	e
IOCN	37	e	e	e	e	e
MCN-52	319	434	0,39	4,9	0,14	0,25
MCN-54	298	534	0,25	3,4	0,20	0,10
MCN-72	489	894	0,54	4,4	0,26	0,28
MCN-74	766	1580	0,60	3,1	0,54	0,06

^a Área superficial específica calculada pelo método BET ($p/p_0 = 0.99$).

^b Área superficial específica de microporos calculada pelo método *t-plot*.

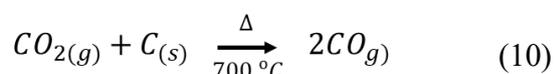
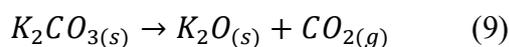
^c Volume de microporos calculado pelo método *MP plot*.

^d Volume total de mesoporos calculado pelo volume total de poros menos o volume de microporos.

^e Não se aplica.

Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

Ainda, foi observado maior volume de microporos para essas amostras (MCN-54 e MCN-74), como observado no método de análise de microporos (calculado pelo método MP) (Tabela 6). O aumento da quantidade de KOH na ativação termoquímica associado ao aumento da temperatura aumenta a extensão da oxidação do carbono estrutural, levando à geração de CO₂ conforme as Reações 9 e 10. Tal gás contribui positivamente para o desenvolvimento da porosidade através do processo semelhante a ativação física (JOSEPH, S. *et al.*, 2021; WANG, J.; KASKEL, S., 2012).



Assim, o nanocompósito MCN-74 produzido pelo aquecimento a 700 °C e a razão IOCN/KOH 1:4 (m:m) apresentou maior área superficial específica, maior área superficial específica de microporos, maior volume total de poros e maior volume total de microporos. Vale comentar, que as características texturais observadas para esta amostra somadas as demais propriedades discutidas anteriormente, torna o nanocompósito MCN-74 candidato a ser explorado como adsorvente multifuncional.

No tocante as propriedades magnéticas, as amostras foram analisadas por magnetômetro de amostra vibrante (Figura 25a). Um comportamento paramagnético típico foi observado para a amostra do nanocompósito IOCN, sendo a curva de magnetização apresentava-se como uma linha reta, sugerindo a formação de apenas fases não magnética como, por exemplo, a hematita (Fe_2O_3). As curvas de magnetização em temperatura ambiente para os nanocompósitos carbonáceos ativados (MCNs) mostraram histerese com boa simetria e magnetização moderada variando de 2,6 a 8,0 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figura 25a).

Os valores de magnetização encontrados são considerados relativamente baixo, embora os difratogramas de raios X (Figura 17) indicaram a presença das fases magnetita (Fe_3O_4) e ferro metálico (Fe^0) que são materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos, respectivamente, que apresentam elevados valores de magnetização. Os baixos valores de magnetização observados podem ser justificados devido a menor quantidade relativa das fases magnéticas frente a fase carbonácea e também devido ao encapsulamento das fases magnéticas na matriz carbonácea, um material diamagnético, atenuando a saturação da magnetização (efeito de supressão) (CHEN, T. *et al.*, 2014; CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. 2009; VIEIRA, A. P. *et al.*, 2011). O encapsulamento nas nanopartículas das fases magnéticas foi indicado pelas análises das imagens MET e MEV-EDS, Figura 16 e 23, respectivamente.

As histereses das curvas de magnetização das amostras MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74 revelaram pequena coercividade variando de 0,05 a 0,19 kOe (Tabela 8). Para um nanomaterial ser considerado superparamagnético este deve ter coercividade praticamente nula ($H_C \sim 0$) (CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D., 2009). Assim, para verificar o superparamagnetismo, o modelo de Langevin (Equação (4)) foi avaliado quanto a adequação dos dados experimentais da curva de magnetização da amostra MCN-74. Os dados referentes ao ajuste de tal função aos dados experimentais são apresentados na Figura 25b ($R^2 = 0,99555$). Tal resultado indica que curva de VSM obtida para amostra MCN-74 aproxima-se do modelo teórico de Langevin. Para as demais MCNs, não foi possível um ajuste utilizando a função de Langevin, provavelmente devido ao fato das amostras MCN apresentarem um comportamento de distribuição de tamanhos não homogênea, onde a propriedade magnética é comprometida

pela presença de partículas com diâmetros acima do diâmetro crítico para o superparamagnetismo. Além disso, a presença de outras fases cristalinas, como a hematita, pode contribuir para o desvio do comportamento superparamagnético.

$$M = M_s [\cotg (\mu H/k_B T) - k_B T/\mu H] \quad (4)$$

onde μ é o momento magnético de cada partícula, H é o campo magnético aplicado k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e M_s é a magnetização de saturação.

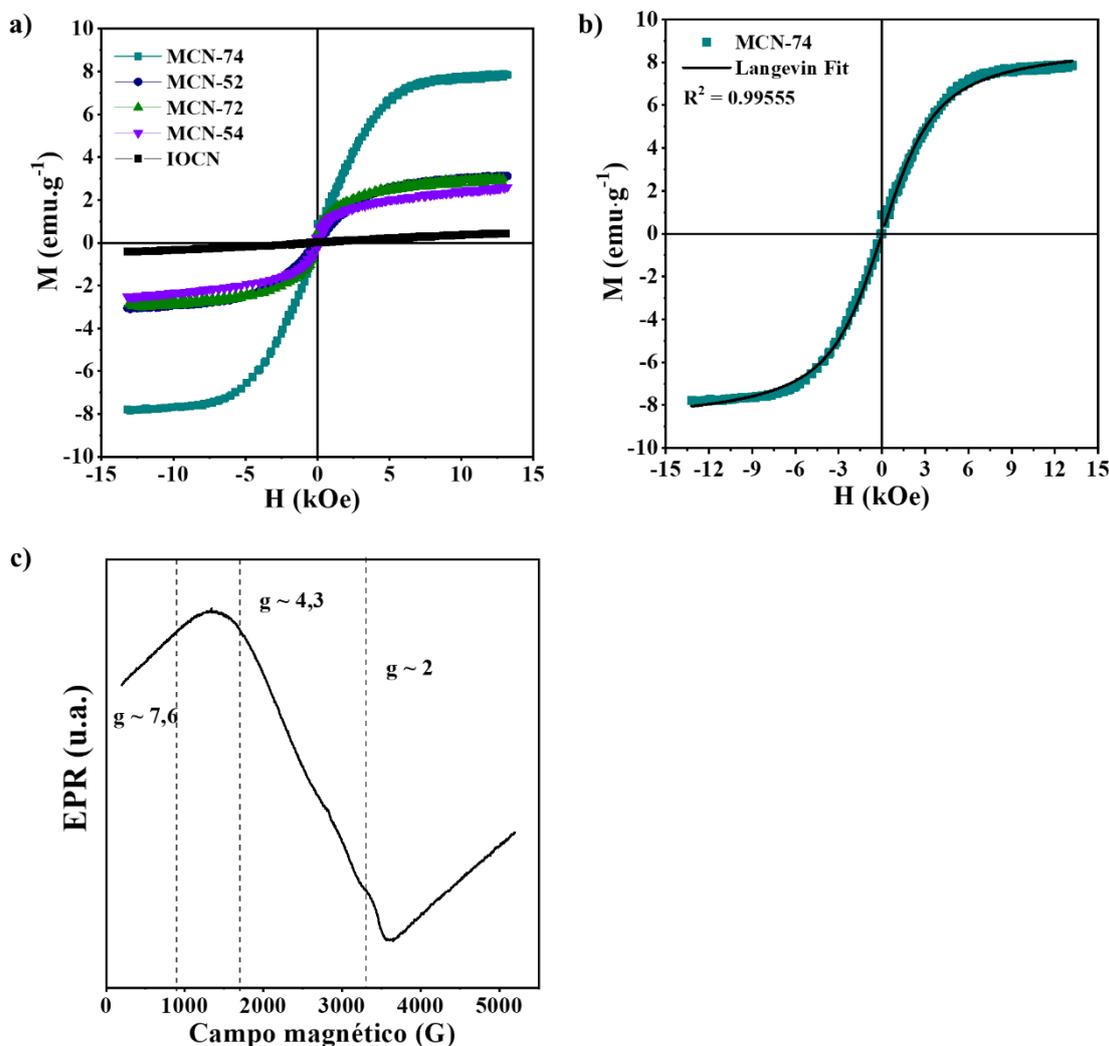
Por fim, as propriedades magnéticas apresentadas pelo nanocompósitos MCNs os colocam como candidatos a adsorventes magnéticos, onde a propriedade magnética facilitará a etapa de separação sólido-líquido de forma rápida na presença do campo magnético externo (ímã).

Tabela 8 - Propriedades magnéticas da amostra MCN-74.

Amostras	H_C (kOe)	M_r (emu·g⁻¹)	M_s (emu·g⁻¹)
MCN-52	0,19	0,24	2,60
MCN- 54	0,05	0,11	3,03
MCN-72	0,13	0,14	3,10
MCN-74	0,05	0,13	8,05

Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

Figura 25 – a) Curva de magnetização à temperatura ambiente para os nanocompósitos IOCN, MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74; b) Curva de magnética da amostra MCN-74 em temperatura ambiente ajustada para a função de Langevin; c) espectro de ressonância paramagnética eletrônica do nanocompósito carbonáceo magnético MCN-74.



Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica da amostra MCN-74 foi realizada de forma a complementar os estudos de difração de raios X (Figura 25c). O espectro obtido à temperatura ambiente revelou duas linhas de ressonância giroscópica amplas com fator giroscópio $g = 7,6$ (898 G) e $g = 2,0$ (3400 G). Tais ressonâncias são características dos íons Fe^{3+} em sítios tetraédricos e/ou octaédricos ligados a átomos de oxigênio (BERGER, R. *et al.*, 2000). A linha de ressonância estreita, centrada em torno de 3440 G ($g \sim 2$), está relacionada a presença de Fe^{3+} na fase Fe_3O_4 (TADYSZAK, K. *et al.*, 2017). Os espectros também indicam alterações na linha espectral acima de 3300 G que denotam fatores $g < 2$, provavelmente de

compostos contendo Fe^{3+} com momento de spin $S = 1/2$, típico da fase Fe_3O_4 (TADYSZAK, K. *et al.*, 2017). Além disso, uma segunda linha muito mais ampla entre 2850-3600 G, centrada em torno de 3230 G, pode ser atribuída às nanopartículas de ferro metálico (Fe^0) (GRISCOM, D. L.; FRIEBELE, E. J.; SHINN, D. B., 1979). Adicionalmente, a linha em 1700 G ($g = 4,3$) está relacionada à fase wustita (FeO) contendo Fe^{2+} (GRISCOM, D. L.; FRIEBELE, E. J.; SHINN, D. B., 1979). Em resumo, os resultados de EPR corroboraram com a identificação das fases pela difração de raios X (Figura 17 e Tabela 4). O valor de $g = 2$ também pode ter atribuído do material carbonáceos do tipo carvão hidrotérmico. Gao, P. *et al.* (2018) sugerem que o processo CHT em temperaturas entre 240 e 260 °C apresentam espectros EPR com fato g variando na faixa de 2,0030–2,0040. Segundo os autores, os valores sugerem a oxidação da hidroxila do grupo fenol presentes no carvão hidrotérmico obtido a partir da palha do arroz. Tal reação é catalisada por moléculas de água em condição subcrítica. Valores próximos de g foram sugeridos igualmente por Zhu, Y. *et al.*, 2019. Neste último foram relatadas reações de CHT utilizando lodo de esgoto em temperaturas variando entre 120 a 280 °C (Gao, P. *et al.*, 2018; Zhu, Y. *et al.*, 2019).

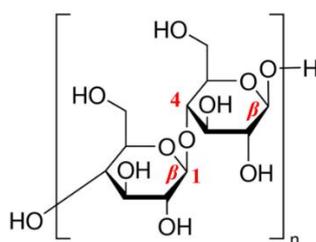
As propriedades dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos foram estrategicamente desenvolvidas para que os nanomateriais sejam candidatos a atuar como adsorventes multifuncionais. O estudo preliminar de adsorção do corante azul de metileno e a escolha da melhor amostra a ser avaliada quantitativamente quanto a capacidade adsortiva será apresentada na seção 4.5.

4.2 Carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir de celulose

No sentido aumentar a complexidade de fonte de carbono utilizada no processo CHT, a celulose apresenta-se como um modelo intermediário entre moléculas de carboidratos de baixo peso molar e biomassa *in natura*, como, por exemplo, bagaço de cana-de-açúcar. A proporção relativa de celulose na biomassa varia de acordo com sua origem, sendo valores entre 20% e 45% normalmente encontrados para resíduos agrícolas. A celulose é um polímero de cadeia longa formada por subunidades D-glicose ligadas por ligações β -(1,4)-glicosídica conforme Figura 26 (KUMAR, P. *et al.*, 2009; TITIRICI, M. M. *et al.*, 2012). Desta forma, a carbonização hidrotérmica da celulose complementa o entendimento do sistema obtido a partir da glicose e, também poderá facilitar o entendimento da carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar, uma vez que este biopolímero faz parte da sua composição, cerca de 27 – 54% (GONZÁLEZ-GARCÍA, P. 2018).

Sevilla e Fuertes (2009) sugeriram que a conversão da celulose em carvão hidrotérmico ocorre na faixa de temperatura entre 220 e 250 °C (SEVILLA, M.; FUERTES, A. B., 2009). Assim, a temperatura de 250 °C foi escolhido para as carbonizações hidrotérmicas da celulose e bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 26 - Estrutura do biopolímero de celulose.



Fonte: Adaptado de <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigma/c8002>.

A composição química elementar CHN da celulose e das diferentes amostras foram listadas na Tabela 9. O teor de carbono aumentou de 40,8% na celulose para 71,7 e 64,3% no carvão hidrotérmico (amostra CH) e nanocompósito óxido de ferro@carvão hidrotérmico (amostra NCFe), respectivamente. Ao mesmo tempo, há redução no teor de hidrogênio, o que é consistente com a reação de desidratação (eliminação de H₂O). Conseqüentemente, as razões atômicas H/C para as amostras CH (0,7) e NCFe (1,0) exibiram valores menores do que a matéria-prima precursora (1,8). Esta redução no valor da razão atômica H/C sugere que reações

de desidratação e descarboxilação ocorreram durante a CHT, resultando na estrutura do carvão hidrotérmico (KHOSHBOUY, R.; TAKAHASHI, F.; YOSHIKAWA, K., 2019). Para as amostras ativadas (ACH e ANCF_e) foram observados teores de C e H menores se comparado com as amostras precursoras CH e NCF_e (Tabela 9).

No processo de ativação proposto, o agente de ativação (KOH) reage com o carvão hidrotérmico gerando a estrutura porosa consequentemente com menor teor de C e H, conforme pode ser visto nas reações 6 e 7 (WANG, J.; KASKEL, S., 2012). Assim, como consequência foi observado a diminuição do valor da razão atômica H/C. A presença de nitrogênio nos nanocompósito (NCF_e e ANCF_e) também foi observada, uma vez que se utilizou o mesmo sal férrico (nitrato de ferro) e mesma concentração do que aquela utilizada na preparação dos nanocompósitos utilizando glicose como fonte de carbono. As amostras CH e ACH não apresentam nitrogênio em sua composição uma vez que o precursor celulose não apresenta nitrogênio em constituição (Tabela 9).

Tabela 9 - Composição elementar CHN do carvão hidrotérmico obtido a partir do processo CHT da celulose (CH) e nanocompósito óxido de ferro@carvão hidrotérmico (NCF_e) e das respectivas amostras ativadas termoquimicamente (ACH e ANCF_e). As quantidades de óxido de ferro e Fe³⁺ foram obtidas através do resíduo das análises termogravimétricas (TG) em ar sintético.

Amostra	Composição elementar			H/C	Curva TG		
	C (%)	H (%)	N (%)		H ₂ O (%) ^a	Resíduo (%) ^b	Fe ³⁺ (%) ^a
Celulose	40,8	6,28	<i>n</i>	1,8	-	-	-
CH	71,7	4,2	<i>n</i>	0,7	-	-	-
ACH	57,3	1,1	<i>n</i>	0,2	-	-	-
NCF_e	64,3	5,3	2,8	1,0	3,0	8,0	5,6
ANCF_e	49,6	2,0	1,7	0,5	25,0	11,0	8,0

^aTeor de água foi determinado a partir da perda de massa até 130 °C;

^bResíduo da curva TG em 600°C;

^cCalculado a partir do resíduo do TG;

n não se aplica.

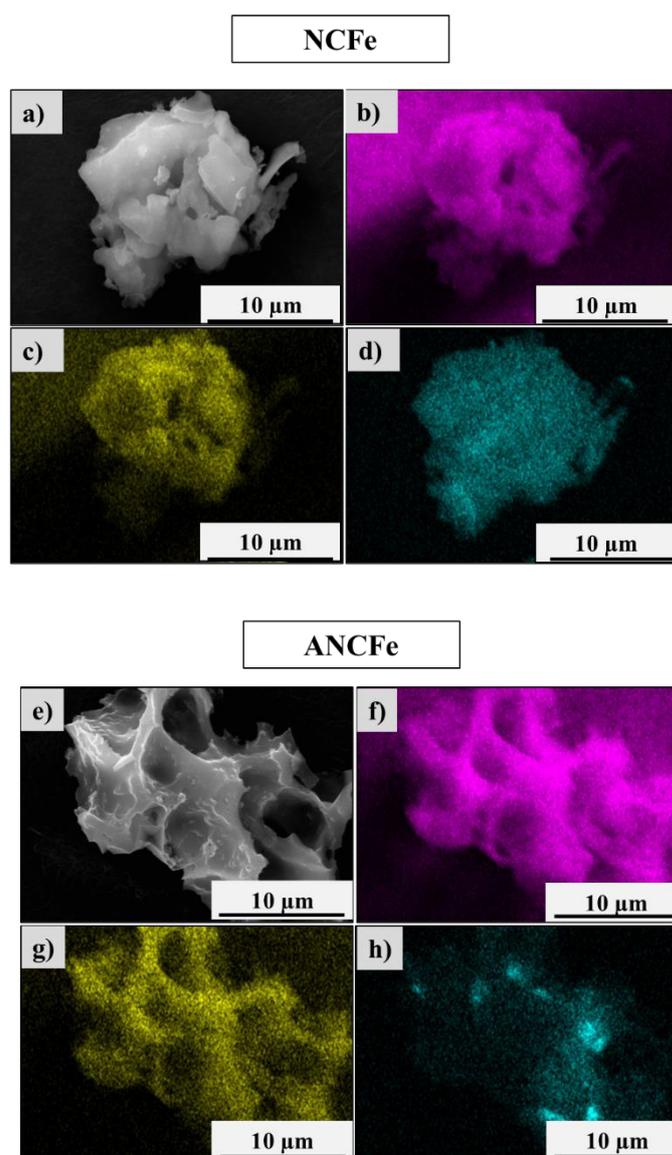
Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio das curvas TG em atmosfera oxidante calculou-se teor de ferro nos nanocompósitos da mesma maneira como foi realizado para as amostras obtidas pelo processo CHT da glicose (Apêndice B). Para este cálculo, utilizou-se a massa residual como sendo exclusivamente composta por Fe_2O_3 , uma vez que as análises termogravimétricas foram realizadas em ar sintético (Tabela 9). Para os nanocompósitos NCFe e ANCFe foram observados dois eventos térmicos principais: i) perda de massa até 130 °C atribuído à eliminação de água adsorvida; ii) perda de massa no intervalo entre 250 – 550 °C atribuído a combustão do material carbonáceo. É importante mencionar que o teor de H_2O presente na amostra do nanocompósito tem influência na composição do material final ativado, visto que amostra ativada apresenta 8x água que a amostra não ativada. O valor calculado do teor de ferro nas amostras NCFe e ANCFe foi de 5,6 e 8,0%, respectivamente. Desta forma verificou-se que o teor real de ferro nos nanocompósitos estão abaixo do valor nominal (10%). Os valores dos teores de ferro nestas amostras estão abaixo daqueles observados para as amostras obtidas a partir de glicose. Esta diferença pode ser atribuída ao mecanismo de formação do carvão hidrotérmico a partir de molécula (glicose) e polímero (celulose). O trabalho de Falco, C.; Baccile, N.; Titirici, M. M. (2011) descreveu um estudo por espectros de Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C) dos carvões hidrotérmicos obtido a partir da celulose e glicose na mesma temperatura e diferentes tempos de reação. Neste trabalho, os autores concluíram que estruturas aromáticas no carvão hidrotérmico obtido a partir da celulose tendem a apresentar espécies químicas mais abundantes desde os estágios iniciais do processo de carbonização, ao contrário do que foi observado para o estudo utilizando a glicose como precursor. Por fim, os autores sugerem que a CHT da celulose não procede de forma semelhante como no caso da CHT da glicose. O principal mecanismo envolveria a transformação direta do substrato celulósico em um material carbonáceo composto de extensas redes aromáticas. Dito isto, há uma possibilidade a ser considerada que durante o processo de formação do nanocompósito carbonáceo possivelmente nem todas as nanopartículas de Fe_3O_4 formadas foram encapsuladas. Além disto, com o processo de ativação é possível ter perda das nanopartículas por lixiviação durante a lavagem das amostras (FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M., 2011).

Como se trata de estudo comparativo também foi realizado mapeamentos elementares EDS dos nanocompósitos NCFe e ANCFe, ou seja, antes e após o processo de ativação termoquímica. A Figura 27 mostra as imagens MEV e os respectivos mapas elementares para carbono (C), oxigênio e (O) e ferro (Fe) para os nanocompósitos NCFe e ANCFe. Os mapas elementares apresentados para a amostra NCFe mostraram distribuição espacial uniforme destes elementos por toda a região analisada (Figura 27a-d). Para o

nanocompósito ativado (amostra ANCFe), a distribuição espacial dos elementos carbono e oxigênio mostrou-se homogênea por toda a região analisada (Figura 27e-g). Porém, no mapa de ferro existem regiões com alta intensidade de sinal, que não são sobreponíveis ao mapeamento de oxigênio, sugerindo a existência de ferro metálico nesta amostra (Figura 27h), conforme já observado para os nanocompósitos ativados termoquimicamente obtidos a partir da glicose.

Figura 27 – a e e) Imagem MEV e mapeamento elemental EDS para b e f) carbono, c e g) oxigênio e d e h) ferro mostrando a distribuição destes elementos nos nanocompósitos NCFe e ANCFe.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas de raios X estão apresentados na Figura 28. Os difratogramas das amostras CH e NCFe apresentaram picos largados centrados na região de 23° (2θ), com características de halo-amorfo indicando a formação de material baixo ordenamento estrutural, perfil característico de material carbonáceo proveniente da carbonização hidrotérmica (GONZÁLEZ-GARCÍA, P., 2018; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B., 2009). Nos difratogramas das amostras ativadas termoquimicamente (AHC e ANCFE) observa-se deslocamento do pico largo para maiores ângulos, aproximadamente 25° (2θ), e a presença de pico largo de baixa intensidade por volta de 45° (2θ). Ambos os picos são característicos da fase carbonácea derivada de CHT, seguido da ativação termoquímica. Os picos foram atribuídos aos planos (002) e (101) de domínios de carbono grafítico (com célula unitária hexagonal) e presença de carbono *turbrostratic* (rede de camadas aleatória) (BAIG, M. M.; GUL, I. H., 2021; DA SILVA LIMA, P. N. *et al.*, 2022; SANGCHOOM, W.; MOKAYA, R., 2015). Perfis de difração semelhantes também foram obtidos por Da Silva Lima *et al.* (2022), estudando amostras de material carbonáceo obtido a partir do mesocarpo de babaçu produzido por meio da carbonização hidrotérmica a 180°C por 48 h, seguido da ativação com KOH a 750°C por 4 h e razão material carbonáceo:agente de ativação de 1:2 (m:m) (DA SILVA LIMA, P. N. *et al.*, 2022).

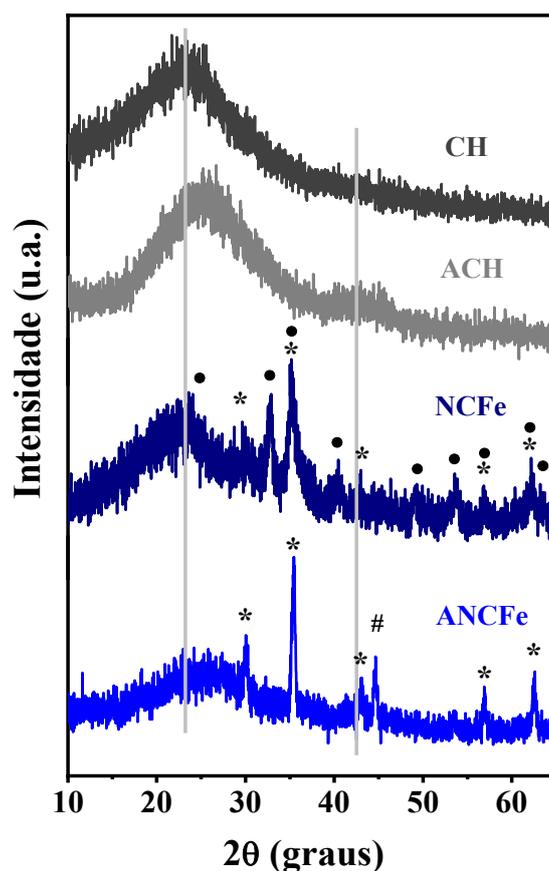
Nos difratogramas dos nanocompósitos também foram observados picos mais estritos que estariam relacionados às fases de óxidos de ferro, além dos picos largos supracitados atribuído a fase carbonácea supracitados. Adicionalmente, a amostra NCFe apresenta resposta magnética logo após o processo CHT, sugerindo a presença de uma fase magnética encapsulada na matriz carbonácea, diferentemente da amostra IOCN (amostra não magnética). Nanocompósitos magnéticos do tipo $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ derivados do processo CHT já foram relatados na literatura (LARANJA, M. J. *et al.*, 2022; RATTANACHUESKUL, N. *et al.*, 2017). No entanto, ainda não foi elucidado o mecanismo envolvido na formação de fase magnética. A formação desta fase poderia estar associada a temperatura de carbonização mais elevada (250°C), gerando um ambiente mais redutor e promovendo a geração de fases óxido de ferro mais reduzidas.

O difratograma do nanocompósito NCFe apresentou dois conjuntos de picos, sendo o primeiro em $30, 35, 43, 57$ e 62° (2θ) atribuído a fase magnetita (Fe_3O_4) (COD ID 9002318) e o segundo em $22, 33, 35, 40, 49, 53, 57, 62$ e 63° (2θ) atribuído a fase hematita (Fe_2O_3) (COD ID 9009782). O difratograma da amostra ANCFE apresentou picos centrados em $30, 35, 43, 57$ e 62° (2θ) e 45° (2θ) sugerindo a mistura de fases entre magnetita (COD ID 9002318)

e ferro metálico (α -Fe) (COD ID 9016518). A presença de ferro metálico também foi sugerida pelos mapas elementares EDS (Figura 27).

Para a atribuição das fases inorgânicas presentes nos nanocompósitos de forma mais assertiva também foi realizado o refinamento Rietveld para os difratogramas das amostras NCFe e ANCFe. A Tabela 10 apresenta as fases identificadas e suas respectivas concentrações relativas. O nanocompósito carbonáceo magnéticos NCFe apresentou em sua composição 47,5% de hematita e 52,5% de magnetita. Por outro lado, a composição da amostra ANCFe foi de 86,7% de magnetita e 13,3% de ferro metálico.

Figura 28 - Difratogramas de raios X para as amostras CH, ACH, NCFe e ANCFe obtidas a partir da celulose. As atribuições das fases relacionadas ao elemento ferro foram: (•) Fe_2O_3 ; (*) Fe_3O_4 ; (#) α -Fe. Os difratogramas foram obtidos usando radiação monocromática do elemento cobalto ($\lambda = 0,179$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 - Dados do refinamento Rietveld dos nanocompósitos NCFe e ANCFE obtidos a partir da celulose antes e após o processo de ativação termoquímica: (%) composição da fase e (*sig*) adequação do ajuste do refinamento.

Amostra	Fase	Simetria da célula unitária	Grupo espacial	Parâmetros de rede		Diâmetro (nm)	(%)	sig
				a (Å)	c (Å)			
NCFe	Fe ₃ O ₄	Cúbica	Fd- $\bar{3}m$	8,3968	-	8,9	47,5	0,98
	α -Fe ₂ O ₃	Trigonal	R-3c:H	5,0356	13,7489	20,9	52,5	
ANCFE	Fe ₃ O ₄	Cúbica	Fd- $\bar{3}m$	8,3900	-	33,4	86,7	0,95
	α -Fe	Cúbica	Im- $\bar{3}m$	2,8673	-	47,5	13,3	

Fonte: Elaborado pelo autor.

A caracterização estrutural dos materiais carbonáceos obtidos a partir da celulose foi acrescida das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), Figura 29. De forma geral, os perfis espectrais das amostras CH e NCFe são típicos de material carbonáceo obtido por carbonização hidrotérmica. Sevilla e Fuertes (2009) realizaram estudo de CHT da celulose na faixa entre 200 – 250 °C. Os espectros FTIR obtidos por estes autores sugerem que a amostra tratada a 200 °C não apresentou nenhuma alteração na estrutura da celulose. Em contraste, as amostras obtidas por reações em temperaturas > 220 °C exibem espectros FTIR completamente diferentes indicando a carbonização (SEVILLA, M.; FUERTES, A. B., 2009).

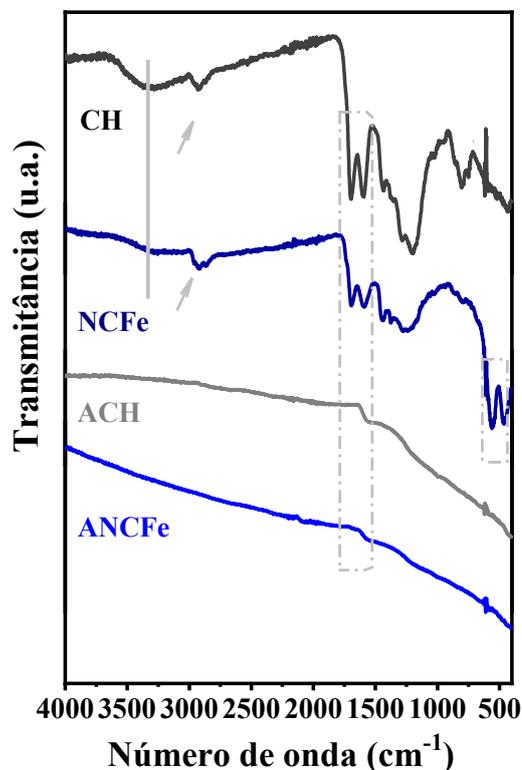
Os espectros das amostras CH e NCFe apresentaram uma banda larga de baixa intensidade centrada em 3320 cm⁻¹, atribuída aos estiramentos O-H de grupos hidroxilas. As bandas de baixa intensidade, centradas em 2928 e 2870 cm⁻¹ foram atribuídas aos estiramentos assimétricos da ligação C-H de grupos -CH₂ e -CH₃ (indicado com seta na Figura 29). As bandas em aproximadamente 1700 e 1590 cm⁻¹ (região destacada na Figura 29) foram atribuídas a ligação C=O (de carbonilas em quinona, éster ou ácido carboxílicos) e vibrações C=C (de domínios aromáticos), respectivamente. Observaram-se pequenos deslocamentos para menores números de onda nas bandas supracitadas no espectro da amostra NCFe. Tais deslocamentos foram atribuídos à interação da matriz carbonácea com as nanopartículas de óxido de ferro. A banda larga no intervalo de 1350-950 cm⁻¹ pode ser atribuída às diferentes vibrações envolvendo ligação C-O (de hidroxila, éster ou éter) C-O-C de anéis glicosídicos remanescentes incorporados a matriz carbonácea do carvão hidrotérmico. As bandas na região 800 e 750 cm⁻¹

foram atribuídas vibrações C-H fora do plano em anéis aromáticos, sugerindo mais uma vez a presença destes domínios na matriz carbonácea aromáticos (JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P., 2016; LI, M.; LI, W.; LIU, S. 2011; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. 2009; TANG, J. *et al.*, 2017; WU, Y. *et al.*, 2017; ZHU, X.; LIU, Y.; QIAN, F. *et al.*, 2014).

Com relação aos espectros FTIR das amostras ativadas ACH e ANCF_e foram observadas reduções drásticas nas intensidades relativas de todas as bandas atribuídas a vibrações O-H, C-H, C=O, C=C, C-O e C-O-C. Tal perfil espectral já tinha sido constatado para as amostras ativadas obtidas a partir da glicose. A redução das bandas supramencionadas, sugere a eliminação H₂O, CO, CO₂ ou hidrocarbonetos de baixo peso molecular por intermédio das reações que ocorrem no processo de ativação realizado a 700°C, sob atmosfera de N₂ por 1h, e razão de 1:4 (matriz carbonácea:KOH).

Os espectros FTIR são similares aqueles dos nanocompósitos obtidos a partir de glicose, dado que passaram pelo mesmo processo reacional e apresentam composição química semelhantes. A exceção à essa observação são as bandas em 500 e 460 cm⁻¹ no espectro do nanocompósito NCF_e (menor região destacada na Figura 29). Tais bandas foram atribuídas aos estiramentos da ligação Fe-O, dos sítios tetraédricos e octaédricos em sua estrutura tipo espinélio relativo as fases magnetita (RATTANACHUESKUL, N. *et al.*, 2017; TANG, J. *et al.*, 2017). À medida que ocorre a ativação termoquímica o sinal referente a ligação Fe-O não é mais observada no espectro da amostra ativada (ANCF_e). A presença e ausência desta ligação em ambos os sistemas (glicose e celulose) sugerem a preparação de nanocompósitos (óxido de ferro@carvão hidrotérmico) estruturalmente semelhantes de acordo com as análises de FTIR e DRX. Desta forma, os sistemas obtidos a partir de glicose e celulose podem ser modelos de comparação para sistema obtido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, isto para as condições reacionais propostas nesta Tese.

Figura 29 - Espectros de FTIR dos materiais carbonáceos obtidos a partir da celulose na região do infravermelho médio (4000-400 cm^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo autor.

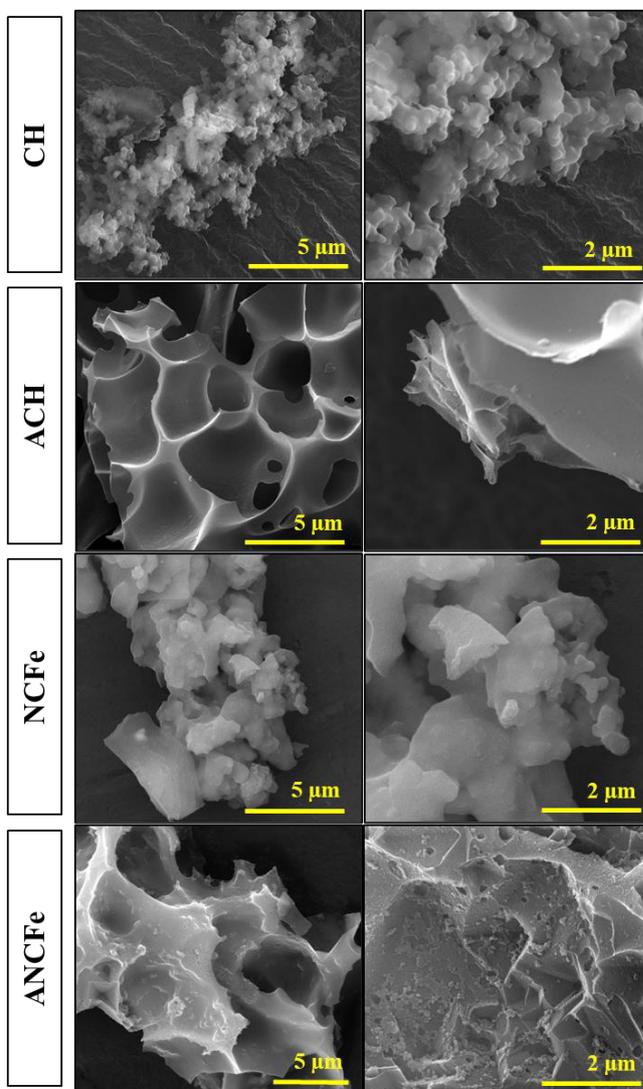
As partículas dos produtos da CHT da celulose sem e com a presença de ferro, amostra CH e NCFE, exibem morfologia bastante irregular (Figura 30). Na amostra CH foi observada partículas com morfologias irregulares com bordas arredondadas e característica de partículas coalescidas. Na amostra NCFE partículas também com morfologias irregulares foram observadas, no entanto, com aspecto de placas ou fragmentos. Desta maneira, as imagens MEV sugerem que a presença do sal férrico modificou a morfologia das partículas. A literatura também possui trabalhos que relataram a morfologia irregular para as partículas de carvão hidrotérmico obtido a partir da celulose, independente da temperatura de carbonização (FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M., 2011; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B., 2009).

Para as amostras ACH e ANCFE que foram submetidas a ativação termoquímica a 700 $^{\circ}\text{C}$ e razão de mássica do material carbonáceo:KOH 1:4 (m:m) foi observada nas imagens MEV mudança morfológica drástica com notável presença de cavidades irregulares da ordem micrômetros. Além disso, as imagens MEV de maior magnificação sugerem superfície lisa para a amostra ACH e rugosa para amostra ANCFE, sugerindo uma modificação devido a presença

de nanopartículas de ferro. As morfologias das partículas do sistema obtido a partir da celulose apresentam características pertinentes a cada processo que foi submetido, associado a presença ou não de nanopartículas de óxido de ferro. No entanto, a alteração morfológica promovida pelo processo de ativação termoquímica é equivalente entre as amostras ACH e ANCF_e, e semelhantes com a amostra MCN-74 (amostra obtida a partir da glicose).

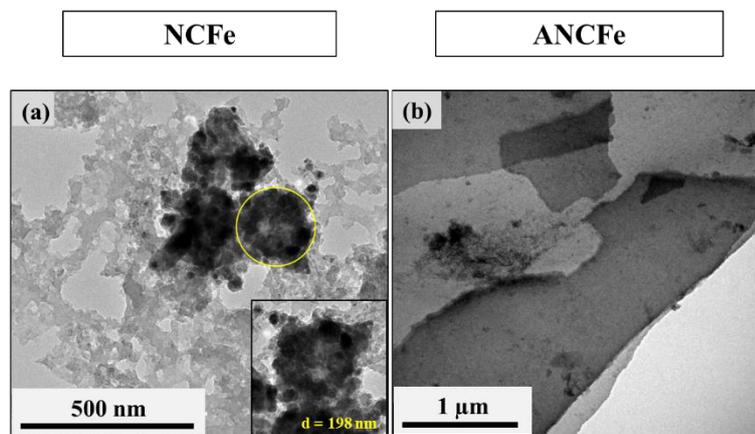
A imagem MET da amostra NCF_e, também sugere a presença no nanocompósito de aglomerados (~ 200 nm) de nanopartículas de óxido de ferro aparentemente revestida por camada(s) de material carbonáceo (Figura 31), assim como visto na Figura 23 (referente as imagens MET da amostra IOCN). Desta forma, é esperado observar regiões de encapsulamento das nanopartículas de óxido de ferro na matriz carbonácea. A imagem MET do nanocompósito ativado (amostra ANCF_e) revelou que as superfícies rugosas observadas nas imagens MEV, provavelmente, são formadas por material carbonáceo e aglomerados de nanopartículas de óxido de ferro evidenciado por algumas regiões mais escuras observadas nas imagens.

Figura 30 - Imagens MEV do carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização hidrotérmica da celulose (CH) e do nanocompósito NCFe mostrando a transformação da morfologia quando estes sistemas foram submetidos à ativação termoquímica a 700 °C e razão mássica material carbonáceo/agente de ativação de 1:4 (m:m) (amostras ACH e ANCFE).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31 - Imagem MET a) da amostra NCFe mostrando aglomerados de nanopartículas da fase de óxido de ferro, encapsuladas na fase carbonácea assemelhando-se a estrutura tipo *core-shell*; A figura ampliada destaca região contendo nanopartículas aglomeradas com diâmetro de 198 nm. b) amostra ANCFe mostrando a matriz carbonácea com regiões mais densas onde possivelmente estão aglomerados de nanopartículas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As propriedades texturais das amostras preparadas a partir da celulose foram estudadas por meio das suas respectivas isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Na Figura 32a é possível observar para as amostras ACH e ANCFe isotermas com perfil tipo *Ib*, típicas de material microporoso (poros com diâmetros não superiores a 2 nm) e mesoporos estreitos ($< \sim 2,5\text{ nm}$) (THOMMES, M. *et al.*, 2015). Os *loops* de histereses do tipo H4 foram observados nestas isotermas, associado ao preenchimento de microporos. Vale ainda comentar a expressiva quantidade de gás adsorvida, aproximadamente $400\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, em pressões relativamente baixas (p/p_0 menor do que 0,15). As isotermas das amostras precursoras (CH e NCFe) não foram medidas. No entanto, estas amostras tendem a ter características de sólidos não poroso, uma vez que foram obtidas por carbonização hidrotérmica (GONG, Y. *et al.*, 2014; LI, M.; LI, W.; LIU, S. 2011; YU, L. *et al.*, 2012).

Os valores de área superficial específica (S_{BET}) próximos de $1000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ são compatíveis com processo de ativação termoquímica que ambas as amostras foram submetidas (Tabela 10) (RODRÍGUEZ CORREA, C. *et al.*, 2018). A curva de distribuição do tamanho dos poros das amostras ACH e ANCFe são semelhantes (Figura 32b). De acordo com as informações descritas na Tabela 11, as amostras ativadas têm predominância de microporos. Assim, baseado no estudo de ativação termoquímica realizado com os nanocompósitos obtidos a partir da glicose e nestas amostras obtidas a partir de celulose, sugere-se que a distribuição do

tamanho e natureza geral de poros tem influência direta da razão de massa do material carbonáceo: agente de ativação.

De acordo com as reações envolvidas no processo de ativação termoquímica com KOH, as redes de carbono intercaladas com K metálico e outros compostos de K atuam como *templates* que são removidos com a lavagem, gerando assim microporosidade na estrutura carbonácea (Reações 6, 8 e 11). A área superficial de microporos foi calculada utilizando o método t-plot (Tabela 11). Amostra ACH ($2004 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) apresentou maior área e volume de microporos em comparação a amostra ANCFE ($1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) possivelmente devido a presença de nanopartículas na matriz carbonácea. A ativação com KOH é mais eficaz no sentido de aumentar significativamente a microporosidade da matriz carbonácea gerada a partir da CHT do que, por exemplo a ativação física com gás CO_2 (DUMAN, G., 2021; KHOSHBOUY, R.; TAKAHASHI, F.; YOSHIKAWA, K., 2019).

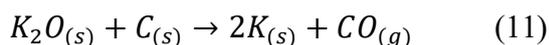
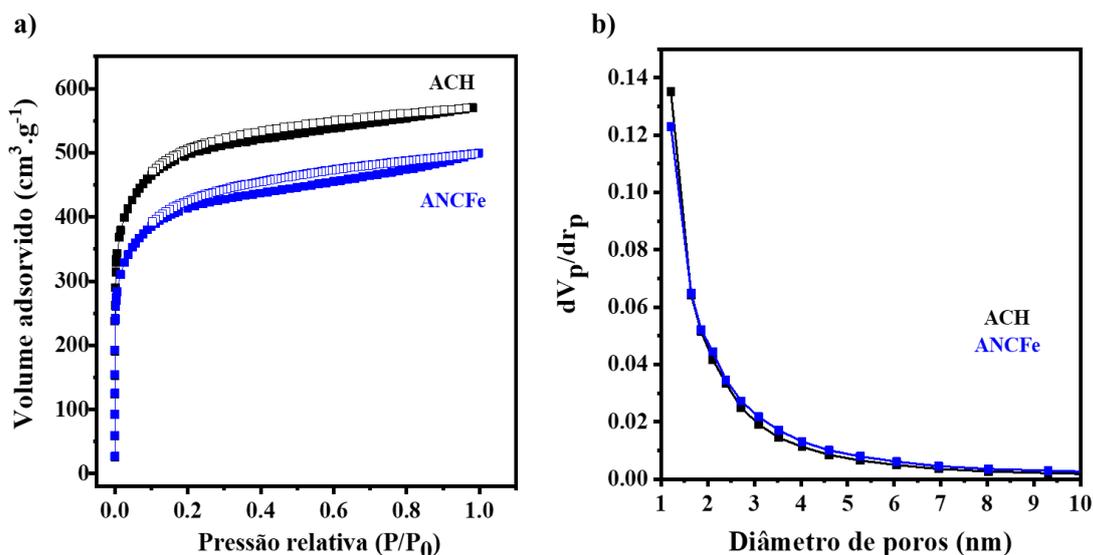


Figura 32 - a) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) curvas de distribuição do tamanho dos poros para as amostras do sistema da celulose que foram submetidas ao processo de ativação termoquímica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 - Propriedades texturais para as amostras ACH e ANCFE.

Amostra	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}}^{\text{b}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poro total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio do poro (nm)	Volume de microporo ^b ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de mesoporos ^c ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
ACH	1183	2004	0,88	2,98	0,85	0,03
ANCFE	999	1614	0,77	3,09	0,72	0,05

^a Área superficial específica calculada pelo método BET.

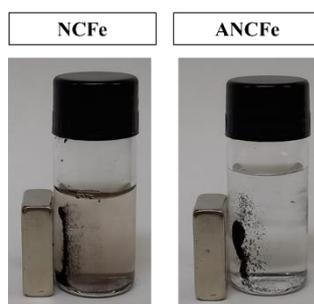
^b Área superficial específica e volume de microporos calculados pelo método *t-plot*.

^c Volume de mesoporos calculado pelo volume total de poros menos o volume de microporos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os nanocompósitos NCFE e ANCFE podem ser facilmente removidos das soluções aquosa aplicando um ímã ao redor da solução (Figura 33). Conforme as fases dos óxidos de ferro magnéticas identificadas por difração de raios X é possível confirmar o efeito magnéticos antes e após a ativação termoquímica.

Figura 33 - Imagem dos nanocompósitos obtidos a partir da celulose próximos de um ímã (barra magnética) da dispersão aquosa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Carvão hidrotérmico e nanocompósitos carbonáceos obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar

O Brasil como um dos grandes produtores mundiais de cana-de-açúcar produzirá cerca de 573 milhões toneladas na safra 2022/2023 (CONAB, 2022). Aproximadamente 30% da cana-de-açúcar colhida nos campos transformasse em bagaço (BC) úmido (IRYANI *et al.*, 2017). Todo esse volume de subproduto pode ser reaproveitamento em produtos e processos tais como fabricação de papel, etanol de segunda geração e queima para cogeração (SILVA *et al.*, 2017). Nesse contexto, pesquisas têm se concentrado em propor novas soluções para o uso do BC visando agregar valor utilizando-o como matéria-prima para a produção de materiais carbonáceos funcionais para aplicações tecnológicas. Exemplo disto são os dispositivos verdes para armazenamento de energia.

Nesta Tese, o BC foi convertido em carvão hidrotérmico pelo processo CHT a 250 °C por 12 h. A literatura reporta que temperaturas acima de 220 °C é necessária para a decomposição da celulose. Como consequência sua rede fibrosa é fragmentada e iniciasse a formação de partículas esféricas. A hemicelulose e lignina quando submetidas a temperaturas maiores do que 200 °C decompõem-se em fragmentos menores permitindo que as reações características da carbonização (desidratação, descarboxilação, etc) sejam concretizadas contribuindo para reduzir a relação molar H/C, fundamental para obter o carvão hidrotérmico (GONZÁLEZ-ARIAS, P. *et al.*, 2022; KANG, S. *et al.*, 2012).

A composição química elementar CHNS do bagaço de cana-de-açúcar e materiais carbonáceos obtidos a partir do bagaço encontra-se listada na Tabela 12. Com o processo de CHT é esperado o aumento no teor de C e redução nos teores de H, assim como observado nos outros sistemas envolvendo glicose e celulose. O teor de carbono (45,1%) no bagaço aumentou para 70,7% e 56,8% no carvão hidrotérmico (amostra BH) e nanocompósito óxido de ferro@carvão hidrotérmico (amostra NBFe), respectivamente. A redução no teor de H está relacionada a reação de desidratação durante o processo de CHT. As razões molares H/C para as amostras BH (0,8) e NBFe (0,8) exibiram valores menores do que o bagaço de cana-de-açúcar (1,6). Esta redução sugere que reações de desidratação e descarboxilação ocorreram durante a CHT (KHOSHBOUY, R.; TAKAHASHI, F.; YOSHIKAWA, K., 2019). As amostras supracitadas quando submetidas ao processo de ativação termoquímica (ABH e ANBFe) apresentaram teores de C e H ainda menores se comparado com as amostras precursoras (BH e NBFe) (Tabela 12). Conforme discutido na seção 4.2 esta diminuição possivelmente está relacionada as reações 6 e 7. Como consequência observa-se a diminuição do valor da razão

molar H/C. Os dados supracitados seguem as mesmas tendências do sistema obtido a partir da celulose.

Tabela 12 - Análise elementar CHNS: teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) e resíduos das análises termogravimétrica em ar.

Amostra	Composição elementar				H/C	Curva TG	
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)		H ₂ O (%) ^a	Resíduo (%) ^b
Bagaço	45,1	5,9	0,3	2,2	1,6	8,0	9,0
BH	70,7	4,6	0,7	1,9	0,8	3,0	3,5
ABH	55,8	0,9	0,5	0,6	0,2	17,0	11,0
NBFe	56,8	3,8	3,3	1,5	0,8	5,0	15,0
ANBFe	45,2	2,1	1,6	1,3	0,5	26,0	9,0

^aTeor de água determinado através das curvas TG e estabelecido como a perda de massa ocorrida até a temperatura de 130 °C;

^bResíduo da curva TG em 600°C;

^cCalculado a partir do resíduo do TG;

n não se aplica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A presença do nitrogênio foi observada em todas as amostras (BH, NBFe, ABH e ANFe). Sua origem pode ser justificada pela presença deste elemento na composição da biomassa *in natura* (Tabela 12) e também devido a contribuição dos íons nitrato usado como contra-íon do sal férrico (amostras NBFe e ANBFe), conforme observado nos sistemas produzidos a partir da glicose e celulose. Sem nenhum tratamento prévio é comum que os resíduos da biomassa possam apresentar em sua composição elementos, tais como Si, S, P, Na, K, Mg e Al (GONZÁLEZ-GARCÍA, P., 2018) (VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020).

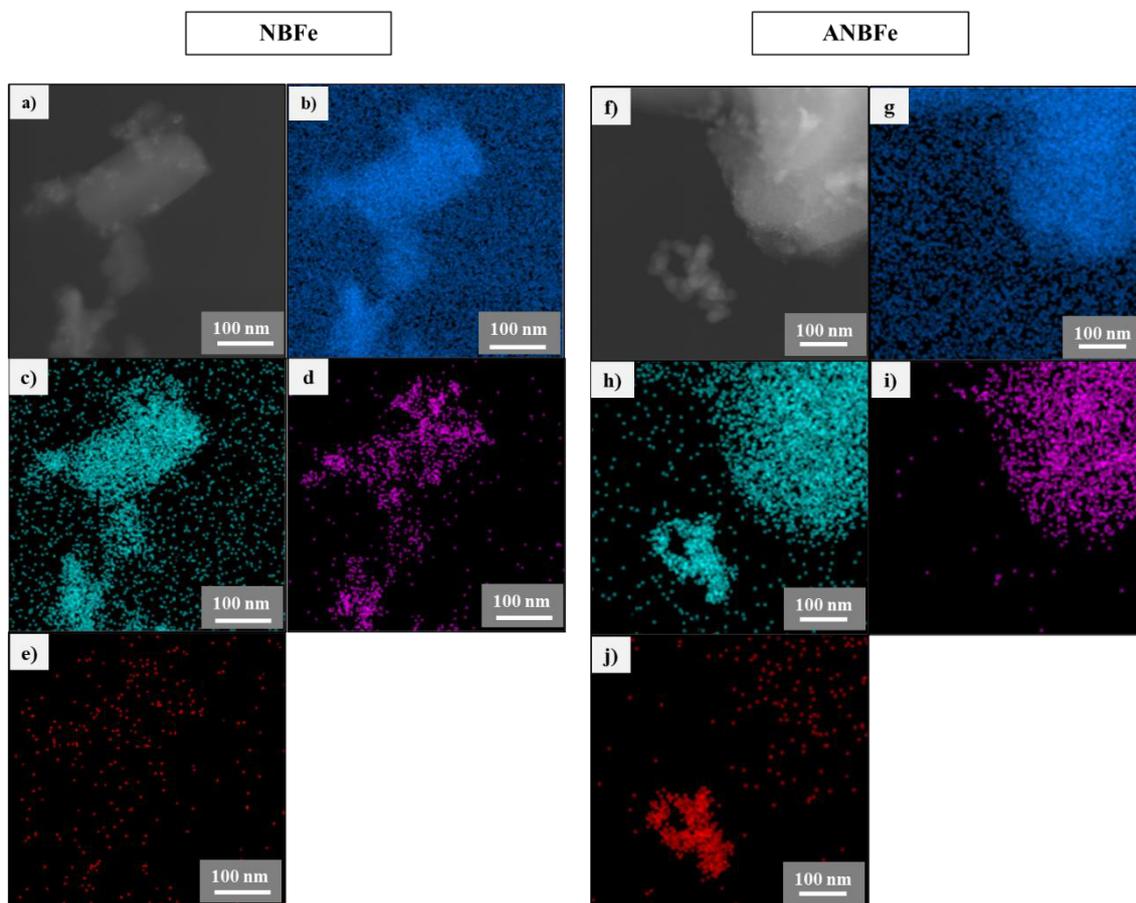
As curvas TG em atmosfera oxidante podem fornecer informações sobre os teores de água e resíduo (parte inorgânica) das amostras (*Apêndice C*). Nas curvas TG das amostras BH, ABH, NBFe e ANBFe foram observados dois eventos térmicos principais, como também observado nas curvas das amostras obtidas a partir da celulose e glicose: i) perda de massa até 130 °C atribuído à eliminação de água adsorvida; ii) perda de massa no intervalo entre 250 – 550 °C atribuído a combustão do material carbonáceo. O teor de H₂O presente nos nanocompósitos tem

influência na composição do material ativado (ABH e ANBFe), visto que amostra ativada apresenta 8x água que a amostra não ativada (BH e NBF_e).

Para os nanocompósitos NBF_e e ANBFe não foi calculado os teores de ferro, como realizado para os nanocompósitos obtidas pelo processo CHT da glicose e celulose, devido ao fato que a biomassa apresenta elevado teor de resíduos e quantidades detectáveis de SiO₂. Contudo, como observado na Tabela 12, os valores dos resíduos nos nanocompósitos são relativamente baixos, indicando que os teores de ferro nestas amostras também podem ser baixos. A presença de óxido de ferro pode ser confirmada pela cor vermelha do resíduo do TG, característica da fase hematita (Fe₂O₃).

O mapeamento elementar da amostra NBF_e mostrou uma distribuição uniforme dos elementos C e O (Figura 34b e 34c, respectivamente) em toda a região analisada. O mesmo foi observado para o mapeamento elementar da amostra ANBFe (Figura 34g e 34h). Em ambos os mapas elementares para ferro da amostra NBF_e (Figura 34d) e ANBFe (Figura 34i) observa-se distribuição homogênea deste elemento ao longo da matriz carbonácea com correspondência com mapa elementar de oxigênio. Contudo, as análises de difração de raios X indicaram mais uma vez a presença de ferro metálico na amostra ANBFe (Tabela 13). Os mapas dos elementos O e Si na amostra ANBFe sugerem a presença de dióxido de silício devido à sobreposição dos das regiões para estes dois elementos (Figuras 34g e 34j). A utilização do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, ou seja, sem nenhum tratamento adicional, possibilita a presença de SiO₂ no carvão hidrotérmico obtido a partir desta matéria-prima, devido ao óxido já fazer parte de sua constituição inicial (GONZÁLEZ-GARCÍA, P., 2018).

Figura 34 - Imagens TEM e mapeamento elemental por EDS dos nanocompósitos do sistema bagaço de cana-de-açúcar: NBF_e e ANBF_e. O conjunto de imagens revela a presença de: *b e g*) carbono, *c e h*) oxigênio, *d e i*) ferro e *e e j*) silício, mostrando claramente as nanopartículas de óxido de ferro distribuídas na matriz carbonácea e óxido de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

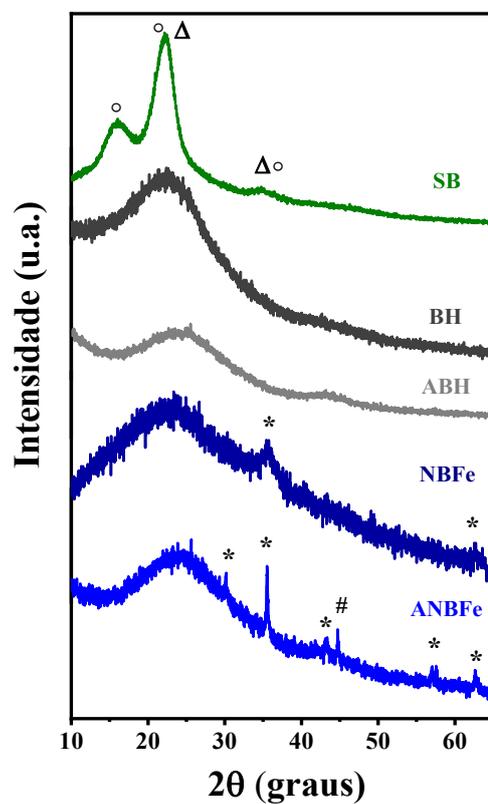
O difratograma do precursor BC (Figura 35) apresenta picos centrados em 16, 22° e 36° (2θ) que podem ser atribuídos a celulose cristalina, uma vez que o bagaço apresenta aproximadamente de ~50% de celulose em sua composição. O difratograma da celulose pura também apresenta três picos em aproximadamente 16°, 23° e 35° (2θ) que podem ser indexados as reflexões (101) e (002) atribuídas ao arranjo transversal e (004) longitudinal dos cristalitos da celulose (SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. 2009). Adicionalmente, os picos em 22° e 36° (2θ) apresentados no difratograma da biomassa podem ter a contribuição da fase SiO₂ (ICSD 075648), conforme descrição na legenda da Figura 35 (LARANJA, M. J. *et al.*, 2022; MELO, C. A. *et al.*, 2017).

O material obtido após a CHT também apresentou baixo ordenamento estrutural caracterizado pelo pico largo observado nos difratogramas das amostras BH e NBF_e, centrado entre 22 – 25° (2θ), sugerindo a eliminação da fase cristalina presente no bagaço (GONZÁLEZ-GARCÍA, P., 2018). Nos difratogramas das amostras ativadas (ABH e ANBF_e) foram observados picos largos centrados em 25° e 45° (2θ) característicos da fase carbonácea derivada de CHT, seguido da ativação termoquímica. Estes picos são atribuídos aos planos (002) e (101) de domínios de carbono grafítico (com célula unitária hexagonal) e presença de carbono *turbrostratic* (rede de camadas aleatória). (BAIG, M. M.; GUL, I. H., 2021; DA SILVA LIMA, P. N. *et al.*, 2022; SANGCHOOM, W.; MOKAYA, R. 2015). Desta forma, do ponto de vista estrutural, podemos inferir que o processo CHT quebra o arranjo cristalino do bagaço, gerando pequenos domínios aromáticos e uma fase carbonácea altamente desordenada. Com o processo de ativação, provavelmente, ocorre aumento dos domínios grafíticos, mas a fase carbonácea ainda se apresenta desordenada, ou seja, a temperatura de 700 °C não forneceu energia suficiente para formação de um material com organização estrutural do tipo grafite ou “grafitizado”.

O difratograma de NBF_e apresentou dois picos em 35,5° e 62,5° (2θ). Esses picos foram atribuídos às fases cristalinas da magnetita (Fe₃O₄) com diâmetro médio do cristalito de 8,7 nm de simetria cúbica, grupo espacial Fd $\bar{3}$ m (ICSD 031156) e parâmetros de rede compatíveis com o padrão da magnetita. Com o processo de ativação termoquímica a amostra ANBF_e manteve a fase magnetita (Fe₃O₄) com picos centrados em 30,0°, 35,4°, 43,2°, 44,6°, 56,9° (2θ) com o diâmetro médios do cristalito de 101,5 nm. Somente o pico centrado em 44,6° (2θ) foi associado à fase cristalina α -Fe com célula unitária cúbica e grupo espacial Im $\bar{3}$ m (ICSD 064998) com tamanho de cristalito de 99,8 nm.

De acordo com a Tabela 13 nas amostras NBF_e e ANBF_e predomina uma fase baixa ordem estrutural de 99,33 e 98,45%, respectivamente. Assim, a contribuição das fases cristalinas é de 0,67% de magnetita em NBF_e e 1,28 e 0,27% de magnetita e ferro, respectivamente em ANBF_e (Tabela 13). O tratamento térmico contribuiu para o aumento em mais de 10 x o tamanho médio do cristalito na magnetita presente na amostra ANBF_e (101,5 nm) em comparação ao tamanho do cristalito pertencente a magnetita em NBF_e (8,7 nm). A eliminação do material carbonáceo, diminuindo o percentual da fase de baixo ordenamento estrutural (contribuição amorfa), reflete no aumento da contribuição das fases inorgânicas da amostra NBF_e.

Figura 35 - Padrões de difração de raios X das amostras em pó dos materiais carbonáceos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar e atribuição tentativa das fases cristalinas presentes: (°) celulose; (Δ) SiO_2 ; (*) Fe_3O_4 ; (#) $\alpha\text{-Fe}$. Os difratogramas foram obtidos usando radiação monocromática do elemento cobre ($\lambda = 0,154$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13 - Dados do refinamento de Rietveld para os nanocompósitos carbonáceos NBFe e ANBFe antes e depois da ativação termoquímica: (%) composição da fase e (sig) adequação do ajuste do refinamento.

Amostra	Fase	Simetria da célula unitária	Grupo espacial	Parâmetro de rede a (Å)	Diâmetro (nm)	(%)	sig
NBFe	BO	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	99,33	1,17
	Fe ₃ O ₄	Cúbica	Fd- $\bar{3}m$	8,4621	8,7	0,67	
ANBFe	BO	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	98,45	1,13
	Fe ₃ O ₄	Cúbica	Fd- $\bar{3}m$	8,3900	101,5	1,28	
	α -Fe	Cúbica	Im- $\bar{3}m$	2,8665	99,8	0,27	

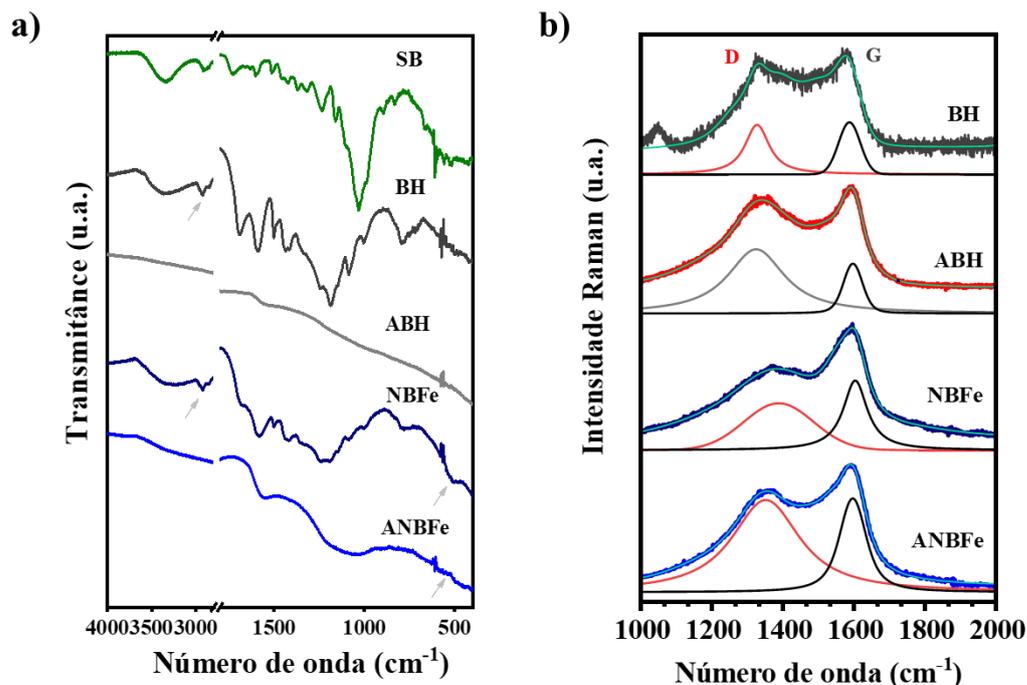
BO: Baixo ordenamento estrutural;
n não se aplica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As espectroscopias FTIR e Raman foram realizadas para melhor compreensão da ordem a curto alcance na fase carbonácea. Os espectros FTIR das amostras preparadas antes e depois da ativação termoquímica e do precursor de carbono (SB) podem ser vistos na Figura 36a. Em geral, os perfis espectrais FTIR de NBFe e BH são típicos de material carbonáceo obtido por CHT. Ambos os espectros têm uma banda larga centrada em 3346 cm⁻¹, atribuída às vibrações de estiramentos O-H e N-H, bandas centradas na região de 2930 atribuídas aos estiramentos assimétricos da ligação C-H de grupos -CH₂ e -CH₃ (indicado com seta na Figura 36a). Na região em torno de 1700 e 1600 cm⁻¹ foram observadas mudanças nas intensidades relativas das bandas para as amostras BH e NBFe. Para ambas as amostras, as bandas foram atribuídas ao estiramento C=O dos grupos ácido carboxílico, éster ou lactonas e estiramento C=C dos domínios aromáticos, respectivamente. As bandas na região de 1265 – 950 cm⁻¹ foram atribuídas a vibrações C-O e C-O-C de anéis glicosídicos remanescentes que fazem parte da celulose, hemicelulose e lignina presentes no bagaço de cana ou de grupo de fazem parte da carbonáceas no carvão hidrotérmico (JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P., 2016; MELO, C. A. *et al.*, 2017; RATTANACHUESKUL, N. *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2017).

Comparando os espectros FTIR das amostras HB e NBF_e com o precursor BC, é possível observar redução nas intensidades relativas das bandas atribuídas às vibrações dos grupos hidroxila, indicando a eliminação de H e O, possivelmente por meio de reações de desidratação, corroborando com informação extraídas da análise elementar análise CHNS (ver tabela 12). A banda de baixa intensidade em aproximadamente 565 cm⁻¹, no espectro FTIR da amostra NBF_e pode ser atribuída a vibrações Fe-O da fase Fe₃O₄ (LIM, Y. S.; LAI, C. W.; ABD HAMID, S. B., 2017). Comparando este espectro FTIR com o da amostra ANBF_e, observa-se redução na intensidade relativa da banda em 565 cm⁻¹ sugerindo diminuição da concentração da fase Fe₃O₄ na amostra ANBF_e. Essa constatação pode ser devido perda de íons ferro por lixiviação (durante a lavagem da amostra) e a reação de redução do Fe³⁺ para Fe⁰. A ligação Fe-O foi indicado com seta na Figura 38a. Em relação ao espectro FTIR das amostras ativadas (ABH e ANBF_e), constatou-se redução drástica na intensidade relativa de todas as bandas. A redução da intensidade relativa das bandas já era esperada, uma vez que no processo de ativação ocorre eliminação de H₂O e CO₂ e de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020).

Figura 36 - Espectros a) FTIR; b) Raman dos materiais carbonáceos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Os espectros Raman foram obtidos usando o laser de comprimento de onda de excitação de 633 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 36b mostra os espectros Raman na região entre 1000 - 2000 cm^{-1} para todas as amostras. Em todos os espectros observam-se bandas centradas em aproximadamente 1365 cm^{-1} (banda D) e 1590 cm^{-1} (banda G), sugerindo a coexistência de domínios mais ordenados (grafitizados) e desordenados, respectivamente. Explorando mais uma vez as razões das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) constatou-se que após o processo de ativação termoquímica aumenta-se os defeitos estruturais, pois observa-se aumento das da razão I_D/I_G (Tabela 14). Este comportamento também foi relatado no estudo dos parâmetros reacionais para a ativação termoquímica (temperatura e razão mássica do material carbonáceo: agente de ativação) das amostras preparadas a partir da glicose. Avaliando o efeito da presença ou não de nanopartículas de ferro nas amostras, a razão I_D/I_G tende a diminuir na presença destas nanopartículas, o que significa menos defeitos, demonstrando uma influência da parte gráfica. O estudo dos espectros Raman do sistema obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar corrobora com os resultados apresentados para o sistema obtido a partir da glicose e acresce a informação de como as nanopartículas podem influenciar na estrutura do material carbonáceo.

Tabela 14 - Razão de intensidade das bandas D e G para espectros Raman normalizados dos materiais carbonáceos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Os espectros Raman foram obtidos usando o laser de comprimento de onda de excitação de 633 nm.

Amostra	I_D/I_G
BH	0,95
ABH	1,29
NBFe	0,67
ANBFe	0,98

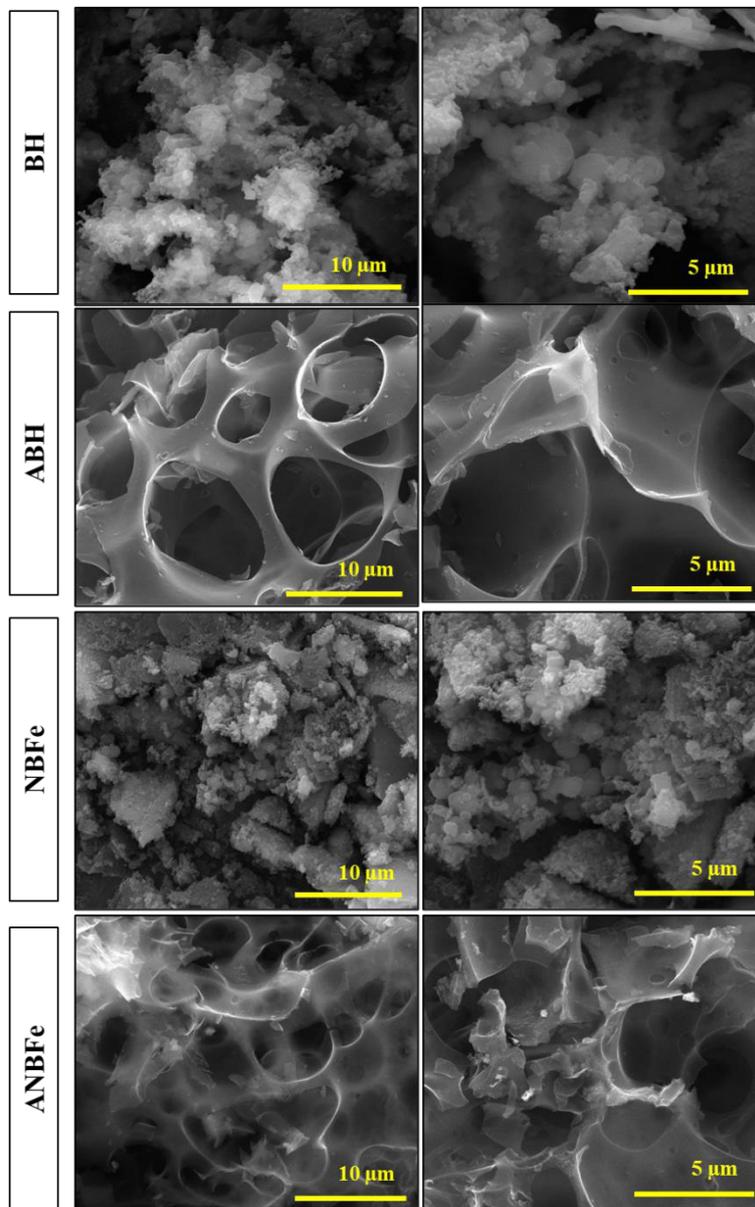
Fonte: Elaborado pelo autor.

As análises por microscopia eletrônica de varredura das amostras BH e NBFe são apresentadas na Figura 37. As imagens MEV das amostras BH e NBFe revelaram morfologias irregulares com presença de partículas esféricas com tamanhos $< 5 \mu\text{m}$ coalescidas ou isoladas, aderidas ou não em partículas maiores na forma de placas. Partículas esféricas micrométricas são típicas de carvão hidrotérmico para minimizar sua energia de interface no contato com meio (FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M., 2011). Analisando as imagens MEV das várias regiões verifica-se que a presença do sal férrico não impactou na morfologia. Ao passo que os

materiais carbonáceos foram submetidos ao processo de ativação termoquímica (amostras ABH e ANBFe) não mostraram alteração morfológica drástica nas partículas destas amostras, semelhante ao observado para os materiais carbonáceos obtidas a partir de glicose e celulose. Tais imagens mostraram partículas com cavidades bastante irregulares que podem ser interligadas ou não formadas por paredes finas. Raramente são observadas partículas com morfologia característica de seus respectivos precursores. Esse tipo de alteração morfológica também foi observado em outros trabalhos reportados na literatura (RATTANACHUESKUL, N. *et al.*, 2017; SEVILLA, M.; FUERTES, B., 2016; VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020).

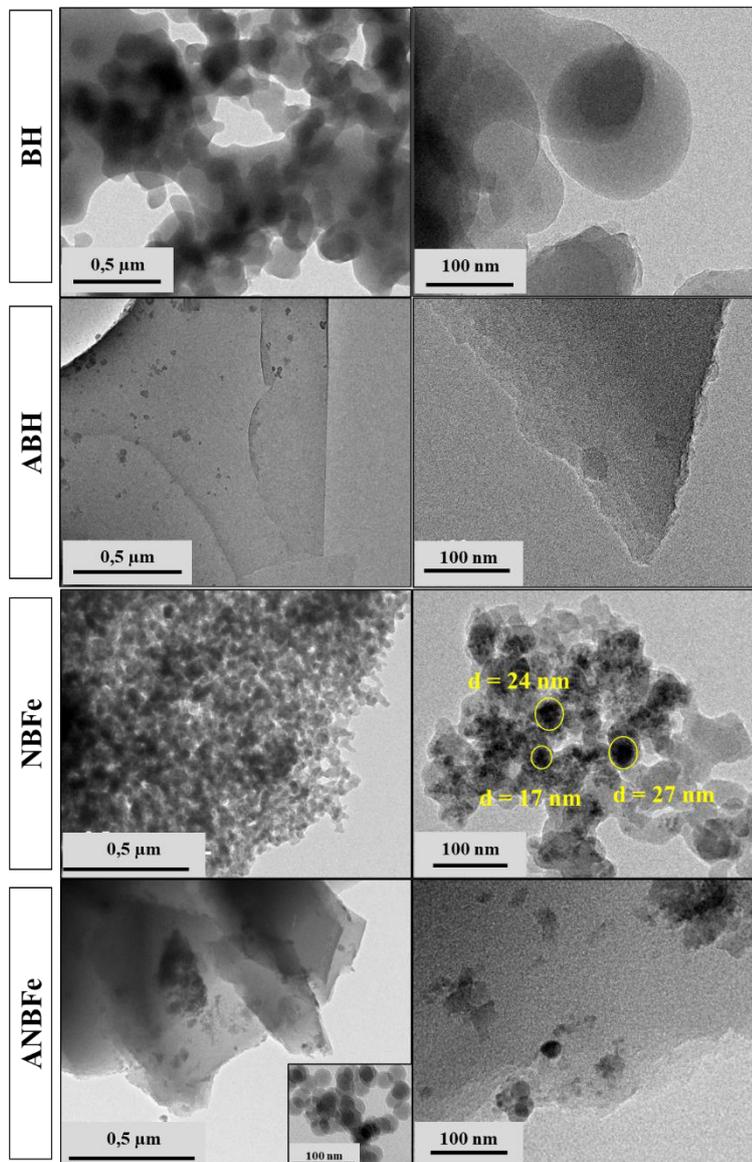
Imagens TEM de BH revelam regiões contendo partículas com morfologia esférica (Figuras 38). A imagem TEM da amostra NBFe sugere nanopartículas aglomeradas encapsuladas no material carbonáceo distribuídos por toda a região analisada. Algumas regiões de aglomeração apresentaram diâmetros de ~25 nm, conforme indicado na Figura 38. Tais valores são coerentes com o tamanho médio das nanopartículas (8,7 nm) sugerido pelo refinamento dos difratogramas de raios X (Tabela 13). As imagens MET para ABH e ANBFe revelam detalhes de paredes faceadas das cavidades, em consequência do processo de preparo das amostras para análise de MET via sonicação. Além disso, o ANBFe apresentou aglomerados (observados nas imagens como pontos mais escuros) de formatos retangulares e esféricos distribuídos de forma não homogênea, o que indica a formação de fases inorgânicas como, por exemplo, Fe_3O_4 e SiO_2 conforme sugerido pelas análises de difração de raios X e mapeamento elementar.

Figura 37 - Imagens MEV dos materiais carbonáceos do sistema de bagaço de cana-de-açúcar mostrando a modificação morfológica antes e após o processo de ativação termoquímica, respectivamente: BH, ABH, NBF_e e ANBF_e.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 - Imagens MET dos materiais carbonáceos do sistema de bagaço de cana-de-açúcar antes e após o processo de ativação termoquímica, respectivamente: BH, ABH, NBFe e ANBFe.



Fonte: Elaborado pelo autor.

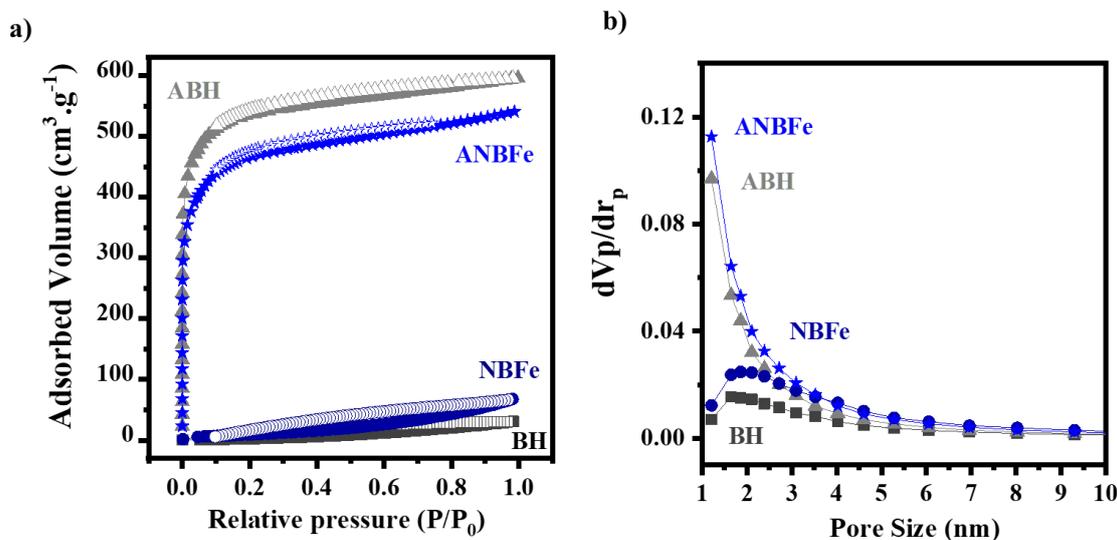
As informações sobre a área superficial específica e distribuição do tamanho dos poros das amostras foram obtidas analisando as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C. Na Figura 39a é possível observar isoterma tipo III para as amostras NBF_e e BH. Conforme visto, este perfil é esperado para amostras preparadas via CHT. De acordo com a classificação IUPAC, isotermas do tipo III são típicas de sólidos não porosos (THOMMES *et al.*, 2015). Outra característica das isotermas desse tipo é a pequena quantidade de gás adsorvido em $p/p^0 = 1$. O carvão hidrotérmico obtido sem adição aditivos ou *templates*, apresenta isotermas desse perfil e baixo valor de área superficial específica ($< 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (GONG, Y. *et al.*, 2014; LI, M.; LI, W.; LIU, S., 2011; TITIRICI, M. M. *et al.*, 2012; VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020). Com o processo de ativação termoquímica as amostras ANBF_e e ABH apresentaram isotermas tipo Ib, típicas de material microporoso (poros com diâmetros não superiores a 2 nm) e mesoporos estreitos ($< \sim 2,5 \text{ nm}$) (THOMMES *et al.*, 2015). A IUPAC classifica mesoporosos sendo aqueles com diâmetro entre 2 e 50 nm. Ao contrário do observado para as isotermas dos carvões hidrotérmicos, as amostras ativadas adsorvem quantidades expressivas de N₂ até $p/p^0 < 0,1$. O processo de fisissorção é completamente reversível para as amostras ABH e ANBF_e, assim como, nas isotermas apresentadas para os nanocompósitos do sistema obtido a partir de celulose, o que sugere uma boa homogeneidade quanto aos tamanhos dos poros.

Aumento da área superficial específica (S_{BET}) foi observado, passando de 34 e 48 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para as amostras BH e NBF_e para 1250 e 1125 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para as amostras ABH e ANBF_e, respectivamente (Tabela 15). As isotermas de nitrogênio revelaram histereses tipo H4 que relaciona a textura das amostras a agregados não rígidos. O gráfico da distribuição de tamanho de poros para as amostras ANBF_e e ABH indica a presença de ultramicroporos ($< 1 \text{ nm}$) e pequeno número de mesoporos (2 – 3 nm), conforme sugerido pelos respectivos perfis das isotermas de adsorção (Figura 39b). A área superficial de microporos foi obtida pelo método *t-plot*. Os dados mostram uma tendência crescente nos valores das áreas e do volume dos microporos entre as amostras ativadas e não ativadas (Tabela 15).

Conforme mencionado anteriormente, a presença de potássio metálico e outros compostos de K atuam como *templates* para formar microporosidade (Reações 6, 8 e 11) (DUMAN, G., 2021; WANG, J.; KASKEL, S., 2012). O valor de área e volume de microporos referentes as amostras ABH e ANBF_e foram de (2302 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e 0,89 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e (1867 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e 0,80 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), respectivamente. Comparando as amostras ativadas (ABH e ANBF_e), os valores das áreas de microporos e do volume tendem a valores menores (Tabela 15). Estes resultados podem ser atribuídos à presença de nanopartículas de Fe₃O₄ e ferro metálico sugeridas pelo DRX e mapeamento EDS, assim como, uma consequência da ativação termoquímica onde se

tem a redução do teor de carbono que reflete diretamente nas características texturais (valores menores de áreas, tanto superficial específica como de microporos) (CAZETTA, A. L. *et al.*, 2016; JIANG, X. *et al.*, 2020; PATIÑO, A. A. B.; LASSALLE, V. L.; HORST, M. F. 2021). Assim, a conversão bagaço de cana-de-açúcar em material carbonáceo via CHT, seguido de ativação termoquímica, produz material carbonáceo com elevada porosidade área superficial específica. Por fim, considerando as propriedades texturais das amostras ativadas obtidas a partir das três fontes de carbono, verifica-se que são produzidos materiais similares mesmo levando em consideração a complexidade da fonte de carbono. A presença de micro e mesoporosidade, assim como a presença de nanopartículas de óxido de ferro nas amostras, pode ser favorável em sistemas de armazenamento de energia, através do mecanismo de dupla camada elétrica (JIANG, X. *et al.*, 2020; SEVILLA, M. *et al.*, 2014).

Figura 39 - a) Isotermas de adsorção (ícones preenchidos) e dessorção (ícones sem preenchimento) de N₂ a -196 °C para as amostras obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar; b) curvas de distribuição do tamanho dos poros dos materiais carbonáceos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 15 - Propriedades texturais dos materiais carbonáceos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

Amostra	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}}^{\text{b}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poro total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio do poro (nm)	Volume de microporo ^b ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de mesoporos ^c ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
BH	34	e	e	e	e	e
ABH	1.250	2.302	0,92	2,95	0,89	0,03
NBFe	48	e	e	e	e	e
ANBFe	1.125	1.867	0,84	2,97	0,80	0,04

^a Área superficial específica calculada pelo método BET ($p/p_0 = 0.99$).

^b Área superficial específica de microporos calculada pelo método *t-plot*.

^c Calculado pelo volume total de poros menos o volume de microporos.

^e Não se aplica.

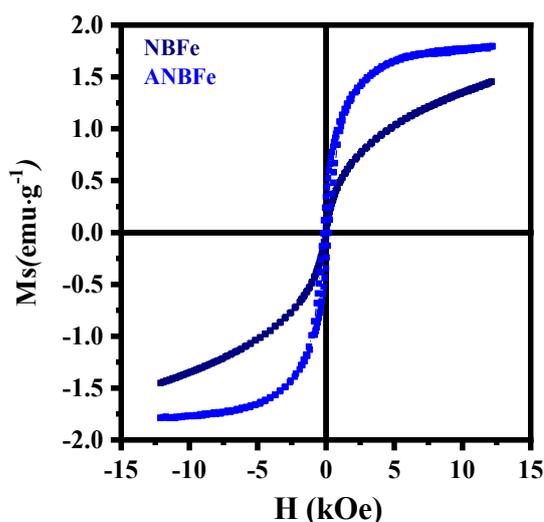
Fonte: Elaborado pelo autor.

As identificações de fase nos difratogramas sugeriram a formação da fase magnética Fe_3O_4 na amostra (NBFe) e Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}$ no nanocompósito ANBFe. Desta forma, avaliou-se as propriedades magnéticas destas amostras por magnetometria de amostra vibrante (sigla em inglês VSM), Figura 40. Como esperado, as curvas de magnetização à temperatura ambiente das amostras de NBFe e ANBFe apresentam comportamento magnético diferente devido à sua composição cristalina (ver Tabela 13).

A curva de magnetização da amostra NBFe apresenta perfil típico de nanopartículas superparamagnéticas, apresentando valores muito pequenos para magnetização remanescente ($M_r = 0,04 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$) e coercitividade ($H_c = 38 \text{ Oe}$). A presença desse campo coercivo é justificada devido a amostra possui uma distribuição não-uniforme de tamanhos de partículas. Além disso, a curva de histerese está longe da saturação magnética mesmo para um campo magnético de 1,2 kOe. De acordo com os dados de difração, o tamanho médio das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) na amostra NBFe foi de 8,7 nm e sabe-se que o diâmetro crítico superparamagnético para esse óxido de ferro é em torno de 10 nm (KOO, K. N. *et al.*, 2019; UPADHYAY, S.; PAREKH, K.; PANDEY, B., 2016). Isso sugere que o processo CHT *in-situ* com nitrato de ferro III é eficiente na formação de nanopartículas de Fe_3O_4 no regime superparamagnético empregando bagaço de cana como fonte de carbono.

No entanto, a curva ANBFe apresenta um comportamento que tende a uma saturação magnética. Conforme os difratogramas, as fases Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}$ apresentam tamanho médio de cristalito de 101,5 e 99,8 nm, respectivamente. Os valores da magnetização de saturação (M_s) das amostras NBF_e e ANBF_e são baixos 1,45 e 1,78 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, considerando o valor de $M_s = 92 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ para Fe_3O_4 bulk (WANG, JUN *et al.*, 2003). Se toda a contribuição da magnetização fosse somente da fase Fe_3O_4 , o percentual em massa nos nanocompósitos seria de 1,58 e 1,93%, respectivamente. Tal observação sugere que independente da fase de ferro presente no nanocompósito, seu teor é baixo. Este resultado pode ser um parâmetro importante na avaliação do processo de armazenamento de carga por estes materiais por meio de reações redox.

Figura 40 - Curvas de magnetização em função do campo magnético à temperatura ambiente para amostras NBF_e e ANBF_e.



Fonte: Elaborado pelo autor.

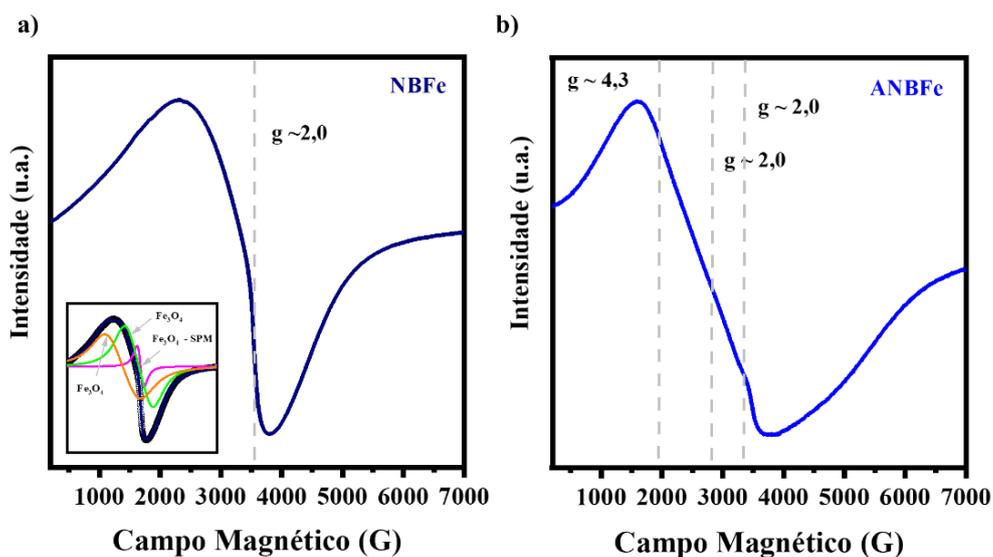
A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é uma ferramenta sensível para a identificação na natureza das nanopartículas de óxido de ferro presente nas amostras complementando, desta forma, as informações adquiridas pela difração de raios X. A Figura 41 apresenta os espectros em temperatura ambiente para as amostras NBF_e e ANBF_e (HOLDER, C. F.; SCHAACK, R. E., 2019).

Para interpretar os espectros EPR da amostra NBF_e foi necessário realizar um processo de deconvolução empregando as funções Lorentzianas devido a presença de assimetrias. Tal análise também indicou a apenas presença da fase magnetita (*inset* na Figura

41a) nesta amostra. A Tabela 16 traz esses resultados e a variação do campo magnético referente à largura da linha pico a pico (ΔH_{pp}), campo de ressonância (H_r), fator g , porcentagem de partículas superparamagnéticas (SPM) e partículas bloqueadas. Partículas superparamagnéticas de magnetita com fator de $g = 2$ é esperado e, portanto, para uma frequência de micro-ondas $\nu = 9,84$ GHz, o valor esperado do campo de ressonância H_{res} é 3400 G ($H_{res} = h.\nu/\mu_B.g$, em que h é a constante de Planck e μ_B é o magneton de Bohr). Na amostra NBF_e, foi obtido $H_{res} = 3530$ G, $g \sim 2$ e $\Delta H_{pp} = 516$ G. Os valores de H_{res} e g obtidos são muito próximos do esperado para partículas superparamagnéticas de magnetita. Ainda, conforme discutido na Seção 4.1, $g = 2$ também pode ser atribuído influência da matriz carbonácea. O baixo valor de ΔH_{pp} indica uma forte interação magnética entre essas partículas superparamagnéticas no qual resulta no valor de $H_c = 38$ Oe. Os parâmetros obtidos também mostram a predominância de partículas magneticamente bloqueadas em torno de 80,5% em detrimento de 19,5% de partículas superparamagnéticas nesta amostra.

No entanto, as linhas de ressonância assimétricas para a amostra ANBF_e sugere mais de uma fase magnética (Figura 42b). Uma linha de ressonância centrada em torno 1700 G ($g \sim 4,3$), está relacionada a presença de Fe^{2+} proveniente da fase magnetita (Fe_3O_4) e uma segunda linha entre 2800 – 3300 G está relacionada a nanopartículas de ferro metálico (Fe^0) (GRISCOM, D. L.; FRIEBELE, E. J.; SHINN, D. B., 1979). A terceira linha em torno de 3400 G ($g \sim 2$), está relacionado ao íon Fe^{3+} , relativo da fase Fe_3O_4 (BERGER *et al.*, 2000). Atribuições de linhas de ressonância semelhantes foram descritas para o nanocompósito MCN-74, obtido a partir da glicose. As interpretações baseadas nos espectros EPR corroboram com as fases determinadas pelo refinamento Rietveld dos difratogramas e mapeamento elementar EDS.

Figura 41 - Espectros ressonância paramagnética eletrônica (EPR) das amostras a) NBF_e; b) ANBF_e.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16 - Parâmetros obtidos a partir das deconvolução com funções Lorentzianas do espectro EPR para a amostra NBF_e.

Amostra	Lorentziana	ΔH_{pp} (G)	H_r (G)	Fator g	SPM %	PB %
NBF _e	1	516	3530	1,99	19,5	-
	2	1260	3356	2,10	-	36,4
	3	1791	2730	2,6	-	44,1

ΔH_{pp} – largura de linha pico a pico;
 H_r – campo de ressonância;
 g – fator giromagnético;
 SPM – partículas superparamagnéticas;
 BP – partículas bloqueadas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 Desenvolvimento estratégicos dos materiais carbonáceos

A escolha dos precursores de carbono glicose, celulose e bagaço de cana-de-açúcar (BC), foi pautada na apuração de informações que nos permitiu sugerir preparações de materiais de forma estratégica. No desenvolvimento de materiais carbonáceos a forte de carbono advinda do BC torna-se importante do ponto de vista de sustentável.

Porém, a molécula de glicose, nesta Tese, foi entendida como um modelo para a avaliação da formação de material carbonáceos permitindo também, estudar os efeitos dos parâmetros de ativação termoquímica no material final. Sendo um polímero natural abundante, a celulose é formada por moléculas de glicose e seus produtos da CHT são fundamentais para o entendimento de uso de fonte de carbono mais complexas como, por exemplos, as lignocelulósicas.

Os produtos sólidos da CHT das fontes de carbono selecionadas exibiram semelhanças em suas características tanto para carvões hidrotérmicos quanto nanocompósitos carbonáceos. A composição elementar CHN das amostras provenientes da glicose e celulose são semelhantes (carvão hidrotérmico e nanocompósitos) apresentam os mesmos elementos (C, H e O), diferenciando apenas quando a presença de nanopartículas de óxidos de ferro nas amostras pertinentes. Amostras obtidas a partir do BC tiveram em suas composições os elementos N, S e Si, além da possibilidade P, Na, K, Mg e Al também presente na biomassa (GONZÁLEZ-GARCÍA, P., 2018; MELO, C. A. *et al.*, 2017).

Os carvões hidrotérmicos obtidos nesta Tese apresentaram características estruturais e texturais semelhantes, independente da fonte precursora de carbono. Do ponto de vista estrutural, as amostras, antes da ativação termoquímica, apresentam baixo ordenamento estrutural e as principais ligações químicas -OH, -CH₂, -CH₃, C=C e C-O são características do carvão hidrotérmico. A propriedade textural é marcada pela baixa área superficial e baixa porosidade. Para cada fonte de carbono foram observadas no carvão hidrotérmico particularidades quanto a morfologia das partículas. As partículas do carvão hidrotérmico proveniente do BC tendem a apresentar morfologias similares com aquelas advindas da celulose, contendo formas irregulares e aglomerados de esferas. No carvão hidrotérmica obtido a partir da glicose, partículas com morfologia esféricas são predominantes.

Os nanocompósitos carbonáceos preparados *in situ* geram fase distintas de óxidos de ferro em função do precursor utilizado. A CHT da glicose na presença de íons Fe³⁺ levou a formação de óxido de ferro não magnético, hematita (α -Fe₂O₃). No processo de formação do nanocompósito carbonáceo a partir da celulose observou-se mistura da hematita (α -Fe₂O₃) e

magnetita (Fe_3O_4), enquanto no nanocompósito obtido a partir do BC foi identificado a fase magnetita (Fe_3O_4). O mecanismo de formação do óxido de ferro associado a formação do carvão hidrotérmico não está elucidado. Desta forma, a evolução sequencial das reações de crescimento das partículas carbonáceas segue encapsulando das nanopartículas inorgânicas formadas (QI, Y. *et al.*, 2016; YU, S. H. *et al.*, 2004).

Na sequência, após a CHT, a ativação termoquímica das amostras resultou em modificações que seguem as mesmas tendências, independente a fonte a carbono. Na parte estrutural, as amostras continuaram a apresentar um perfil de baixo ordenamento associado a diminuição das intensidades relativas das bandas atribuídas as ligações supracitadas, típicas do carvão hidrotérmico. As características texturais e morfológicas das referidas amostras sugeriram o aumento da área superficial, presença de microporosidade e morfologia irregulares com presença de cavidades. Nos nanocompósito carbonáceos o processo de ativação termoquímica levou a modificação da(s) fase(s) inorgânica(s) para as fases magnetita (Fe_3O_4) e ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$).

Várias aplicações são vislumbradas para os materiais carbonáceos propostos, assim, avaliamos as características dos nanocompósitos obtidos a partir da glicose e propomos os nanocompósitos carbonáceos ativados como adsorventes multifuncionais e para os materiais carbonáceos obtidos a partir do bagaço de cana, propormos um estudo pioneiro de processamento em filmes finos via rota interfacial líquido-líquido (LLIR), seguido da avaliação de suas capacidades de armazenamento de carga. Nas seções seguintes serão descritas as aplicações destes materiais estratégicos em benefício da remediação ambiental e armazenamento de energia, respectivamente.

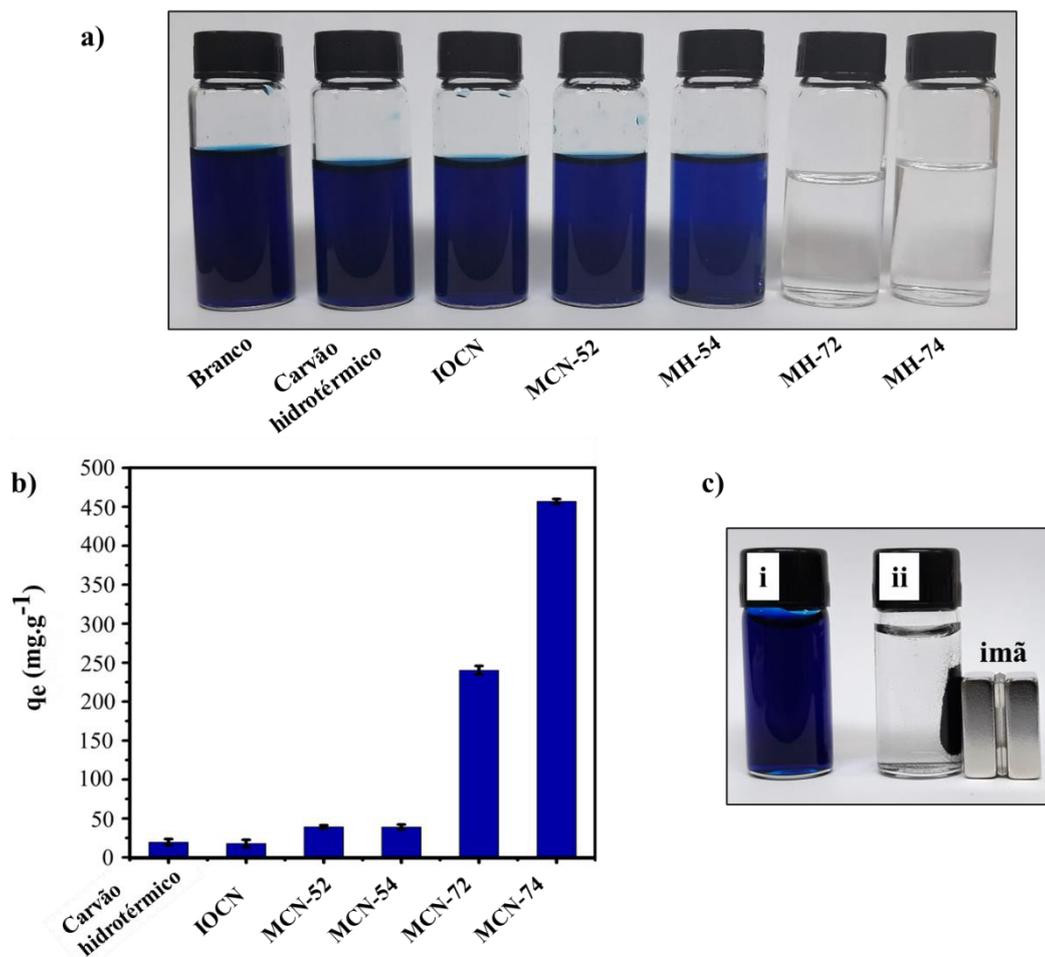
4.5 Aplicação dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos obtidos a partir da glicose como adsorvente multifuncional

Uma vez caracterizados os nanocompósitos carbonáceos foram submetidos a testes de adsorção, a fim de propor um material com elevada capacidade de adsorção e fácil separação sólido-líquido via separação magnética. A atribuição da multifuncionalidade é caracterizada nesta Tese pela presença de partículas magnéticas encapsuladas (protegidas) na fase carbonácea que, por sua vez pode interagir com outras partículas ou moléculas de forma a adsorvê-las. A molécula do corante azul de metileno foi selecionada para o experimento no intuito de minimizar as restrições ao compararmos com outros trabalhos descritos envolvendo materiais carbonáceos magnéticos ou não magnéticos e ativados ou não ativados.

As características de adsorção dos nanocompósitos carbonáceos IOCN e nanocompósitos carbonáceos magnéticos MCN-52, MCN-54, MCN-72 e MCN-74 foram inicialmente avaliadas em condições pré-estabelecidas frente ao corante azul de metileno (AM). Os ensaios foram realizados fixando os parâmetros concentração da solução de corante, dosagem do adsorvente, temperatura e tempo de adsorção, sendo variável apenas o material carbonáceo. Para isso, utilizou-se solução AM $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dosagem de 1 g/L , temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e tempo de equilíbrio de 4 h (Figura 42a). No experimento com os nanocompósitos MCN-72 e MCN-74 foi observado a descoloração completa da solução de AM $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sugerindo excelente capacidade de adsorção (Figura 42a). Assim, um novo ensaio foi realizado para estas amostras (MCN-72 e MCN-74) nas mesmas condições, porém utilizando solução do AM com concentração mais elevada, $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A capacidade de adsorção nesta nova concentração para cada amostra pode ser observada na Figura 42b.

Os adsorventes MCN-72 e MCN-74 mostraram as maiores capacidades de adsorção sendo estas de $240,10$ e $457,00 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, o que corresponde a 48 e 91% de remoção do corante disponível (Figura 42b) na solução de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Desta forma, a amostra MCN-74 apresentou maior capacidade de adsorção dentre todas as amostras testadas, provavelmente, devido ao fato de apresentar melhor propriedade textural (maior área superficial disponível para adsorção do corante) combinado com a tendência de ter mais ligações com hibridização do tipo sp^2 , sugerido pelo estudo de espectroscopia Raman, o que demonstra ter potencial de interagir com as moléculas do corante por interações do tipo π - π . A Figura 42c ilustra a remoção da amostra MCN-74 das misturas sólido-líquido empregando um ímã.

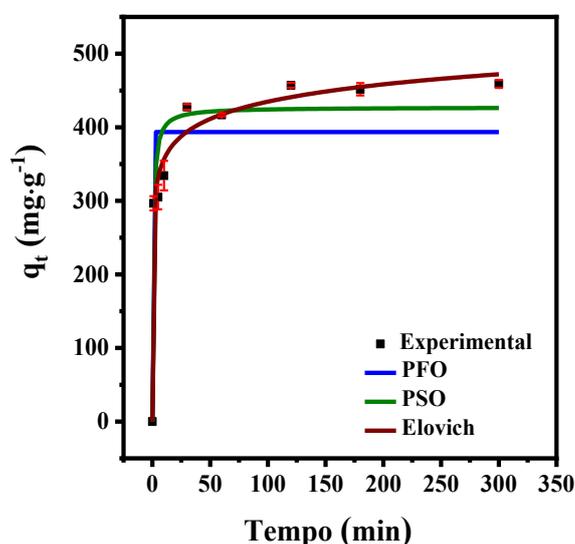
Figura 42 - a) Fotografia de soluções resultantes após contato dos diferentes adsorventes com a solução de azul de metileno (AM) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dosagem de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e tempo de equilíbrio de 4 h; b) Quantidade adsorvida do AM pelos os adsorventes carvão hidrotérmico, IOCN, MCN-52, MCN-54 (obtidos a partir de glicose) em solução de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e para os adsorventes MCN-72 e MCN-74 em solução de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c) amostra MCN-74 em contato com a solução de azul de metileno i) antes e ii) depois da presença do campo magnético externo (imã).



Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

A curva da quantidade adsorvida em função do tempo de contato é apresentada na Figura 43. Nos tempos iniciais foi observado uma rápida adsorção, provavelmente devido a maior disponibilidade de sítios de interação entre o nanocompósito e as moléculas do corante atingindo o patamar em aproximadamente 30 min. Uma vez estabelecido o patamar, pode ser definido o tempo de equilíbrio para a saturação dos sítios de adsorção. Modelos cinéticos foram aplicados aos dados experimentais visando entender o mecanismo de transferência de massa. Os modelos aplicados foram: pseudo-primeira ordem (sigla em inglês PFO), pseudo-segunda ordem (sigla em inglês PSO), Elovich (as equações são mostradas na Tabela 2, seção 3.5) e difusão intrapartículas. Os parâmetros cinéticos de cada modelo, assim como, os coeficientes de correlação (R^2) são mostrados na Tabela 16 (AHMED, M. J. K.; AHMARUZZAMAN, M., 2015; JIANG, W. *et al.*, 2019).

Figura 43 - Curva cinética a adsorção do corante azul de metileno no nanocompósito MCN-74. Diferentes modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais: pseudo-primeira ordem (PFO) (linha azul), pseudo-segunda ordem (PSO) (linha verde) e Elovich (linha vinho). Os experimentos foram realizados utilizando dosagem de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, concentração de azul de metileno de 500 mg L^{-1} , temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e tempo variando de 0 a 300 min.



Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

Os modelos PFO e PSO não mostram uma boa correspondência com os resultados experimentais apresentando valores de R^2 0,7731 e 0,90660, respectivamente. Além do parâmetro R^2 , é importante avaliar se os modelos sugerem valores de q_e teóricos compatíveis com o valor q_e obtido experimentalmente (Tabela 17). Assim, o valor experimental q_e (455,88 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) apresenta maior proximidade com valor calculado quando se aplica o modelo PSO (427,18 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) em comparação com o modelo PFO (393,51 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Entretanto, o coeficiente de correlação é o parâmetro mais importante para definir o modelo cinético que representa os dados experimentais. Desta forma, verificou-se que os dados experimentais cinéticos se ajustaram melhor ao modelo de Elovich ($R^2 = 0,9788$) em comparação aos demais modelos testados. O modelo Elovich sugere heterogeneidade nos sítios de adsorção do material, uma vez que é um modelo baseado em constantes que levam em consideração a taxa de adsorção inicial (α) e parâmetro que relaciona a energia da adsorção com a cobertura da superfície. O nanocompósito MCN-74, conforme sugerido pela espectroscopia Raman, possui domínios grafiticos e sendo a molécula do corante azul de metileno aromática e plana (Figura 13), interação do tipo π - π pode ser a responsável pela adsorção do corante no material carbonáceo. Contudo, vale mencionar, que apesar das análises de espectroscopia FTIR sugerir a eliminação dos grupos funcionais oxigenados após o processo de ativação, a eliminação total destes grupos não pode ser assegurada. Desta forma, grupos funcionais oxigenados remanescentes poderiam ter uma menor contribuição com a carga superficial negativa na fase carbonácea, e sendo o azul de metileno um corante catiônico, não pode ser descartada a interação eletrostática entre adsorvente e adsorvato.

Com o objetivo de aprofundar no entendimento das diferentes etapas do efeito do tempo na adsorção do corante AM pela nanocompósito carbonáceo (MCN-74), o modelo de difusão de intrapartícula também foi aplicado aos dados experimentais (a equação é mostrada na Tabela 2) (JIANG, W. *et al.*, 2019). Uma curva linear q_t vs $t^{1/2}$ com intercepto em zero indica a difusão intrapartículas como a única etapa da adsorção (FOROUTAN, R. *et al.*, 2019). Porém, a aplicação deste modelo aos dados do efeito do tempo na adsorção produz uma curva na qual pode ser ajustada por três seguimentos de retas (com distintas inclinações) apresentando R^2 de 0,9948 (Figura 44). Três etapas distintas para o processo de adsorção, com diminuição do valor da taxa de difusão intrapartícula (K_i) (296,61, 38,24 e 3,87 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$)) e aumento do valor da difusão da camada limite representado por C (0,0, 217,04 e 398,35 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) para cada etapa (Tabela 8). Avaliando a natureza físico-química do nanocompósito MCN-74, estas três etapas podem ser atribuídas como: (1) primeira etapa, difusão da camada limite/externa quase instantânea, que causa um gradiente de concentração entre a solução de AM e o sólido MCN-

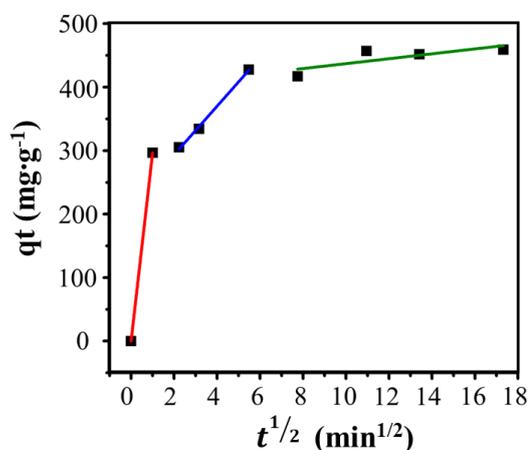
74, acompanhada pela atração coulombica, bem como pela interação π - π entre adsorvato com carga positiva e adsorvente com carga negativa; (2) segundo passo, de velocidade intermediária, a difusão intrapartículas em mesoporos, devido ao fato de que a amostra MCN-74 contém alguns mesoporos; (3) terceiro e último passo, é a difusão intrapartículas, mais lenta, nos microporos, que é claramente a etapa de limitação da taxa adsorção devido ao tamanho dos poros (AHMED M. J. K.; AHMARUZZAMAN, M., 2015). A Tabela 17 ilustra os valores dos parâmetros cinéticos do modelo de difusão de intrapartícula.

Tabela 17 - Parâmetros cinéticos extraídos da aplicação dos modelos pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão de intrapartícula nos dados experimentais pelo nanocompósito MCN-74.

Modelos		Parâmetros Cinéticos		
PFO		k_1 (min^{-1})	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
		80,98	393,51	0,7731
PSO		k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2
		0,003	427,18	0,9066
Elovich		α ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-2}$)	β ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
		125720,16	0,0290	0,9788
Difusão de intrapartícula		k_i ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}$) ^{1/2}	C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
	1° etapa	296,61	~ 0	
	2° etapa	38,24	217,04	0,9948
	3° etapa	3,87	398,35	

Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

Figura 44 - Curva da cinética de adsorção para MCN-74 com ajuste do modelo de difusão de intrapartícula em três etapas.



Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

A partir do estudo do efeito do tempo foi constatado que a adsorção atinge o equilíbrio aos 120 min. Desta forma, foi avaliado o efeito da concentração (50-1300 mg·L⁻¹) na adsorção do corante AM pelo nanocompósito MCN-74 (isoterma de adsorção, Figura 45). Pode-se observar um aumento acentuado nas quantidades AM adsorvidas com o aumento da concentração inicial (C_0), devido a maior força motriz de transferência de massa em C_0 mais altas, atingindo um platô em aproximadamente 570 mg·g⁻¹. No entanto, à medida que a concentração inicial aumenta, a porcentagem da remoção de AM diminui devido ao maior número de moléculas na solução e menor disponibilidade de sítios ativos disponíveis na superfície do sólido.

Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin foram aplicados visando complementar o entendimento do mecanismo de adsorção e características da superfície (AHMED, M. J. K.; AHMARUZZAMAN, M., 2015). As Equações não lineares desses modelos estão expressas na Tabela 2. Os parâmetros do ajuste aos dados experimentais destas três equações estão descritos na Tabela 18.

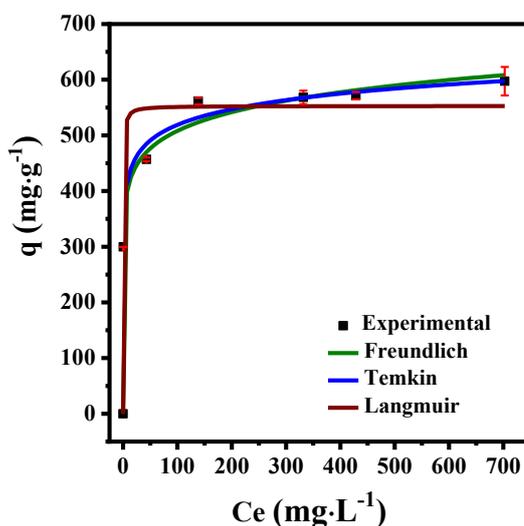
Tabela 18 - Parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a isoterma de adsorção do AM pelo MCN-74 (o tempo de equilíbrio foi de 120 min).

Modelos de adsorção	Parâmetros		
Langmuir	K_L ($L \cdot g^{-1}$)	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
	2,91	552,89	0,9536
Freundlich	K_F ($L \cdot mg^{-1}$)	n_F	R^2
	332,16	10,83	0,9922
Temkin	K_T ($L \cdot mg^{-1}$)	B ($J \cdot mol^{-1}$)	R^2
	3710,90	0,612	0,9929

Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

Os modelos Freundlich (Figura 45, curva em verde) e Temkin (Figura 45, curva em azul) mostraram elevada correspondência com os dados experimentais, com valores de R^2 de 0,9922 e 0,9929, respectivamente, se comparado ao modelo Langmuir ($R^2 = 0,9536$). Estes resultados sugerem que o processo de adsorção ocorreu em sítios com energia diferentes, que pressupõe que estes sítios sejam distribuídos exponencialmente (Freundlich) ou linearmente (Temkin) com relação à energia da adsorção. Assumindo que o nanocompósito possua domínios grafíticos, capazes de interações do tipo π - π com a molécula AM, envolvendo menor energia de adsorção, bem como sua carga superficial negativa remanescentes sejam capazes de interação coulombica com a molécula AM carregada positivamente, os modelos de Freundlich e Temkin são coerentes com as características físico-químicas do nanocompósito MCN-74. Isso também pode ser representado pelo desvio da curva experimental em relação à curva acentuada em forma de “L” de Langmuir (Figura 45, curva em vermelho). Contudo, a viabilidade da adsorção pode ser expressa pelo fator de separação (R_L), obtido a partir da isoterma de Langmuir (Tabela 3). Para todo C_0 usado nos experimentos, os valores de R_L estão entre 0 e 1, indicando que a adsorção do AM pelo MCN-74 é um processo favorável. Da mesma forma, a isoterma de Freundlich também sugere o mesmo, com o valor de $1/n_F$ (0,092), que é menor que 1. Assim, o mecanismo de adsorção sugere uma natureza não uniforme, mas favorável envolvendo a interação coulombica, bem como a interação π - π entre o adsorvato e o adsorvente, seguida de difusão nos poros.

Figura 45 - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno (AM) pelo nanocompósito MCN-74 e ajustes dos modelos não lineares de Langmuir (curva em vermelho), Freundlich (curva em verde) e Temkin (curva em azul). Os experimentos foram realizados utilizando dosagem de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, tempo de equilíbrio de 120 min e temperatura ambiente ($T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e variação de concentração do AM de 50 a $1300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: VIEIRA, L. H. S. *et al.*, 2020.

A elevada capacidade de adsorção de $\sim 570 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ do nanocompósito MCN-74 pode ser atribuída à sua alta área superficial específica, porosidade adequada e, conseqüentemente, presença de grande número de sítios ativos de adsorção. Uma breve comparação entre valores de área superficial específica e capacidade de adsorção do corante AM de distintos nanocompósitos magnéticos de carbono (MCNs) com diferentes fontes de carbono e o MCN-74 pode ser verificada na Tabela 1. No contexto do adsorvente multifuncional, foi possível remover a amostra MCN-74 das misturas sólido-líquido empregando um ímã (campo magnético de 0,28 Tesla), como mostrado na Figura 42c.

4.6 Filmes finos dos materiais carbonáceos obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar e avaliação do desempenho eletroquímico

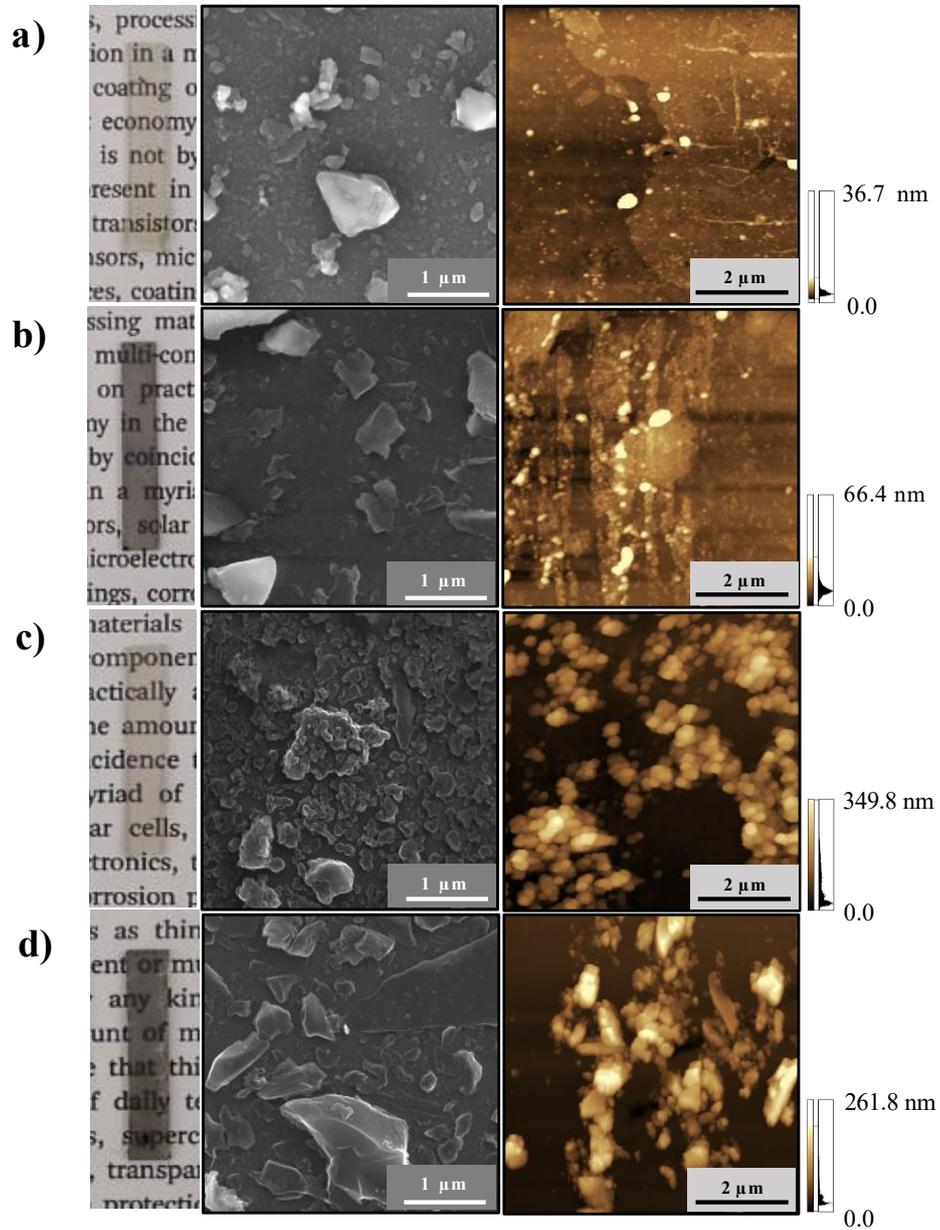
O estudo de processamento dos materiais carbonáceos partiu de condições já preestabelecidas na literatura para o processamento de filmes finos de nanocompósitos constituídos por nanoestruturas de carbono (DE SOUZA, V. H. R.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G., 2014; HUSMANN, S.; RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J. G., 2022; RAMOS; ZARBIN, 2020; SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G., 2010).

Inicialmente, foram constatadas algumas dificuldades, por inspeção visual, relacionadas a formação dos filmes e a sua adesão ao substrato como, por exemplo, formação de material aglomerado sem a formação de filme fino, formação de filmes muito espesso e rachaduras nos filmes quando depositados. Uma explicação para estes eventos seria o excesso de material carbonáceo utilizado na formação dos filmes. Para solucionar tais questões foram realizados testes com diferentes massas do material a ser disperso (NBFe, BH, ANBFe e ABH) e o tipo do equipamento utilizado para a dispersão (ultrassom de banho ou ultrassom de ponta).

Desta forma, usando a aderência do filme fino ao substrato após secagem como indicador, a massa otimizada a ser dispersa de BH e NBFe foi de 3,0 mg e as massas das amostras ativadas ABH e ANBFe foram 0,5 e 1,0 mg respectivamente. Com a definição dos parâmetros descritos foram preparados os filmes finos que possibilitaram as análises eletroquímicas.

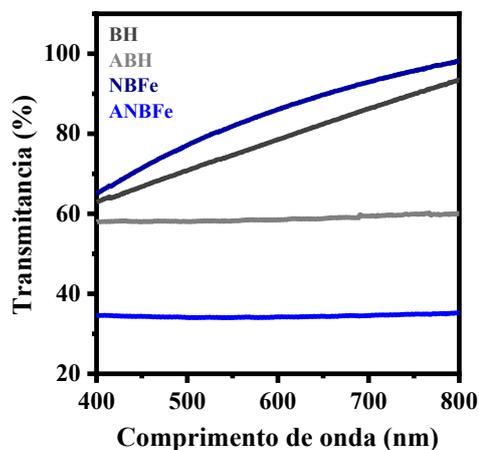
A Figura 46 mostra uma sequência de fotografias digitais, imagens MEV e imagens de AFM de cada filme fino produzido na melhor condição de processamento. A transparência dos filmes pode ser observada nas fotografias digitais apresentada sobre um texto, contudo os filmes das amostras não ativadas e ativadas apresentam cores distintas: cor marrom clara para os filmes BH e NBFe (Figura 46a e c) e preta para os filmes ABH e ANBFe (Figura 46b e d). A Figura 47 apresenta os espectros de absorção na região do visível para os filmes finos preparados. Os filmes de NBFe e BH apresentaram valores de transmitância a 550 nm de 74,7 e 81,9%, respectivamente. Por outro lado, os filmes ANBFe (34,0%) e ABH (58,2%) apresentam valores inferiores. Isso se justifica devido à cor final dos filmes, sendo aqueles obtidos a partir das amostras ativadas mais escuros e, desta forma, tendem a ter menor valor de transmitância. Filmes considerados muito transparentes possuem transmitância no valor de até 90% (SOUZA, V. H. R. *et al.*, 2016).

Figura 46 - Fotografias (coluna a esquerda), imagens MEV (coluna central) e imagens topográficas AFM (coluna direita) dos filmes finos de materiais carbonáceos obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar: a) BH, b) ABH, c) NBF_e e d) ANBF_e.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 - Espectros de transmissão na região do visível para os filmes finos preparados a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

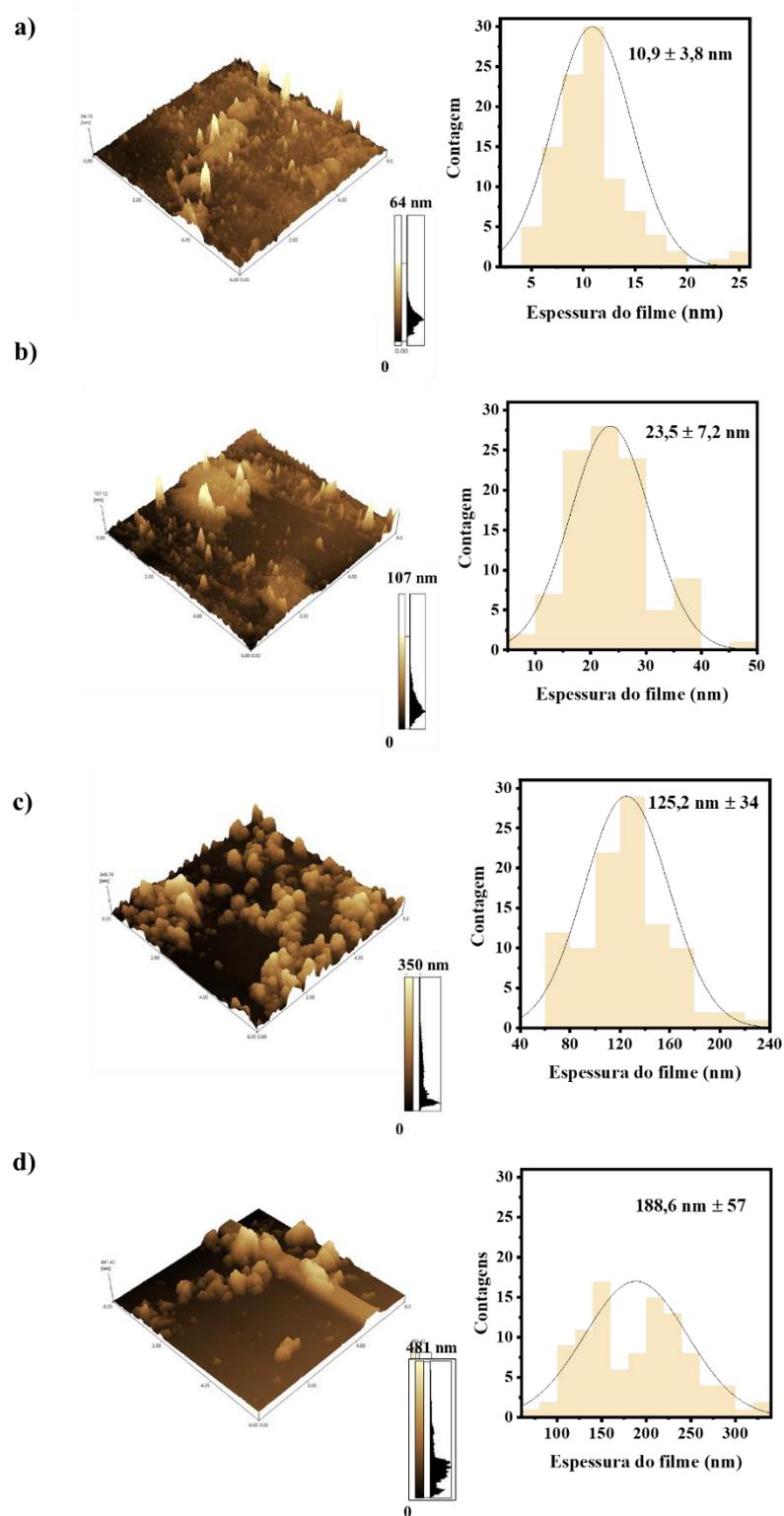


Fonte: Elaborado pelo autor.

As imagens MEV (Figura 46) sugerem a formação dos filmes finos, além de alguns aglomerados de tamanhos variados sobre os mesmos. A presença destes aglomerados foi constatada de modo que a dispersão das amostras não foi suficiente para uniformizar completamente o tamanho das partículas. No entanto, a dispersão das amostras foi eficiente para formar os filmes finos na interface via LLIR. Possíveis excessos de material, não removido com a lavagem, foram depositados sobre os filmes finos na forma de blocos ou placas.

Imagens AFM obtidas perpendicularmente à borda do filme forneceu informações sobre a sua espessura média. Para isto foram realizadas 100 medidas de espessuras para cada filme em um conjunto de imagens AFM de regiões diferentes e calculadas as médias. Imagens AFM em 3D (Figura 48) sugerem a distribuição aleatória de aglomerados ao longo da superfície do filme fino e os histogramas mostram a espessura média de cada filme fino. A espessura dos filmes foi dependente da presença de óxido de ferro, com valores de 10,9, 23,5, 125,2 e 188,6 nm para BH e ABH, NBFer e ANBFer, respectivamente, ou seja, os filmes derivados dos nanocompósitos são muito mais espessos devido à presença das nanopartículas na matriz carbonácea. Este resultado revela que LLIR também é uma excelente rota de processamento de amostras para produzir filmes finos em nanoescala de materiais carbonáceos derivados da CHT de biomassa.

Figura 48 - Imagens topográficas AFM 3D dos filmes finos em duas regiões distintas e histograma para espessura para os filmes finos: a) BH, b) ABH, c) NBF_e e d) ANBF_e.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Questões relacionadas ao armazenamento de energia e desenvolvimento de dispositivos eficientes, finos, flexíveis e transparentes é um tema crítico para o uso de materiais sustentáveis. Como proposta, avaliou-se nesta Tese, materiais carbonáceos obtidos de fonte renovável com a incorporação de nanopartículas de óxido de ferro e ativação termoquímica. O processamento em filmes finos destes materiais (BH, ABH, NBF_e e ANBF_e) via LLIR foi considerado bem-sucedido e a seguir são apresentados os resultados do desempenho eletroquímico.

As Figuras 49a-d apresentam as curvas de voltametria cíclica (VC) dos eletrodos de materiais carbonáceos na taxa de varredura de 50 mV·s⁻¹ em eletrólito aquoso (Na₂SO₄ 1 mol·L⁻¹) com uma faixa de potencial de 0,0 a 0,7 V após a estabilização. O APÊNDICE D mostra as curvas de estabilização de 1 a 200 ciclos. Os filmes finos provenientes das amostras BH e NBF_e apresentam perfis eletroquímicos correlatos, por serem amostras preparadas via CHT (Figuras 49a e 49c, respectivamente) e, conseqüentemente, com baixos valores de área superficial, ausência de porosidade intrínseca e baixo ordenamento estrutural. A curva VC do filme fino provenientes da amostra ABH (Figura 49b) apresentou formato retangular quase perfeito o que implica, em uma contribuição substancial do mecanismo de dupla camada elétrica do carvão hidrotérmico ativado no armazenamento de cargas nas interfaces eletrodosolução eletrolítica (LIM, Y. S.; LAI, C. W.; ABD HAMID, S. B., 2017; SINAN, N.; UNUR, E., 2016).

A contribuição para o desvio do formato retangular pode ter origem nos grupos funcionais oxigenados remanescentes que atuam via reações faradaicas (mecanismo de pseudocapacitância) (LEE, K. K. *et al.*, 2016). O filme fino proveniente da amostra ANBF_e (Figura 49d) apresentou curva VC com o mesmo formato capacitivo comparada a curva apresentada pelo filme fino proveniente da amostra ABH. As curvas GCD foram realizadas em várias densidades de corrente 10, 50, 100, 150, 200 e 300 mA·g⁻¹, todas as curvas podem ser vistas no APÊNDICE E. Os perfis de carga-descarga das amostras BH e NBF_e são considerados simétricos (Figura 49e) porém com tempos de carga/descarga mais curtos comparado aos demais filmes finos. No entanto, os perfis das amostras ativadas ABH e ANBF_e apresentam pequenas distorções, sugerindo contribuições pseudocapacitivas, Figura 49f.

A capacitância específica foi calculada em volume (C_v), porque essa unidade é mais significativa para um eletrodo do tipo filme fino, enquanto uma avaliação de massa para este tipo de processamento pode ser subestimada (YAN *et al.*, 2014). Comparações diretas, na mesma unidade de capacitância, são limitadas na literatura, porque a quantidade de trabalhos que usam filmes finos é bastante restrita enquanto a maioria deles aplicam eletrodos obtidos

como pasta, logo seus valores são apresentados em capacitância específica gravimétrica ($F \cdot g^{-1}$). Existem equações que permitem converter as unidades, entretanto a determinação da massa de filmes finos apresentados foi considerada imprecisa.

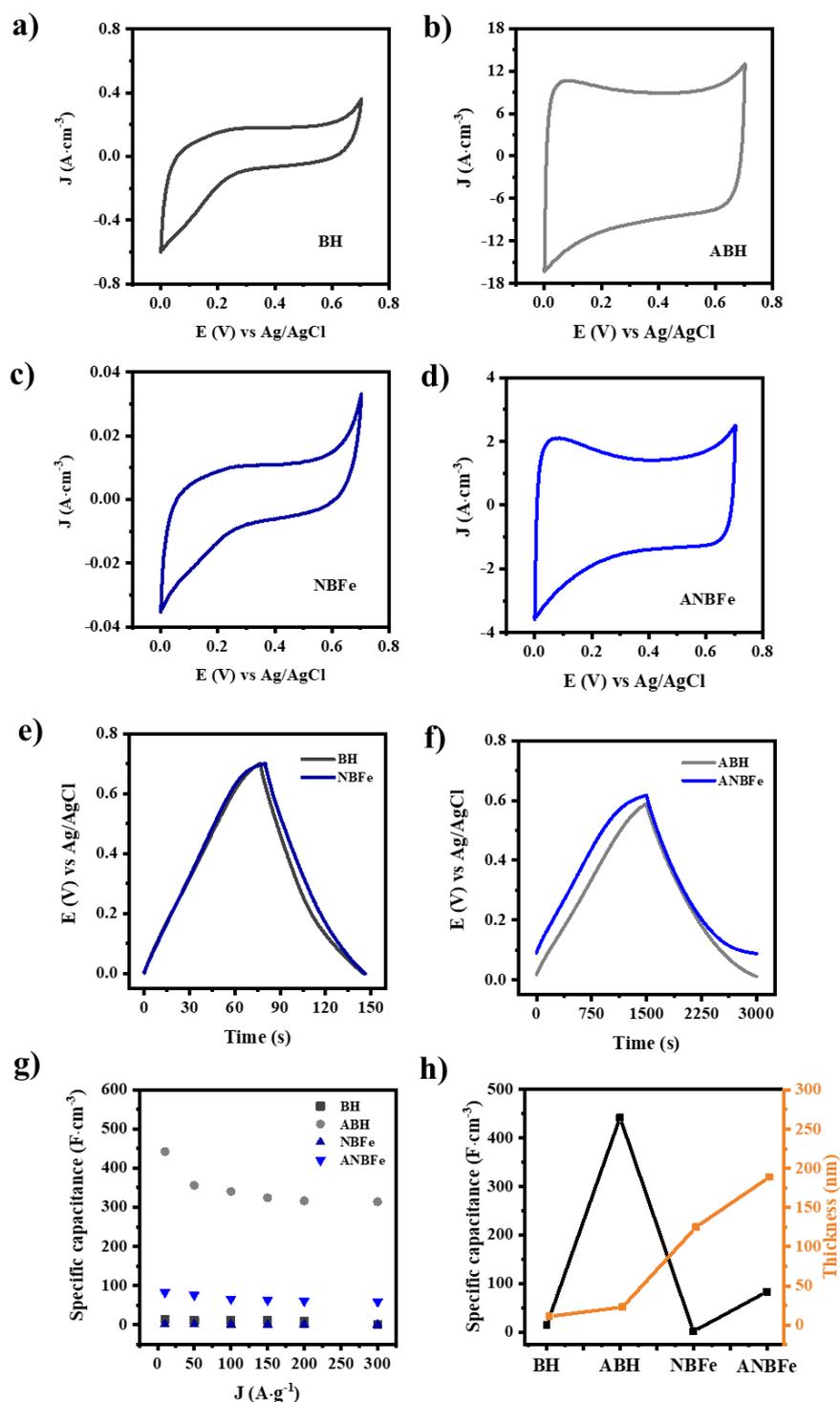
A Tabela 20 mostra os valores de C_v em todas as densidades de corrente avaliadas em eletrólito de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O gráfico de dependência de C_v vs densidades de correntes (Figura 48g) revela tendência de estabilidade nos valores de capacitância volumétrica dos filmes finos nos cinco ciclos aplicados. As pequenas variações observadas podem ser devido a heterogeneidade dos materiais carbonáceos, conforme visto nas caracterizações físico-químicas apresentadas. Na Figura 40h é possível constatar que o valor da C_v é inversamente proporcional a espessura dos filmes finos associado ao efeito do propriedades textural da amostra que compõe o filme fino, ou seja, filmes de menor espessura derivados de amostra de elevada área superficial específica e com microporosidade tendem a apresentarem maior valor de C_v . Alterações na propriedade textural dos materiais relatadas neste trabalho resultaram em aumento acima de 90% na C_v em valores de baixa densidade de corrente.

Tabela 19 - Capacitâncias específicas volumétricas (C_v) de todas os filmes finos medidos em diferentes densidades de corrente 10, 50, 100, 150, 200 e 300 $mA \cdot g^{-1}$ em eletrólito aquoso de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Filme fino da amostra	Capacitância específica ($F \cdot cm^{-3}$)					
	10 $mA \cdot g^{-1}$	50 $mA \cdot g^{-1}$	100 $mA \cdot g^{-1}$	150 $mA \cdot g^{-1}$	200 $mA \cdot g^{-1}$	300 $mA \cdot g^{-1}$
BH	14	11	12	11	10	0.6
ABH	442	356	340	324	316	316
NBFe	1,3	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9
ANBFe	83	76	66	63	61	59

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49 - Curvas de voltametria cíclica (CV) das amostras a) BH, b) ABH, c) NBF_e e d) ANBF_e. Todas as curvas foram obtidas utilizando taxa de varredura de 50 mV·s⁻¹ em eletrólito aquoso de Na₂SO₄ 1 mol·L⁻¹ de e faixa de potencial de 0 a 0,7 V. Curvas de carga-descarga foram obtidas com densidade de corrente de 10 mA·g⁻¹: e) BH e NBF_e; f) ABH e ANBF_e; g) estabilidade da capacitância específica (F·cm⁻³) de acordo com a densidade de corrente aplicada; h) capacitância específica (F·cm⁻³) e espessura do filme fino (nm).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na literatura, a biomassa “capim rabo-de-raposa” foi utilizada como precursora de carvão ativado. Estudos eletroquímicos revelaram capacitância específica de 2,4x comparando amostras ativadas ($358 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) frente aquelas não ativadas ($148 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) (LIANG, X.; LIU, R.; WU, X. 2021). A ativação termoquímica foi realizada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h sob fluxo de gás N_2 utilizando como agente de ativação a mistura de bicarbonato de potássio e bicarbonato de sódio. O eletrodo de trabalho foi preparado misturando 75 % em massa do material carbonáceo, 20 % em massa de *carbon black* e 5 % em massa de aglutinante de PTFE (politetrafluoretileno) para a obtenção da pasta, que por sua vez foi disposta em espuma de níquel (1 cm^2) contendo $3,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (espessura de cerca de $35 \text{ }\mu\text{m}$) e seca a 60°C por 12 h.

Em outra proposta de avaliação da capacitância, o eletrodo foi preparado com biocarvão obtido a partir de bagaço de cana-de-açúcar. A ativação promoveu ganho de 15x na capacitância específica, equivalente a $300 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ comparada a amostra não ativada, $20 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ RUFFORD, T. *et al.*, 2010. O carvão foi submetido a ativação termoquímica com ZnCl_2 associado ao tratamento térmico a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de gás N_2 . Os eletrodos foram preparados misturando 90 % em peso do material carbonáceo, 5 % em peso de *carbon black* e 5 % em peso de fluoreto de polivinilideno em N-metil pirrolidona para formar uma massa. O eletrodo montado continha 3 mg de material em uma área de 1 cm^2 .

No que se refere aos estudos envolvendo nanocompósitos carbonáceos com óxidos de ferro derivado da CHT e ativação termoquímica o valor em capacitância específica entre o material sem ferro e com ferro são divergentes. No estudo de Lee, K. K. *et al.* (2016) utilizou-se nanocompósitos carbonáceos contendo Fe_3O_4 obtidos de duas fontes de carbono (glicose e glucosamina) antes e depois da ativação termoquímica com KOH a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. A relação mássica de KOH:material carbonáceos nas ativações foi de 4:1. Tal procedimento de preparação é semelhante ao usado nesta Tese. As amostras foram comparadas de acordo com a presença ou não de ferro. Assim, as amostras obtidas a partir da glicose e glucosamina sem ferro apresentaram os valores de 258 e $263 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ e com a presença do ferro os valores assumiram o valor de 241 e $251 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. As reduções dos valores de capacitância advêm da diferença de microporosidade em decorrência da presença do ferro nas amostras. Os eletrodos propostos, mais uma vez, foram do tipo pasta, compostos por 70 % em peso de material, 15 % em peso de PTFE (politetrafluoretileno) e 15 % em peso *acetylene black* (um tipo de *carbon black*). A pasta foi espalhada uma malha de Ni, seca e imersa em uma solução aquosa de KOH ($6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) (LEE, K. K. *et al.*, 2016).

No trabalho de Jiang, X. *et al.* (2020) a comparação entre nanocompósitos carbonáceos ativados sem e com óxidos ferro apresentou ganho de 1,7x no valor de capacitância

específica atribuído a presença de ferro. Amostra sem a presença de ferro apresentou uma capacitância específica de $145 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ e na presença do óxido de ferro o valor observado foi de $256 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Neste estudo, os autores sugerem o material carbonáceo como um substrato para as nanopartículas de óxido de ferro, de forma a evitar a aglomeração dos mesmos e, conseqüentemente aumentar a área de contato com eletrólito e desta forma, reduzir o caminho de difusão de íons, melhorando a resposta eletroquímica. Para tanto, primeiro foi preparado o carvão ativado e posteriormente a precipitação das nanopartículas nos poros. O “biocarvão” ativado foi preparado a partir da *hemp straw* moída e KOH tratados a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h sob N_2 . Para a precipitação das nanopartículas de óxido de ferro, os autores prepararam solução com $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, polietileno, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 e dispersaram juntamente com o “biocarvão” ativado. A dispersão foi sonicada e transferida para uma autoclave e tratada a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ por 9 h. Neste estudo foi incluída a preparação de nanopartículas de Fe_2O_3 empregando o mesmo método e condições (JIANG, X. *et al.*, 2020).

Comparando as capacitâncias volumétricas medidas para os filmes finos derivados dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos NBF_e ($1,3 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$) e ANBF_e ($83 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$), a amostra ativada apresentou um valor 64x maior. Para os filmes finos derivados das amostras BH ($14 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$) e ABH ($442 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$), o ganho devido a ativação foi de 32x nas mesmas densidades de corrente (Tabela 18). Comparando os dados da literatura supracitados com resultados obtidos nessa Tese foi constatado que os valores obtidos aqui para a capacitância específica foram maiores. Isso significa que os resultados são bastante promissores.

Dos valores de C_v obtidos para os filmes finos obtidos de amostras ativadas e não ativadas ficou claro as contribuições das propriedades texturais: elevada área superficial e a presença de porosidade contribui para o maior acesso do eletrólito a superfície do material. No tocante aos filmes que inclui nanopartículas de óxido de ferro/ferro na sua constituição, os valores de C_v depende do acesso do eletrólito as nanopartículas, isto confrontado a estudos descritos na literatura. Na proposta apresenta nesta tese foi confirmado o encapsulamento das nanopartículas, o que provavelmente dificultou a contribuição de reação redox envolvendo íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Com o processo de ativação termoquímica, parte das nanopartículas podem ter sido lixiviadas durante o processo de lavagem, ao ponto de diminuir sua quantidade disponível para tal reação redox. Com isto, atribuímos o desempenho eletroquímico a modificação da área superficial, presença de porosidade e metodologia de preparo do nanocompósito. Por fim, os filmes finos de materiais carbonáceos produzidos via LLIR possui grande potencial de aplicações em campos tecnológicos relacionados à energia.

5 CONCLUSÃO

Na primeira etapa do desenvolvimento desta Tese, a estratégia racional de duas etapas envolvendo carbonização hidrotérmica (CHT), seguida pelo processo de ativação termoquímica, levando à ativação e magnetização simultâneas e assim foi empregada na preparação de nanocompósitos carbonáceos magnéticos (MCN) multifuncionais, sendo glicose a fonte de carbono. Desta maneira, o óxido de ferro foi encapsulada na primeira etapa via carbonização hidrotérmica, seguido da ativação termoquímica com KOH da matriz carbonácea, levando à intensificação das propriedades texturais e à geração de fases magnéticas através da redução do óxido de ferro. A temperatura do processo de ativação termoquímica sofreu variações (500 e 700 °C), bem como a razão de massa do nanocompósitos carbonáceos para o agente de ativação (1:2 e 1:4). Na segunda etapa desta Tese, materiais carbonáceos (MC) obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com e sem a presença de Fe^{3+} foram ativados termoquimicamente com KOH a 700 °C e razão mássica MC/KOH de 1:4 (melhor condição de ativação estabelecida).

Com as caracterizações realizadas, semelhanças foram observadas comparando os carvões hidrotérmicos entre si, bem como nas observações feitas aos nanocompósitos, independente da fonte de carbono. A composição elementar CHN/CHNS das amostras provenientes da glicose, celulose e bagaço de cana indicam a presença dos principais elemento C, H e O. Do ponto de vista estrutural, as amostras, antes da ativação termoquímica, apresentam como características de baixo ordenamento estrutural e as principais ligações químicas -OH, -CH₂, -CH₃, C=C e C-O, típicos do carvão hidrotérmico. A propriedade textural é definida pela baixa área superficial ($< 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e sem porosidade. As particularidades morfológicas são dependentes da fonte de carbono utilizada. Assim, foram observadas partículas com morfologia esféricas nas imagens do carvão hidrotérmica obtido a partir da glicose e partículas irregulares e algumas regiões de aglomerados esféricos nas imagens do carvão hidrotérmico proveniente da celulose e bagaço de cana-de-açúcar. Os nanocompósitos carbonáceos preparados *in situ*, por sua vez, geraram fases distintas de óxidos de ferro em função do precursor utilizado. A CHT da glicose na presença de íons ferro levou a formação de óxido de ferro não magnético, hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). No processo de formação do nanocompósito carbonáceo a partir da celulose observou-se mistura da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4), óxido de ferro magnético, enquanto no nanocompósito obtido a partir do BC foi identificado a fase magnetita (Fe_3O_4). Com o processo de ativação termoquímica as modificações da(s) fase(s) inorgânica(s) foram

identificadas, sendo as fases magnetita (Fe_3O_4) e ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$) constatadas, independente da fonte precursora de carbono do nanocompósito.

Todos os MCNs foram testados como adsorvente multifuncional (desempenho absorvivo somado a separação magnética) contra a adsorção do corante azul de metileno (AM). Com os melhores resultados (capacidade de adsorção AM de $\sim 570 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) obtidos com o MCN-74, foi realizado um estudo detalhado de adsorção. A presença de sítios de adsorção não uniformes foi prevista pela isoterma de adsorção, ao qual sugerem interação coulombica e $\pi\text{-}\pi$ entre as moléculas MCN-74 e AM. Os estudos cinéticos preveem um mecanismo de adsorção em várias etapas, envolvendo rápida transferência de carga, seguida de difusão lenta dos poros, sendo a difusão em microporos a etapa limitante. Após a adsorção, a fase adsorvente foi facilmente removida do meio usando um ímã, tornando esses MCNs como adsorventes compostos multifuncionais, desempenhando as funções de adsorvente eficiente e separação magnética.

Todos os materiais carbonáceos (MC) (ativados e não ativados/ com e sem nanopartículas de óxido de ferro) obtidos a partir do bagaço de cana foram processados em filmes finos via rota interfacial líquido-líquido (*liquid/liquid interfacial route* - LLIR). Um estudo utilizando a LLIR no processamento de filmes finos de materiais carbonáceos e quantificação de suas respectivas capacidades de armazenamento de carga foram realizados. O processamento em filme fino pela rota interfacial garantiu a formação de filmes transparentes com espessura entre 18 a 157 nm. Os filmes finos derivados de amostras obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar após ativação, amostras ABH (carvão hidrotérmico ativado obtidos partir do bagaço de cana) e ANBFe (nanocompósito carbonáceo ativado obtidos partir do bagaço de cana) apresentaram os maiores valores de C_v , 442 e $83 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente. Os desempenhos eletroquímicos foram atribuídos a modificação da propriedade textural e metodologia de preparo do nanocompósito antes do processamento.

As caracterizações apresentadas qualificaram o desenvolvimento estratégico dos materiais carbonáceos como multifuncionais. Onde suas aplicações podem remeter além da remediação ambiental e armazenamento de energia, sendo possível vislumbrar outras áreas da ciência e tecnologia como, por exemplo na composição de (bio)sensores e condicionantes para o solo.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. J. K.; AHMARUZZAMAN, M. A facile synthesis of Fe₃O₄–charcoal composite for the sorption of a hazardous dye from aquatic environment. **Journal of Environmental Management**, v. 163, p. 163–173, 2015.
- BACCILE, N. *et al.* Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ¹³C NMR investigations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 9644–9654, 2009.
- BAIG, M. M.; GUL, I. H. Conversion of wheat husk to high surface area activated carbon for energy storage in high-performance supercapacitors. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, n. July 2020, p. 105909, 2021.
- BERGER, R. *et al.* Magnetic resonance of superparamagnetic iron-containing nanoparticles in annealed glass. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 10, p. 7389–7396, 2000.
- CARNEIRO, S. V. *et al.* Doped Carbon Quantum Dots/PVA Nanocomposite as a Platform to Sense Nitrite Ions in Meat. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 38, p. 43597–43611, 2022.
- CASTRO, M.O. *et al.* Hydrochar as protein support: preservation of biomolecule properties with non-covalent immobilization. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 23, p. 13378–13389, 2017.
- CAZETTA, A. L. *et al.* Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 3, p. 1058–1068, 2016.
- CAZETTA, A. L. *et al.* NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 117–125, 2011.
- CHEN, C. *et al.* Single-step synthesis of eucalyptus sawdust magnetic activated carbon and its adsorption behavior for methylene blue. **RSC Advances**, v. 9, n. 39, p. 22248–22262, 2019.
- CHEN, M. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of hydrophilic Fe₃O₄/carbon composites and their application in removing toxic chemicals. **RSC Advances**, v. 6, n. 42, p. 35228–35238, 2016.
- CHEN, T. *et al.* Facile synthesis of low-cost biomass-based γ -Fe₂O₃/C for efficient adsorption and catalytic degradation of methylene blue in aqueous solution. **RSC Advances**, v. 7, n. 1, p. 336–343, 2017.
- CHEN, T. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of carbon@Fe₃O₄ nanoparticles with high adsorption capacity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 3, p. 1381–1387, 2014.

CHO, D. *et al.* Fabrication of a novel magnetic carbon nanocomposite adsorbent via pyrolysis of sugar. **Chemosphere**, v. 163, p. 305–312, 2016.

CONAB. Nova estimativa de cana-de açúcar traz produção de 572,9 milhões de toneladas. Disponível em: [https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4725-nova-estimativa-de-cana-de-acucar-traz-producao-de-572-9-milhoes-toneladas#:~:text=Com%20isso%2C%20a%20produ%C3%A7%C3%A3o%20deve,Nacional%20de%20Abastecimento%20\(Conab\)](https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4725-nova-estimativa-de-cana-de-acucar-traz-producao-de-572-9-milhoes-toneladas#:~:text=Com%20isso%2C%20a%20produ%C3%A7%C3%A3o%20deve,Nacional%20de%20Abastecimento%20(Conab).). Acesso em: 5 out. 2022.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd. ed. Piscataway, NJ: Wiley-IEEE Press, 2009.

DA SILVA LIMA, P. N. *et al.* Advanced sustainable carbon material from babassu biomass and its adsorption performance. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, p. 111188, 2022.

DE FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; DE OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, n. 11, p. 873–878, 1 nov. 1997.

DE SOUZA, V. H. R.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid-liquid interfaces. **Journal of Power Sources**, v. 260, p. 34–42, 2014.

DOMINGUES, S. H. *et al.* Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, n. 9, p. 2592–2594, 2011.

DUMAN, G. Preparation of novel porous carbon from hydrothermal pretreated textile wastes: Effects of textile type and activation agent on structural and adsorptive properties. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102286, 2021.

FALCO, C. *et al.* Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. **Carbon**, v. 62, p. 346, 2013.

FALCO, C. *et al.* Hydrothermal Carbon from Biomass: Structural Differences between Hydrothermal and Pyrolyzed Carbons via ¹³C Solid State NMR. **Langmuir**, v. 27, n. 23, p. 14460–14471, 2011.

FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. **Green Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 3273–3281, 2011.

FAN, W. *et al.* Hybridization of graphene sheets and carbon-coated Fe₃O₄ nanoparticles as a synergistic adsorbent of organic dyes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 48, p. 25108–25115, 2012.

- FANG, J. *et al.* Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 15–21, 2018.
- FENG, H. *et al.* Hierarchical structured carbon derived from bagasse wastes: A simple and efficient synthesis route and its improved electrochemical properties for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 302, p. 164–173, 2016.
- FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.
- FERRERO, G. A.; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Free-standing hybrid films based on graphene and porous carbon particles for flexible supercapacitors. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 1, n. 1, p. 127–137, 2017.
- FONSACA, J. E. S. *et al.* Air stable black phosphorous in polyaniline-based nanocomposite. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017.
- FOROUTAN, R. *et al.* Performance of algal activated carbon/Fe₃O₄ magnetic composite for cationic dyes removal from aqueous solutions. **Algal Research**, v. 40, p. 101509, 2019.
- FREGOLENTE, L. G. *et al.* New proposal for sugarcane vinasse treatment by hydrothermal carbonization: An evaluation of solid and liquid products. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 1, p. 40–50, 2020.
- FREIRE, T. M. *et al.* Magnetic FeM (M = Ag, Co, Cu, and Ni) nanocrystals as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **Materials Today Sustainability**, v. 18, p. 100150, 2022.
- FUERTES, A. B. *et al.* A Green Route to High-Surface Area Carbons by Chemical Activation of Biomass-Based Products with Sodium Thiosulfate. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 12, p. 16323–16331, 2018.
- GHOSH, A. *et al.* Structural and electrochemical properties of babassu coconut mesocarp-generated activated carbon and few-layer graphene. **Carbon**, v. 145, p. 175–186, 2019.
- GONG, Y. *et al.* An Efficient Way to Introduce Hierarchical Structure into Biomass-Based Hydrothermal Carbonaceous Materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 10, p. 2435–2441, 2014.
- GONZÁLEZ-ARIAS, J. *et al.* Hydrothermal carbonization of biomass and waste: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 1, p. 211–221, 2022.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393–1414, 2018.
- GRISCOM, D. L.; FRIEBELE, E. J.; SHINN, D. B. Ferromagnetic resonance of spherical particles of α -iron precipitated in fused silica. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. B3, p. 2402–2404, 1979.

- Gao, P. *et al.* Factors controlling the formation of persistent free radicals in hydrochar during hydrothermal conversion of rice straw. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, p. 1463–1468, 2018.
- He, M. *et al.* Material and Optical Properties of Fluorescent Carbon Quantum Dots Fabricated from Lemon Juice via Hydrothermal Reaction. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, p. 175, 2018.
- HAO, P. *et al.* Hierarchical porous carbon aerogel derived from bagasse for high performance supercapacitor electrode. **Nanoscale**, v. 6, n. 20, p. 12120–12129, 2014.
- HEROU, S. *et al.* Biomass-derived electrodes for flexible supercapacitors. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 9, p. 18–24, 2018.
- HOLDER, C. F.; SCHAAK, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, 2019.
- HUSMANN, S.; RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J. G. Transparent aqueous rechargeable sodium-ion battery. **Electrochimica Acta**, v. 422, p. 140548, 2022.
- IRYANI, D. A. *et al.* Characterization and Production of Solid Biofuel from Sugarcane Bagasse by Hydrothermal Carbonization. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 6, p. 1941–1951, 2017.
- JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 789–805, 2016.
- JIANG, W. *et al.* Adsorption of cationic dye from water using an iron oxide/activated carbon magnetic composites prepared from sugarcane bagasse by microwave method. **Environmental Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–14, 2019.
- JIANG, X. *et al.* Fe₂O₃/hemp straw-based porous carbon composite for supercapacitor electrode materials. **Ionics**, v. 26, n. 8, p. 4039–4051, 2020.
- JOSEPH, S. *et al.* Recent Advances in Functionalized Nanoporous Carbons Derived from Waste Resources and Their Applications in Energy and Environment. **Advanced Sustainable Systems**, v. 5, n. 1, p. 2000169, 2021.
- KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015.
- KANG, S. *et al.* Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, d-Xylose, and Wood Meal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 9023–9031, 2012.
- KHAN, T. A. *et al.* Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, p. 105384, 2019.

KHOSHBOUY, R.; TAKAHASHI, F.; YOSHIKAWA, K. Preparation of high surface area sludge-based activated hydrochar via hydrothermal carbonization and application in the removal of basic dye. **Environmental Research**, v. 175, p. 457–467, 2019.

KUMAR, Parveen *et al.* Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713–3729, 2009.

LARANJA, M. J. *et al.* Valorisation of sugar cane bagasse using hydrothermal carbonisation in the preparation of magnetic carbon nanocomposite in a single-step synthesis applied to chromium adsorption. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, p. 1–15, 2022.

LEE, K. K. *et al.* Tailored activated carbons for supercapacitors derived from hydrothermally carbonized sugars by chemical activation. **RSC Advances**, v. 6, n. 112, p. 110629–110641, 2016.

LI, M.; LI, W.; LIU, S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 8, p. 999–1004, 2011.

LIANG, X.; LIU, R.; WU, X. Biomass waste derived functionalized hierarchical porous carbon with high gravimetric and volumetric capacitances for supercapacitors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 310, n. ?, p. 110659, 2021.

LIM, Y. S.; LAI, C. W.; ABD HAMID, S. B. Porous 3D carbon decorated Fe₃O₄ nanocomposite electrode for highly symmetrical supercapacitor performance. **RSC Advances**, v. 7, n. 37, p. 23030–23040, 2017.

LIU, X.; ANTONIETTI, M. Molten salt activation for synthesis of porous carbon nanostructures and carbon sheets. **Carbon**, v. 69, p. 460–466, 2014.

LOPES, L. C. *et al.* Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. **Chemical Science**, v. 9, n. 37, p. 7297–7303, 2018.

MA, H. *et al.* Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 13–20, 2015.

MA, J. *et al.* One-pot, large-scale synthesis of magnetic activated carbon nanotubes and their applications for arsenic removal. **Journal Materials Chemistry A**, v. 1, n. 15, p. 4662–4666, 2013.

MANISCALCO, M. P.; VOLPE, M.; MESSINEO, A. Hydrothermal carbonization as a valuable tool for energy and environmental applications: A review. **Energies**, v. 13, n. 15, 1 ago. 2020.

MARRAKCHI, F. *et al.* Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 233–239, 2017.

- MELO, C. A. *et al.* Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1139–1151, 2017.
- MOHAMMADINEJAD, R. *et al.* Plant-derived nanostructures: types and applications. **Green Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 20–52, 2016.
- KOO, K. N. *et al.* Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles: A short review. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 15, n. 1, p. 23–31, 2019.
- NETO, D. M. A. *et al.* Functionalized Fe₃O₄ nanoparticles for electrochemical sensing of carbendazim. **Electrochimica Acta**, v. 432, p. 141193, 2022.
- PATIÑO, A. A. B.; LASSALLE, V. L.; HORST, M. F. Magnetic hydrochar nanocomposite obtained from sunflower husk: A potential material for environmental remediation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1239, p. 130509, 2021.
- PAULA, A. J. *et al.* Machine Learning and Natural Language Processing Enable a Data-Oriented Experimental Design Approach for Producing Biochar and Hydrochar from Biomass. **Chemistry of Materials**, v. 34, n. 3, p. 979–990, 2022.
- QI, Y. *et al.* Mechanism for the formation and growth of carbonaceous spheres from sucrose by hydrothermal carbonization. **RSC Advances**, v. 6, n. 25, p. 20814–20823, 2016.
- QIAN, W. C. *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, n. February, p. 300–306, 2018.
- RAMOS, M. K.; ZARBIN, A. J.G. Graphene/copper oxide nanoparticles thin films as precursor for graphene/copper hexacyanoferrate nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 515, n. March, p. 146000, 2020.
- RATTANACHUESKUL, N. *et al.* Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 164–172, 2017.
- RODRÍGUEZ CORREA, C. *et al.* Investigation of the textural and adsorption properties of activated carbon from HTC and pyrolysis carbonizates. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, n. 2, p. 317–328, 2018.
- RONG, X. *et al.* The magnetic biochar derived from banana peels as a persulfate activator for organic contaminants degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 294–303, 2019.
- RUFFORD, T. E. *et al.* Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 3, p. 912–918, 2010.

SAINI, S.; CHAND, P.; JOSHI, A. Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review. **Journal of Energy Storage**, v. 39, p. 102646, 2021.

SALVATIERRA, R. V. *et al.* Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, p. 410–415, 2013.

SALVATIERRA, R.V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J.G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 2010.

SANGCHOOM, W.; MOKAYA, R. Valorization of Lignin Waste: Carbons from Hydrothermal Carbonization of Renewable Lignin as Superior Sorbents for CO₂ and Hydrogen Storage. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 7, p. 1658–1667, 2015.

SCHMIDT, A. *et al.* Electrode fabrication at liquid interfaces: Towards transparency and flexibility. **Electrochemistry Communications**, v. 134, p. 107183, 2022.

SCHMIDT, A.; ZARBIN, A. J.G. Molybdenum-based two-dimensional materials: Synthesis, dispersion, exfoliation and thin film deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 554, p. 80–90, 2019.

SEVILLA, M; FUERTES, A. B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, p. 4195–4203, 2009.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, 2009.

SEVILLA, M.; FERRERO, G. A.; *et al.* One-step synthesis of ultra-high surface area nanoporous carbons and their application for electrochemical energy storage. **Carbon**, v. 131, p. 193–200, 2018.

SEVILLA, M.; AL-JUMIALY, A. S. M.; *et al.* Optimization of the Pore Structure of Biomass-Based Carbons in Relation to Their Use for CO₂ Capture under Low- and High-Pressure Regimes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 2, p. 1623–1633, 2018.

SEVILLA, M. *et al.* Supercapacitive Behavior of Two Glucose-Derived Microporous Carbons: Direct Pyrolysis versus Hydrothermal Carbonization. **ChemElectroChem**, v. 1, n. 12, p. 2138–2145, 2014.

SEVILLA, M. *et al.* Sustainable supercapacitor electrodes produced by the activation of biomass with sodium thiosulfate. **Energy Storage Materials**, 2019.

SEVILLA, M.; FERRERO, G. A; FUERTES, A. B. Beyond KOH activation for the synthesis of superactivated carbons from hydrochar. **Carbon**, v. 114, p. 50–58, 2017.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. A Green Approach to High-Performance Supercapacitor Electrodes: The Chemical Activation of Hydrochar with Potassium Bicarbonate. **ChemSusChem**, v. 9, n. 14, p. 1880–1888, 2016.

SHAH, I. *et al.* Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 201, p. 1–12, 2015.

SHITTU, I. *et al.* Development of novel surfactant functionalized porous graphitic carbon as an efficient adsorbent for the removal of methylene blue dye from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 69–81, 2019.

SILVA, C. C. *et al.* Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213–221, 2017.

SILVESTRE-ALBERO, A. *et al.* Well defined mesoporosity on lignocellulosic derived activated carbons. **Carbon**, v. 50, n. 1, p. 66–72, 2012.

SINAN, N.; UNUR, E. Fe₃O₄/carbon nanocomposite: Investigation of capacitive and magnetic properties for supercapacitor applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 183, p. 571–579, 2016.

SOUZA, V. H. R. *et al.* Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 200–209, 2016.

SOUZA, V. H. R.; FLAHAUT, E.; ZARBIN, A. J. G. Conducting, transparent and flexible substrates obtained from interfacial thin films of double-walled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 502, p. 146–152, 2017.

SANCHEZ, A.S. *et al.* Outstanding electrochemical performance of highly N- and O-doped carbons derived from pine tannin. **Green Chemistry**, v.19, p.2653, 2017.

TADYSZAK, K. *et al.* Spectroscopic and magnetic studies of highly dispersible superparamagnetic silica coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 433, p. 254–261, 2017.

TAN, K. B. *et al.* Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229–242, 2015.

TANG, J. *et al.* Facile and green fabrication of magnetically recyclable carboxyl-functionalized attapulgite / carbon nanocomposites derived from spent bleaching earth for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 322, p. 102–114, 2017.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TITIRICI, M. M. *et al.* Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6796–6822, 2012.

TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 103–16, 2010.

TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 16, p. 3808–3812, 2006.

UPADHYAY, S.; PAREKH, K.; PANDEY, B. Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 678, p. 478–485, 2016.

VIEIRA, A. P. *et al.* Adsorption of cysteine on hematite, magnetite and ferrihydrite: FT-IR, Mössbauer, EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies. **Amino Acids**, v. 40, n. 1, p. 205–214, jan. 2011.

VIEIRA, L. H. S. *et al.* Strategic design of magnetic carbonaceous nanocomposites and its application as multifunctional adsorbent. **Carbon**, v. 161, p. 758–771, 2020.

WANG, J.; KASKEL, S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 45, p. 23710–23725, 2012.

WANG, J. *et al.* One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles with improved magnetic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 7, p. 1113–1118, 19 jun. 2003.

WANG, Y. *et al.* One-pot synthesis of MnFe₂O₄ nanoparticles-decorated reduced graphene oxide for enhanced microwave absorption properties. **Materials Technology**, v. 32, n. 1, p. 32–37, 2 jan. 2017.

WANG, Y. *et al.* Hydrothermal synthesis and applications of advanced carbonaceous materials from biomass: a review. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 3, n. 3, p. 267–284, 2020.

WIEDNER, K. *et al.* Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? **Organic Geochemistry**, v. 54, p. 91–100, 2013.

WU, L. *et al.* Improving nutrients removal and energy recovery from wastes using hydrochar. **Science of The Total Environment**, v. 783, p. 146980, 2021.

WU, Y. *et al.* Preparation of porous carbons by hydrothermal carbonization and KOH activation of lignite and their performance for electric double layer capacitor. **Electrochimica Acta**, v. 252, p. 397–407, 2017.

YAN, J. *et al.* Interconnected Frameworks with a Sandwiched Porous Carbon Layer/Graphene Hybrids for Supercapacitors with High Gravimetric and Volumetric Performances. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 13, p. 1400500, 1 set. 2014.

YU, G. *et al.* Fe(x)O(y)@C spheres as an excellent catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 3, p. 935–7, 27 jan. 2010.

YU, L. *et al.* Carbohydrate-derived hydrothermal carbons: a thorough characterization study. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 28, n. 33, p. 12373–83, 21 ago. 2012.

YU, S. H. *et al.* From starch to metal/carbon hybrid nanostructures: Hydrothermal metal-catalyzed carbonization. **Advanced Materials**, v. 16, n. 18, p. 1636+, 2004.

ZARBIN, A. J. G. Liquid–liquid interfaces: a unique and advantageous environment to prepare and process thin films of complex materials. **Materials Horizons**, v. 8, n. 5, p. 1409–1432, 2021.

ZHANG, H. *et al.* Magnetic porous carbon microspheres synthesized by simultaneous activation and magnetization for removing methylene blue. **Journal of Porous Materials**, v. 24, n. 2, p. 341–353, 2017.

ZHU, M.; DIAO, G. Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon nanocomposites. **Nanoscale**, v. 3, n. 7, p. 2748–67, jul. 2011.

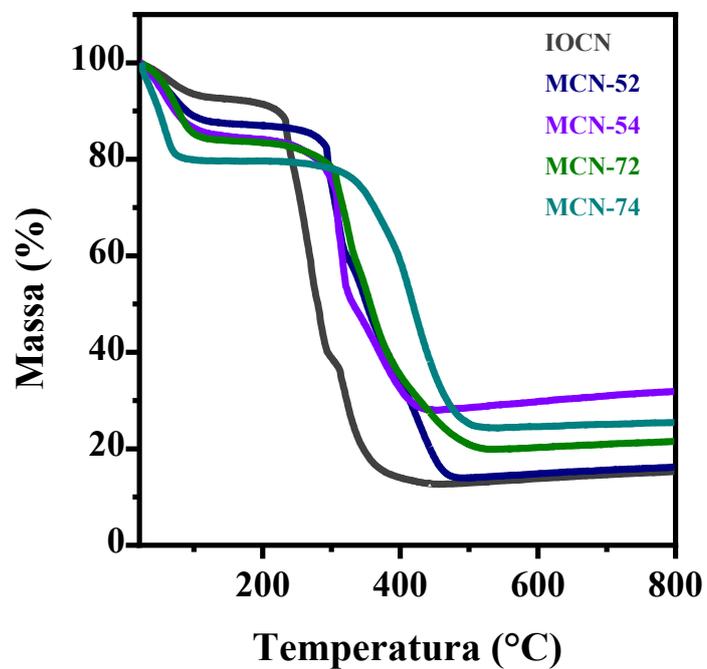
ZHU, X. *et al.* Controllable synthesis of magnetic carbon composites with high porosity and strong acid resistance from hydrochar for efficient removal of organic pollutants: An overlooked influence. **Carbon**, v. 99, n. 3, p. 338–347, 2016.

ZHU, X.; LIU, Y.; LUO, G.; *et al.* Facile Fabrication of Magnetic Carbon Composites from Hydrochar via Simultaneous Activation and Magnetization for Triclosan Adsorption. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 10, p. 5840–5848, 2014.

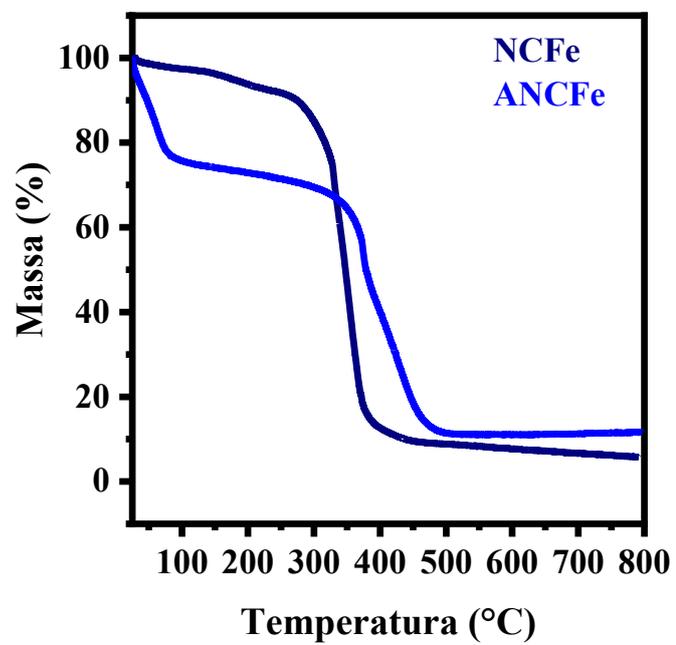
ZHU, X.; LIU, Y.; QIAN, F.; *et al.* Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 209–214, 2014.

Zhu, Y. *et al.* Assessing the effect on the generation of environmentally persistent free radicals in hydrothermal carbonization of sewage sludge. **Scientific Reports**, v. 9, p. 17092, 2019.

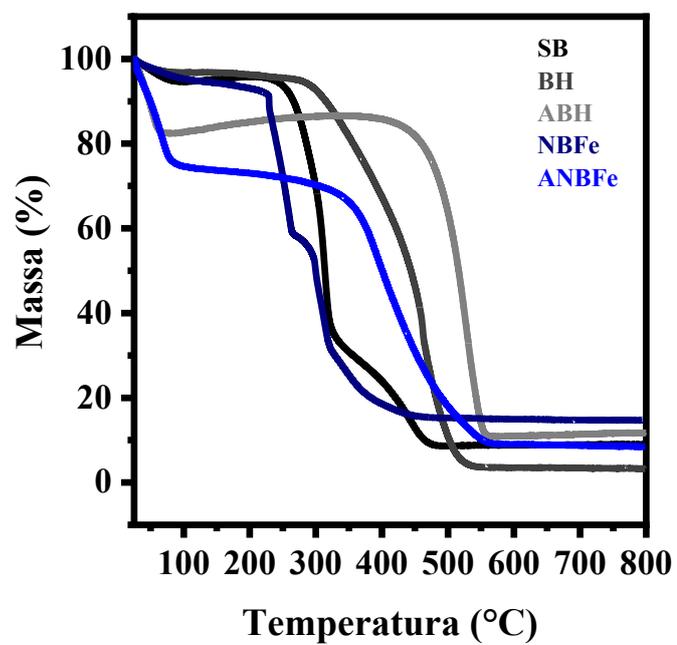
**APÊNDICE A – CURVAS TG OBTIDAS SOB FLUXO DE AR SINTÉTICO PARA OS
MATERIAIS CARBONÁCEOS OBTIDOS A PARTIR DA GLICOSE**



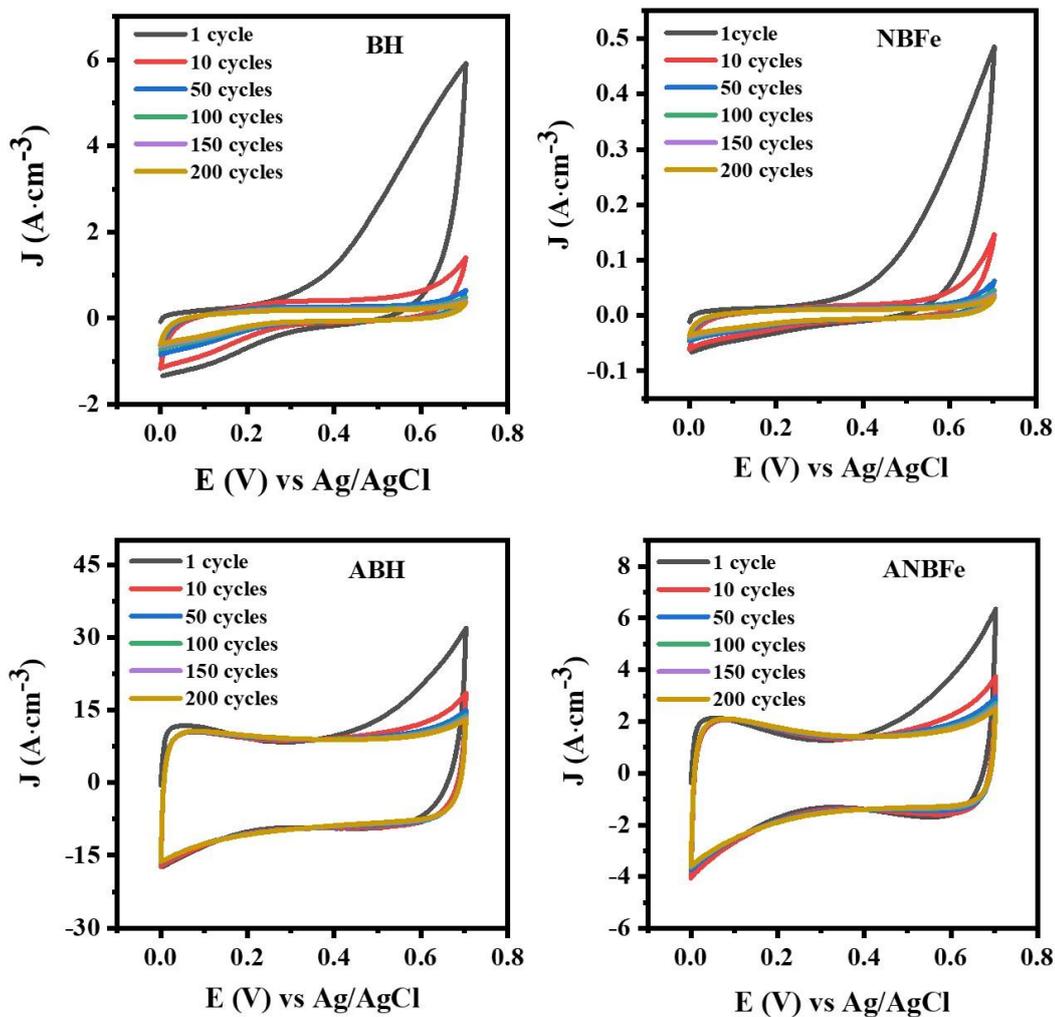
APÊNDICE B – CURVAS TG OBTIDAS SOB FLUXO DE AR SINTÉTICO PARA OS NANOCOMPÓSITOS OBTIDO A PARTIR DA CELULOSE



**APÊNDICE C – CURVAS TG OBTIDAS SOB FLUXO DE AR SINTÉTICO PARA O
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E OS MATERIAIS CARBONÁCEOS OBTIDOS
A PARTIR DESTA MATÉRIA-PRIMA**



APÊNDICE D – CURVAS DE ESTABILIZAÇÃO DE 1 A 200 CICLOS: TAXA DE VARREDURA DE $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ EM $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DE ELETRÓLITO AQUOSO DE Na_2SO_4 COM FAIXA DE POTENCIAL DE 0 A 0,8 V



APÊNDICE E – ANÁLISE DE CARGA-DESCARGA DAS MESMAS AMOSTRAS DO SISTEMA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE

