



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**FRANCISCO HOLANDA SOARES JÚNIOR**

**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA A OBTENÇÃO DE SISTEMAS  
INORGÂNICOS-CARBONO: COMPÓSITOS MAGNÉTICOS E CARBONO  
HIDROTÉRMICO CONTENDO NUTRIENTES.**

**FORTALEZA**

**2017**

FRANCISCO HOLANDA SOARES JÚNIOR

**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA A OBTENÇÃO DE SISTEMAS  
INORGÂNICOS-CARBONO: COMPÓSITOS MAGNÉTICOS E CARBONO  
HIDROTÉRMICO CONTENDO NUTRIENTES.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira.

Coorientador: Prof. Dr. João Maria Soares.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S654c Soares Júnior, Francisco Holanda.  
Carbonização hidrotérmica para a obtenção de sistemas inorgânicos-carbono: compostos magnéticos e carbono hidrotérmico contendo nutrientes. / Francisco Holanda Soares Júnior. – 2017.  
162 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira.  
Coorientação: Prof. Dr. João Maria Soares.
1. Carbonização hidrotérmica. 2. Composto magnético. 3. Bagaço de cana-de-açúcar. 4. Vinhaça. 5. Remediação ambiental. I. Título.

CDD 530

---

FRANCISCO HOLANDA SOARES JÚNIOR

**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA A OBTENÇÃO DE SISTEMAS  
INORGÂNICOS-CARBONO: COMPÓSITOS MAGNÉTICOS E CARBONO  
HIDROTÉRMICO CONTENDO NUTRIENTES.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 17 / 02 /2017.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

---

Dra. Larissa Otubo  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

*À DEUS, por ter me dado a vida e a capacidade de amar.*

*À minha amada esposa, Samila, por acreditar sempre em meu potencial.*

*Aos meus filhos, Artur e Ruan, por serem fontes de alegria e amor.*

*Aos meus pais, Holanda e Maria José, pelo apoio incondicional e por terem sido meus grandes professores nessa vida.*

*Aos meus irmãos, Jorge e Joice, pelo companheirismo e incentivo.*

*Aos meus queridos familiares e amigos, pelas palavras de estímulo.*

*Dedico a todos com amor, OBRIGADO.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, causa primeira de todas as coisas.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao professor Dr. Odair P. Ferreira, pela excelente orientação nesse trabalho.

Ao professor Dr. João Maria Soares, pelo incentivo e coorientação desse trabalho.

Aos professores participantes da banca examinadora, Dr. Alexandre Rocha Paschoal, Dr. Amauri Jardim de Paula, Dra. Larissa Otubo e Dr. João Maria Soares pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos amigos do doutorado pelas críticas, reflexões e sugestões, além dos momentos de companheirismo e descontração.

Aos meus amigos Joel, Manuela, Laís Helena, Fernanda, Cláudio e Lucas por contribuírem diretamente nesse estudo.

Aos meus amigos Getúlio Cesar, Wilton Freitas e Reginaldo Ferreira pela amizade verdadeira e o incentivo para que eu continuasse meus estudos.

Ao meu amigo Ozivam, pelo companheirismo e ensinamentos compartilhado no passado. Deus te conduziu a outros planos, porém sua memória continua viva em minha mente e coração.

Aos Laboratórios de Espectroscopia Vibracional e Análise Térmica do Departamento de Física da UFC pela disponibilidade dos equipamentos para a realização das análises necessárias para este trabalho.

Ao Laboratório de Análises Magnética e Óptica (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) pelas medidas magnéticas e de raios X.

Às professoras Márcia Cristina Bisinoti e Camila Melo do Laboratório de Estudo em Ciências Ambientais (LECA) do Departamento de Química e Ciências Ambientais, UNESP-Campus São José do Rio Preto pelas análises concedidas.

A Dra. Larissa Otubo e ao Laboratório de Microscopia e Microanálises do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela realização das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

A Central Analítica da UFC pelos recursos disponibilizados para a realização das microscopias eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

“Sou apenas uma criança e não tenho todas as soluções, mas quero que saibam, que vocês também não têm...

Vocês não sabem como reparar os buracos na camada de ozônio...

Vocês não sabem como salvar os peixes das águas poluídas...

Vocês não podem ressuscitar os animais extintos...

E vocês não podem recuperar as florestas que um dia existiram e onde hoje é um deserto...

SE VOCÊS NÃO PODEM RECUPERAR NADA DISSO, POR FAVOR PAREM DE DESTRUIR!!!”

*Trecho do discurso de Severn Suzuki (13 anos), canadense, proferido na ECO 92 - Rio de Janeiro.*

## RESUMO

Sistemas inorgânicos-carbono, compósitos magnéticos à base de carbono hidrotérmico e óxido de ferro e carbono hidrotérmico (CH) contendo nutrientes, foram preparados pela metodologia de carbonização hidrotérmica (HTC) em condições moderadas. Compósitos  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  foram preparados usando glicose e nitrato de ferro (III) como reagentes. Os parâmetros reacionais temperatura (190 °C) e tempo de residência (9 h) foram mantidos constantes, enquanto a porcentagem nominal de ferro variou entre 11 e 46 % em relação ao teor de carbono contido no precursor orgânico. Uma vez preparado o compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ , este foi submetido ao tratamento térmico a 500 °C sob fluxo contínuo de nitrogênio convertendo-se no compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ . A caracterização quanto à morfologia revelou partículas esféricas micrométricas circundadas por nanoestruturas. Os compósitos magnéticos possuem porosidade moderada e elevada resposta magnética podendo ser aplicado em remediação ambiental. Testes de adsorção de Cr(VI) com os compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  mostraram que a capacidade máxima de adsorção cresceu com o aumento da concentração de ferro, com valores entre 826 a 1.508  $\mu\text{g/g}$ . Ainda, compósitos magnéticos (BCMh) foram preparados a partir da carbonização hidrotérmica do bagaço de cana na presença de nitrato de ferro (III). Os parâmetros reacionais variaram quanto à temperatura (190 e 230 °C), tempo de residência (9, 24 e 48 h) e massa de nitrato de ferro (0,6, 1,2 e 2,4 g) em relação a massa de bagaço (1,0 g). A caracterização estrutural revelou uma mistura de fases de óxidos de ferro. Imagens MEV dos compósitos BCMh mostraram a presença de aglomerados de nanoestruturas. Medidas magnéticas revelaram temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) característica da fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Finalmente, carbonos hidrotérmicos (CH) contendo nutrientes foram preparados a partir da mistura de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar como precursores de carbono na presença de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Tais carbonos foram caracterizados quanto à composição química, estrutura e morfologia. O rendimento dos carbonos hidrotérmicos aumentou em virtude da precipitação de fosfato. Os carbonos hidrotérmicos são amorfos com composição próxima àquela da lignita. O tratamento hidrotérmico possibilitou a imobilização dos macronutrientes P, N, K, Ca e Mg nos carbonos hidrotérmicos, podendo potencialmente ser aplicados como fertilizantes organo-mineral.

**Palavras Chaves:** Carbonização hidrotérmica, compósito magnético, carbono hidrotérmico, bagaço de cana, vinhaça, remediação ambiental.

## ABSTRACT

Inorganic-carbon systems, magnetic composites based on carbon and iron oxides and hydrothermal carbon (HC) containing nutrients were prepared through hydrothermal carbonization (HTC) in moderate conditions. Composites  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  were prepared using glucose and iron nitrate (III) as reagents. Reaction parameters such as temperature (190 °C) and time (9 h) were kept constant, while the nominal percentage of iron ranged from 11 to 46% relative to carbon content in the organic precursor. Once  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  composite was prepared, it was submitted to thermal treatment at 500 °C under nitrogen flow, transforming into  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  composite. The morphological characterization revealed micrometric spherical particles surrounded by nanostructures. The magnetic composites have medium porosity and good magnetic response and can be applied to environmental remediation. Adsorption experiments for Cr(VI) using  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  composites as adsorbent showed that maximum adsorption capacity increased with increasing of iron content and the values ranged between 826 and 1,508  $\mu\text{g/g}$ . Also, magnetic composites (BCM<sub>H</sub>) were prepared from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse in presence of iron nitrate (III). Reaction parameters such as temperature (190 and 230 °C), time (9, 24 and 48 h) and mass of iron nitrate (0.6, 1.2 and 2.4 g) relative to mass of bagasse (1.0 g) were studied. Structural characterization revealed a mixture of iron oxide phases in the composites. SEM images of the BCM<sub>H</sub> composites showed clusters of nanostructures. Magnetic measurements revealed blocking temperature ( $T_B$ ) characteristic of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  phase. Finally, hydrothermal carbons (HC) containing nutrients were prepared using a mixture of vinasse and sugarcane bagasse as carbon precursor in the presence of phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Chemical composition, structure and morphology of these carbonaceous materials were studied. The yield of hydrothermal carbons increased as a result of phosphate precipitation. The hydrothermal carbons are amorphous and present composition similar to that of lignite. Hydrothermal treatment allowed the immobilization of macronutrients such as P, N, K, Ca and Mg in hydrothermal carbons, which could potentially be applied as organo-mineral fertilizers.

**Keywords:** Hydrothermal carbonization, magnetic composite, hydrochar, sugarcane bagasse, vinasse, environmental remediation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Produtos gerais da carbonização hidrotérmica.....	26
Figura 2	– Mecanismo de formação do carbono hidrotérmico obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose.....	28
Figura 3	– Espectros de ressonância magnética nuclear do $^{13}\text{C}$ (RMN) usada para estudar a estrutura química do carbono hidrotérmico derivado da glicose preparada em 180 °C: I – região alifática; II – região aromática; III – região das funções dos grupos carbonilas.....	29
Figura 4	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carbono hidrotérmico obtido a partir da carbonização da glicose em reações com duração de 12 h: (a) 160 °C; (b) 180 °C; (c) 200 °C; (d) 280 °C.....	31
Figura 5	– Esquema mostrando as possibilidades de arranjos entre polímeros e argilas. (a) compósito convencional a argila atua apenas como uma carga do polímero. (b) Material híbrido, as lamelas com dimensões nanométricas da argila estão completamente dispersas na matriz polimérica.....	34
Figura 6	– Controle da morfologia de micelas por meio da adição de um co-solvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ), que incha seletivamente o núcleo da micela (P4VP). A morfologia é modificada a partir de micelas esféricas para bastões, anéis ou vesículas. As imagens de MET mostram cada uma das morfologias separadamente, com as nanopartículas aparecendo como pontos escuros na matriz polimérica.....	35
Figura 7	– Diagrama esquemático da síntese do compósito Ag/SiO <sub>2</sub> . (a–d) Síntese do CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; (e) CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O; (f) Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O; (g) Ag/SiO <sub>2</sub> .....	36
Figura 8	– Diagrama esquemático do processo de adsorção dos poluentes em meio aquoso baseado no uso de compósitos magnéticos de quitosana (MCC).....	37
Figura 9	– Processo de obtenção de (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @C@G) por CVD.....	38
Figura 10	– Esquema do processo de preparação do compósito BZFO/carbono.....	39
Figura 11	– Esquema da nanoarquitetura multifuncional de nanopartículas de óxido de ferro revestidas com sílica altamente sensível ao fenômeno da luminescência.....	41

Figura 12 – Imagens (a) MET e (b) MEV das esferas de $Fe_xO_y@C$ .....	42
Figura 13 – Imagens (a) MEV e (b) MET de nanoesferas de $Fe_3O_4@C$ .....	43
Figura 14 – Magnetização espontânea do adsorvente magnético zeólita e óxidos de ferro.....	45
Figura 15 – (a) Imagem MET revelando pequenas partículas esféricas com diâmetro variando entre 70-100 nm. (b) Imagem MET de alta resolução de aglomerados de magnetita encapsulados por carbono com diâmetros entre 10-12 nm.....	46
Figura 16 – Processo de ativação e magnetização do carbono hidrotérmico por pirólise...	47
Figura 17 – Representação esquemática das etapas envolvendo a preparação das amostras $Fe_2O_3@C$ e $Fe_3O_4@C$ .....	53
Figura 18 – Representação esquemáticas das etapas da preparação das amostras BCMH.....	55
Figura 19 – Representação esquemática da preparação do carbono hidrotérmico (CH) a partir da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça.....	56
Figura 20 – Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) .....	59
Figura 21 – Amostras preparadas por HTC. (a) Compósito $Fe_2O_3@C$ não apresenta resposta magnética; (b) Compósito $Fe_3O_4@C$ , obtida após tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio ( $N_2$ ), com resposta magnética.....	62
Figura 22 – Difratomogramas de raios X das amostras: (a) $Fe_2O_3@C$ 46 %; (b) $Fe_3O_4@C$ 11 %; (c) $Fe_3O_4@C$ 23 %; (d) $Fe_3O_4@C$ 46 %.....	63
Figura 23 – Espectros FTIR das amostras (a) Glicose; (b) CH; (c) $Fe_2O_3@C$ 46 %; (d) $Fe_3O_4@C$ 11 %; (e) $Fe_3O_4@C$ 23 %; (f) $Fe_3O_4@C$ 46 %.....	66
Figura 24 – Curvas de TGA medidas em fluxo de ar sintético para as amostras: (a) $Fe_2O_3@C$ 11 %; (b) $Fe_2O_3@C$ 23 %; (c) $Fe_2O_3@C$ 46 %.....	68
Figura 25 – Curvas de TGA medidas em fluxo de ar sintético para as amostras: (a) $Fe_3O_4@C$ 11 %; (b) $Fe_3O_4@C$ 23 %; (c) $Fe_3O_4@C$ 46 %.....	69
Figura 26 – Isotermas de adsorção-dessorção de $N_2$ para os compósitos:(a) $Fe_3O_4@C$ 11 %; (b) $Fe_3O_4@C$ 23 %; (c) $Fe_3O_4@C$ 46%.....	71

Figura 27 – Distribuição de tamanho de poros dos compósitos obtida pelo método BJH: (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11 %; (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23 %; (c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46%.....	72
Figura 28 – Imagens MEV revelando a morfologia dos compósitos: (a) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @C 11 %; (b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @C 23 %; (c) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @C 46 %; (d) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11 %; (e) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23 %; (f) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46 %.....	74
Figura 29 – Imagens MEV evidenciando nanopartículas aderidas a superfície das esferas de carbono nos compósitos: (a) α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @C 46 %; (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46 %.....	75
Figura 30 – Partícula esférica presente na amostra α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @C 46 %. (a) imagem MEV obtido a partir de BSE; (b-d) Mapeamento elemental da partícula.....	76
Figura 31 – Mapeamento elemental e espectros EDS para os compósitos: (a-b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46 %; (c-d) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23 %; (e-f) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11 %.....	77
Figura 32 – Imagens MET das amostras: (a-b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @C 23 %; (c-d; h-j) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23 %; (e-g) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11 %; (l-n) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46 %.....	78
Figura 33 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas presentes na amostra Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46 %; (b) histograma de tamanho gerado a partir das imagens MET da amostra Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46 %; (c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT) da amostra Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11 %; (d) Mapeamento elemental de Fe para a partícula presente em (c) .....	79
Figura 34 – Medidas de magnetização em função do campo magnético em temperatura ambiente (300 K) para o compósito Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @C 46 %.....	80
Figura 35 – Medidas de magnetização em função do campo magnético em temperatura ambiente (300 K) dos compósitos: (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46%; (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23%; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11%.....	81
Figura 36 – a) Compósito Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11 % disperso em água; b) Separação magnética do compósito Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11 % ao aproximar um ímã.....	82
Figura 37 – Efeito do tempo na adsorção de Cr(VI) para a amostra Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23%. Concentração inicial do Cr(VI) foi de 1,1 µg/L; Dosagem: 15 mg de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23% em 30 mL de solução de Cr(VI).....	84
Figura 38 – Isotermas de adsorção para os compósitos: (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11 %, (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23 % e (c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46 %.....	85

Figura 39 – Isotermas de adsorção linearizada ajustadas pelo modelo de Langmuir para os compósitos: (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11 %; (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23 %; (c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46 %.	86
Figura 40 – Difratomogramas de raios X (DRX) das amostras: (a) BCMH9h2,4g190°C; (b) BCMH24h2,4g190°C; (c) BCMH48h2,4g190°C; (d) BCMH9h2,4g230°C; (e) BCMH24h2,4g230°C; (f) BCMH48h2,4g230°C.....	89
Figura 41 – Difratomogramas de raios X (DRX) das amostras: (a) BCMH9h1,2g190°C; (b) BCMH24h1,2g190°C; (c) BCMH48h1,2g190°C; (d) BCMH9h1,2g230°C; (e) BCMH24h1,2g230°C; (f) BCMH48h1,2g230°C.....	91
Figura 42 – Difratomogramas de raios X (DRX) das amostras: (a) BCMH9h0,6g190°C; (b) BCMH24h0,6g190°C; (c) BCMH48h0,6g190°C; (d) BCMH9h0,6g230°C; (e) BCMH24h0,6g230°C; (f) BCMH48h0,6g230°C.....	92
Figura 43 – Estrutura cúbica da maguemita com os íons ferro ocupando a região central dos sítios (tetraédrico e octaédrico) com os oxigênios nos vértices .....	93
Figura 44 – Espectros FTIR das amostras: (a) BC; (b) BCMH9h0g190°C (c) BCMH9h2,4g190°C; (d) BCMH24h2,4g190°C; (e) BCMH48h2,4g190°C; (f) BCMH9h2,4g230°C; (g) BCMH24h2,4g230°C; (h) BCMH48h2,4g230°C.....	96
Figura 45 – Espectros FTIR das amostras: Espectros FTIR das amostras: (a) BC; (b) BCMH9h0g190°C; (c) BCMH9h1,2g190°C; (d) BCMH24h1,2g190°C; (e) BCMH48h1,2g190°C; (f) BCMH9h1,2g230°C; (g) BCMH24h1,2g230°C; (h) BCMH48h1,2g230°C.....	98
Figura 46 – Espectros FTIR das amostras: (a) BC; (b) BCMH9h0g190°C; (c) BCMH9h0,6g190°C; (d) BCMH24h0,6g190°C; (e) BCMH48h0,6g190°C; (f) BCMH9h0,6g230°C; (g) BCMH24h0,6g230°C; (h) BCMH48h0,6g230°C....	99
Figura 47 – Curvas de TGA em ar sintético das amostras: (a) BCMH48h2,4g230°C (98,4%); (b) BCMH24h2,4g230°C (80 %); (c) BCMH48h2,4g190°C (62 %); (d) BCMH24h2,4g190°C (59,6 %); (e) BCMH9h2,4g190°C (59,4%); (f) BCMH9h2,4g230°C (57,2 %).....	101
Figura 48 – Curvas de TGA em ar sintético das amostras: (a) BCMH9h1,2g230°C (87 %); (b) BCMH48h1,2g230°C (65 %); (c) BCMH48h1,2g190°C (43 %); (d) BCMH24h1,2g230°C (37 %); (e) BCMH9h1,2g190°C (36 %); (f) BCMH24h1,2g190°C (17 %).....	102

Figura 49	- Curvas de TGA em ar sintético das amostras: (a) BCMH24h0,6g230°C; (b) BCMH9h0,6g230°C (34 %); (c) BCMH48h0,6g190°C (23 %); (f) BCMH9h0,6g190°C (16,2 %); (e) BCMH24h0,6g190°C (12,5 %)	103
Figura 50	- Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras: (a) BCMH9h1,2g190°C; (b) BCMH24h1,2g190°C; (c) BCMH48h1,2g190°C	104
Figura 51	- Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras: (a) BCMH9h1,2g230°C; (b) BCMH24h1,2g230°C; (c) BCMH48h1,2g230°C	105
Figura 52	- Imagens MEV revelando a morfologia das amostras: (a) BCMH24h1,2g190°C; (b) BCMH24h1,2g230°C; (c) BCMH24h1,2g230°C; (d) BCMH48h1,2g230°C	107
Figura 53	- Imagens MEV revelando a morfologia das amostras: (a) BCMH9h0,6g230°C; (b) BCMH9h0,6g230°C; (c) BCMH24h2,4g230°C; (d) BCMH48h2,4g230°C	108
Figura 54	- Espectros EDS obtidos a partir de mapa elementar das amostras: (a) BCMH48h1,2g230°C; (b) BCMH24h1,2g230°C; (c) BCMH9h1,2g230°C	109
Figura 55	- Espectros EDS obtidos a partir de mapa elementar das amostras: (a) BCMH48h2,4g230°C; (b) BCMH24h2,4g230°C; (c) BCMH9h2,4g230°C	110
Figura 56	- Imagens MET e histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de óxido de ferro: (a-b) BCMH24h1,2g190°C; (c-d) BCMH24h1,2g230°C; (e-f) BCMH9h2,4g230°C	112
Figura 57	- Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura ambiente (300 K) das amostras : (a) BCMH9h2,4g230°C; (b) BCMH24h2,4g 230°C;(c) BCMH48h2,4g230°C; (d) BCMH48h2,4g190°C; (e) BCMH24h 2,4g190°C; (f) BCMH9h2,4g190°C	113
Figura 58	- Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura ambiente (300 K) das amostras : (a) BCMH48h1,2g230°C; (b) BCMH9h 1,2g230°C; (c) BCMH24h1,2g230°C; (d) BCMH24h1,2g190°C; (e) BCMH48h1,2g190°C; (f) BCMH9h1,2g190°C	114
Figura 59	- Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura ambiente (300 K) das amostras: (a) BCMH48h0,6g230°C; (b) BCMH24h0,6g230°C; (c) BCMH9h0,6g230°C; (d) BCMH24h0,6g190°C;	

(e) BCMH48h0,6g190°C; (f) BCMH9h0,6g190°C.....	115
Figura 60 – Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em diferentes temperaturas (10 K, 100 K, 200 K e 300 K) para a amostra BCMH9h2,4g230°C.....	118
Figura 61 – Medidas de magnetização em função do campo magnético realizada em baixa temperatura (10 K) onde as amostras foram resfriadas com campo de 5kOe. (a) BCMH9h2,4g230°C; (b) BCMH48h1,2g230°C; (c) BCMH24h2,4g230°C.....	119
Figura 62 – Curvas de ZFC e FC da amostra BCMH9h2,4g230°C medidas com H = 100 Oe.....	120
Figura 63 – Curvas de ZFC e FC da amostra BCMH24h2,4g230°C medidas com H = 100 Oe.....	121
Figura 64 – Curvas de ZFC e FC da amostra BCMH48h1,2g230°C medidas com H = 100 Oe.....	121
Figura 65 – (a e c) Amostras BCMH9h2,4g230°C e BCMH48h1,2g230°C dispersas em água; (b e d) Separação magnética das amostras BCMH9h2,4g230°C e BCMH48h1,2g230°C ao aproximar um ímã.....	123
Figura 66 – Fotografias digitais mostrando as cores dos carbonos hidrotérmicos.....	126
Figura 67 – Rendimentos dos carbonos hidrotérmicos produzidos a partir da mistura de bagaço de cana e vinhaça em função dos parâmetros reacionais: (a) temperatura <i>versus</i> tempo de reação; (b) temperatura <i>versus</i> acidez.....	127
Figura 68 – Diagrama de Van Krevelen das matérias-primas e dos carbonos hidrotérmicos (CH). Biomassa, turfa, lignita, carvão e antracito são mostrados para comparação .....	131
Figura 69 – Imagens MEV dos carbonos hidrotérmicos R1, R2, R3, R6, R7 e R8. As regiões indicadas foram aquelas analisadas por EDS e descritas na Tabela 10. As medidas de EDS indicam que morfologias idênticas em cada amostra têm composições químicas elementares semelhantes.....	133
Figura 70 – Espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) para a amostra R1. A composição elementar para cada morfologia está descrita na Tabela 10. Medidas semelhantes de EDS foram realizadas para todas as amostras. A presença de Al é devido ao <i>stub</i> usado nas análises.....	134
Figura 71 – Espectros FTIR dos carbonos hidrotérmicos produzidos na presença de	

ácido fosfórico.....	138
Figura 72 – Espectros FTIR do bagaço de cana e da vinhaça seca.....	139
Figura 73 – Espectros FTIR dos carbonos hidrotérmicos produzido sem ácido fosfórico.....	140
Figura 74 – Difrátogramas de raios X (DRX) da vinhaça seca e do bagaço de cana-de- açúcar.....	143
Figura 75 – Difrátogramas de raios X (DRX) dos carbonos hidrotérmicos. (a) produzidos com ácido fosfórico. (b) Difrátograma no intervalo de 10°-35°, evidenciando o pico largo centrado aproximadamente entre 21 e 23° (2θ).....	143
Figura 76 – Difrátogramas de raios X (DRX) dos carbonos hidrotérmicos produzidos na ausência de ácido fosfórico.....	144
Figura 77 – Imagens MEV dos carbonos produzidos na presença de ácido fosfórico.....	147
Figura 78 – Imagens MEV dos carbonos hidrotérmicos produzidos sem ácido fosfórico.....	148

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Propriedades texturais do carbono hidrotérmico a partir da variação de precursores de carbono (glicose (Glu), frutose (Fru), sacarose (Suc), amido (Sta) e celulose (Cel)) e da temperatura do tratamento térmico (600 – 1000°C).....	32
Tabela 2	- Dados estruturais do refinamento da fase $Fe_3O_4$ .....	65
Tabela 3	- Composição em massa dos compósitos $Fe_2O_3@C$ 46 % e $Fe_3O_4@C$ 46 %.....	70
Tabela 4	- Propriedades texturais e potencial zeta do carbono hidrotérmico (CH), carbono hidrotérmico tratado termicamente (CHTT) e dos compósitos $Fe_3O_4@C$ .....	73
Tabela 5	- Parâmetros das isotermas de Langmuir.....	86
Tabela 6	- Dados estruturais das fases $\alpha$ - $Fe_2O_3$ e $\gamma$ - $Fe_2O_3$ e parâmetros de qualidade dos refinamentos Rietveld de algumas amostras BCMH.....	94
Tabela 7	- Propriedades texturais e potencial zeta dos compósitos BCMH preparados com 1,2 g de nitrato de ferro (III).....	106
Tabela 8	- Valores obtidos para a coercividade ( $H_C$ ), remanência ( $M_r$ ) e magnetização ( $M$ ) das amostras BCMH com 1,2 g e 2,4 g de nitrato de ferro (III).....	116
Tabela 9	- Os valores de pH, análise elementar CHNS e teor de cinzas dos carbonos hidrotérmicos produzido por HTC a partir da mistura bagaço de cana e vinhaça.....	128
Tabela 10	- Composição elementar obtida por EDS nas diferentes morfologias observadas nas imagens MEV dos carbonos hidrotérmicos e de suas cinzas...	135
Tabela 11	- Concentrações de fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) presentes na vinhaça, bagaço de cana e nos carbonos hidrotérmicos (CH).....	136

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise da variância amostral
ATR	Refletância total atenuada
BCMH	Bagaçõ de cana magnético hidrotérmico
BET	Método de adsorção de N <sub>2</sub> criado por Brunauer, Emmett, Teller
BSE	Detector de elétrons retroespalhados
BZFO	Ferrita mista de Bário e Zinco (BaZn <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> O <sub>27</sub> )
<sup>13</sup> C	Carbono-13 isotópo estável do carbono
CH	Carbono hidrotérmico
C <sub>e</sub>	Concentração final de soluto em equilíbrio na solução (µg/L)
C <sub>i</sub>	Concentração inicial
CHN	Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CHTT	Carbono hidrotérmico tratado termicamente
CM	Carbono magnético
CVD	Deposição de vapor químico
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
emu	Unidade eletromagnética
EPA	Agência de Proteção Ambiental
FC	Resfriamento com campo diferente de zero ( <i>Field Cooling</i> )
H	Intensidade de campo magnético externo
H <sub>c</sub>	Coercividade
HTC	Método de carbonização hidrotérmica
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HMF	Hidroximetilfurfural
K	Constante de anisotropia
K <sub>B</sub>	Constante de Boltzmann
K <sub>L</sub>	Constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg)
M	Magnetização
MCC	Compósitos de quitosana magnética
MCMS	Compósitos magnético com microesferas
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEVT	Microscopia eletrônica de varredura por transmissão

$M_r$	Magnetização remanente
$M_s$	Magnetização de saturação
NP	Nanopartículas
$Q_e$	Capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (mg /g)
$Q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g)
OMS	Organização Mundial de Saúde
ppm	Concentração em parte por milhão
PS	Poliestireno
P4VP	Poli(4-vinilpiridina)
$R_{exp}$	Valor estatístico esperado para o $R_{wp}$
$R_L$	Fator de separação
$R^2$	Fator de correlação
RMN	Ressonância magnética nuclear
$R_{wp}$	Índice estatístico que indica a convergência do refinamento
SE	Detector de elétrons secundário
$S_{Gof}$	Adequação do ajuste do refinamento ( <i>goodness of fit</i> )
SPM	Superparamagnetismo
TEOS	Ortosilicato de tetraetila
TOC	Carbono orgânico total
TPI	Terra preta de índio
TGA	Análise Térmogravimétrica
$T_B$	Temperatura de bloqueio
VSM	Magnetometria de amostra vibrante
ZFC	Resfriamento com campo nulo ( <i>Zero Field Cooling</i> )

## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	22
1.1	<b>Carbonização hidrotérmica (HTC) - Aspectos gerais</b> .....	24
1.2	<b>Carbano hidrotérmico (CH)</b> .....	27
1.3	<b>Preparação de materiais híbridos e compósitos</b> .....	33
1.3.1	<i>Compósitos à base de carbono e óxido de ferro e suas aplicações</i> .....	39
1.3.1.1	<i>Aplicação de adsorvente magnético em remediação ambiental</i> .....	43
1.3.2	<i>Carbano hidrotérmico à base de macronutrientes visando aplicações em agricultura</i> .....	48
2.	<b>OBJETIVOS</b> .....	51
2.1	<b>Objetivo geral</b> .....	51
2.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	51
3.	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	52
3.1	<b>Preparação de compósitos magnéticos a partir da solução aquosa de glicose e nitrato de ferro (III)</b> .....	52
3.1.1	<i>Preparação do compósito <math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}</math></i> .....	52
3.1.2	<i>Preparação do compósito <math>\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}</math></i> .....	52
3.1.3	<i>Avaliação do compósito <math>\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}</math> como adsorvente de Cr(VI)</i> .....	53
3.2	<b>Preparação de compósitos magnéticos a partir de bagaço de cana e nitrato de ferro (III)</b> .....	54
3.3	<b>Preparação de carbono hidrotérmico (CH) a partir da mistura de bagaço de cana-de-açúcar com vinhaça</b> .....	55
3.4	<b>Métodos de caracterização</b> .....	57
3.4.1	<i>Determinação de pH</i> .....	57
3.4.2	<i>Análise elementar CHNS</i> .....	57

3.4.3	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	57
3.4.4	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i> .....	57
3.4.5	<i>Quantificação dos elementos Ca, K, Mg e P</i> .....	58
3.4.6	<i>Espectroscopia no infravermelho</i> .....	58
3.4.7	<i>Magnetometria de amostra vibrante (VSM)</i> .....	59
3.4.8	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	59
3.4.9	<i>Microanálise EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X)</i> .....	60
3.4.10	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	60
3.4.11	<i>Potencial zeta</i> .....	60
3.4.12	<i>Área superficial</i> .....	60
3.4.13	<i>Concentração de Cr(VI)</i> .....	60
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	61
4.1	<b>Preparação e caracterização de compósitos magnéticos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C</b> .....	61
4.1.1	<i>Propriedades estruturais e texturais dos compósitos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C</i> .....	62
4.1.2	<i>Morfologia dos compósitos magnéticos</i> .....	73
4.1.3	<i>Medidas magnéticas</i> .....	80
4.1.4	<i>Avaliação do compósito magnético Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C como adsorvente de Cr(VI)</i> .....	83
4.2	<b>Preparação e caracterização de compósitos magnéticos BCMH a partir de bagaço de cana-de-açúcar e nitrato de ferro (III)</b> .....	87
4.2.1	<i>Propriedades estruturais, composicionais e texturais dos compósitos BCMH</i> .....	88
4.2.2	<i>Morfologia dos compósitos BCMH</i> .....	107
4.2.3	<i>Medidas magnéticas dos compósitos BCMH</i> .....	113
4.3	<b>Preparação de carbono hidrotérmico (CH) a partir da mistura de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar</b> .....	124
4.3.1	<i>Características físico-químicas dos carbonos hidrotérmicos (CH)</i> .....	126
4.3.1.1	<i>Comparação das características físicas e químicas dos carbonos hidrotérmicos (CH) preparados com e sem ácido fosfórico</i> .....	129
4.3.2	<i>Propriedades estruturais e morfológicas dos carbonos hidrotérmicos (CH)</i> .....	137
4.3.2.1	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	137
4.3.2.2	<i>Difratograma de raios X (DRX)</i> .....	142
4.3.2.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	146

<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>149</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>151</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia, os materiais multifuncionais têm atraído muita atenção em diversas áreas de pesquisa. As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. A combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares. Materiais híbridos, compósitos e nanocompósitos dentre outros, são preparados pela combinação de diferentes espécies químicas que trazem em si propriedades diferentes, possibilitando assim, a constituição de novas composições com características diferenciadas que abrem caminho para uma larga faixa de aplicações.

Dentro deste contexto, materiais magnéticos têm sido alvo de intensas investigações devido às fases magnéticas se combinarem com outras espécies químicas formando compósitos ou materiais híbridos com novas características. A utilização dos compósitos magnéticos é estimulada por suas potenciais aplicações em diferentes campos tecnológicos tais como: hipertermia magnética, biossensores, adsorção, carreadores de drogas e catálise (SUN *et al.*, 2016; ARRUEBO *et al.*, 2007). As fases magnéticas magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) têm chamado atenção devido ao comportamento ferrimagnético (boa resposta magnética) e biocompatibilidade.

O ferro é um elemento pertencente à classe dos metais de transição que são bastante sensíveis à oxidação. Além disso, podem sofrer agregação devido à atração dipolar prejudicando suas propriedades específicas e, conseqüentemente, reduzindo as possibilidades de aplicações. Para superar tais limitações, as partículas de óxido de ferro devem ser recobertas por camadas de elementos que tragam maior estabilidade protegendo da solubilização em meios ácidos, dos efeitos da oxidação e agregação (MA *et al.*, 2006). Uma alternativa para dar estabilidade aos sistemas inorgânicos que contém ferro é o uso de carbono como revestimento dos mesmos. A combinação de alguns óxidos de ferro com camadas de carbono forma os chamados carbonos magnético (CM).

Os carbonos magnéticos exibem uma estabilidade muito maior em ambientes químicos drásticos incluindo meios ácidos ou básicos, bem como à altas temperaturas (em atmosfera inerte ou redutora) e pressões (CHEN *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2014). Além disso, conserva as propriedades magnéticas dos óxidos de ferro que aliadas às propriedades texturais (porosidade) e aos grupos funcionais possivelmente presentes na superfície externa e dos poros do carbono formam materiais multifuncionais que podem ser aplicados no meio

ambiente como adsorventes magnéticos na remoção de poluentes como corantes, óleo, metais pesados e hormônios (ZHU; TAO; PAN, 2010; ZHENG *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2014).

Diversas fontes de carbono podem ser selecionadas para a preparação do carbono magnético (CM) tais como, biomoléculas (glicose, sacarose e celulose) e biomassa em geral (algodão, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho e etc.). Muitos métodos, incluindo solvotérmico, deposição de vapor químico, pirólise, carbonização assistida por microondas e a carbonização hidrotérmica (HTC) podem ser usados na obtenção dos carbonos magnéticos (YU *et al.*, 2010; SEVILLA; FUERTES, 2009). A carbonização hidrotérmica em baixa temperatura tem sido apresentada como uma metodologia eficaz na preparação de esferas de carbono a partir de polissacáridos como glicose, sacarose, amido e celulose (TITIRICI; ANTONIETTI, 2010). Através do método HTC também é possível converter carboidratos ou resíduos da biomassa em material carbonáceos ou carbonos hidrotérmicos (CH), utilizando água como meio de carbonização, a temperaturas moderadas (150-350°C) e sob pressões autogeradas (FUNKE; ZIEGLER, 2010; GUO *et al.*, 2015).

O carbono hidrotérmico (CH) é um produto sólido rico em carbono e grupos funcionais cujas características enquadram-se para o design de carbonos magnético (CM). Nesta Tese foram preparados compósitos magnéticos a partir da junção de uma fase magnética ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) com carbono a partir dos precursores glicose ou bagaço de cana utilizando o método HTC.

Diversos estudos têm sido desenvolvidos a partir da aplicação do carbono hidrotérmico (CH) como uma opção para armazenar carbono atmosférico em solos e assim mitigar o aquecimento global (LEHMANN *et al.*, 2011; BARGMANN *et al.*, 2014). Além disso, uma vasta gama de benefícios são atribuídos aos solos alterados com CH, dentre eles destacam-se o aumento na capacidade de retenção de água, redução de gases danosos a atmosfera como óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), colheita melhorada em termos de produtividade devido à retenção de nutrientes disponíveis na rizosfera, aumento de pH do solo e capacidade de troca catiônica (SINGH *et al.*, 2015; UCHIMIYA *et al.*, 2010). Os carbonos hidrotérmicos (CH) contêm nutrientes que podem ser libertados lentamente na rizosfera conservando elementos químicos importantes para o desenvolvimento das plantas como N, P, Ca e K frente aos efeitos da lixiviação.

A carbonização hidrotérmica (HTC) a partir de resíduos de biomassa, sejam eles secos ou úmidos, apresenta-se como um processo vantajoso na produção ambientalmente adequada de uma grande variedade de produtos. Nesta Tese também foi estudada a carbonização hidrotérmica da mistura de bagaço de cana e vinhaça, somando-se o ácido

fosfórico, a fim de propor um tratamento ambientalmente amigável para ambos os resíduos e agregar valor ao produto final com possibilidade de aplicação aos solos.

### 1.1 Carbonização hidrotérmica (HTC) - Aspectos gerais

A história do processo de carbonização hidrotérmica (HTC) remonta ao início do século XX, onde o químico alemão vencedor do nobel de química de 1931, Friedrich Bergius e seus colaboradores relataram em 1913 a conversão da celulose em carvão por um método hidrotérmico. Na busca por produzir o gás hidrogênio a partir da reação  $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ , Bergius usou turfa como fonte de carbono e encontrou, além dos gases hidrogênio e dióxido de carbono, um resíduo carbonáceo com composição química elementar similar ao carvão natural (HAUL, 1985). Essa observação levou o pesquisador alemão a estudar os processos de decomposição de compostos químicos obtidos a partir de várias plantas, comparando-os a lenta transição que sofrem durante milhões de anos até o estado de carvão (STOLTZENBERG, 1999).

Em 1928, em seu artigo intitulado “*As contribuições para a teoria da formação do carvão*” (*Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung*), Bergius apresentou a carbonização hidrotérmica de biomassa como um processo químico. Nesta preparação os precursores celulose, madeira, grama, açúcares e turfa foram aquecidos em meio aquoso em temperaturas variando entre 250-300 °C. Através de análise elementar o grau de carbonização foi determinado (BERGIUS, 1928). Posteriormente Berl e Schmidt em 1932, usaram diferentes biomassas no processo de carbonização hidrotérmica com o objetivo de melhorar a compreensão do carbono obtido, usando reações hidrotérmicas de celulose e lignina em temperaturas entre 150 °C e 350 °C (TITIRICI *et al.*, 2015). Kreulen e Van Selms (1957) demonstraram por meio de um estudo com compostos modelos (lignina e humo) carbonizados hidrotermicamente que existe sempre uma multiplicidade de reações complexas que ocorrem simultaneamente durante a carbonização dos precursores (KREULEN; VAN SELMS, 1957). Mais tarde, Schuhmacher analisou a influência do pH sobre o resultado das reações hidrotérmicas encontrando importantes diferenças com relação a composição elementar CHNS dos produtos finais. Van Krevelen em 1961 caracterizou a natureza e a evolução dos carvões a partir da carbonização, comparando os teores de hidrogênio, oxigênio e carbono num diagrama elementar (RUYTER, 1982).

Embora a descoberta da carbonização hidrotérmica date do início do século XX, ela foi redescoberta no início dos anos 2000 com diversos trabalhos científicos, destacando-se

os artigos de Antonietti e Titirici, sobre a síntese hidrotérmica de esferas de carbono usando açúcares tais como sacarose e glicose como precursores de carbono (TITIRICI; ANTONIETTI, 2010). A carbonização ressurgiu como um método alternativo na conversão termoquímica de biomassa com aplicações importantes em várias áreas, tais como catálise, purificação de água, sequestro de CO<sub>2</sub>, combustíveis sólidos e na agricultura (TITIRICI, 2012).

A carbonização hidrotérmica é um processo espontâneo e extotérmico que consiste em uma reação em meio aquoso, utilizando precursores de carbono solúveis ou dispersos em água. A síntese ocorre em reator fechado (autoclave) em temperaturas moderadas (150–350 °C) e sob pressões autogeradas, obtendo-se um produto sólido rico em carbono. Apresenta diversas vantagens em relação a outros métodos de síntese, com destaque para as temperaturas moderadas inferiores a 350 °C, diferente de métodos clássicos de decomposição como pirólise e combustão, que utilizam altas temperaturas elevando o custo do processo (TITIRICI, 2015). Além disso, podemos destacar outras vantagens tais como:

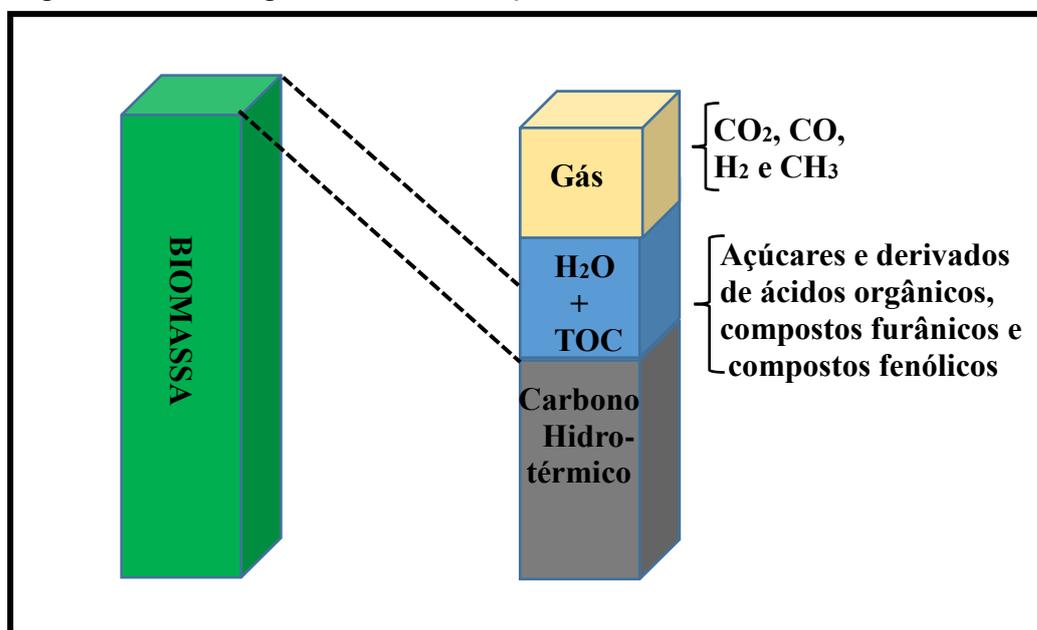
- a) A reação ocorre em meio aquoso evitando gastos com secagem;
- b) Baixo consumo de energia;
- c) Aparato de baixo custo e de fácil manuseio;
- d) Abundância de precursores de carbono presentes em resíduos do agronegócio e biomassa em geral;
- e) Produtos finais com superfície contendo diversas funções químicas;
- f) Os materiais carbonáceos podem ser combinados com outros compostos químicos (exemplos: sais, óxidos, etc.) formando sistemas híbridos, compósitos e nanopartículas.

O processo de carbonização hidrotérmica (HTC) tem sido extensivamente estudado como uma alternativa para a conversão de biomassa e outros resíduos, em um produto final sólido (carbono hidrotérmico), rico em carbono e com alta densidade de energia. Além disso, outros compostos são formados (Figura 1) como os compostos orgânicos, refletindo no aumento do teor de orgânico total (TOC), água e gases (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>). As quantidades de cada um deles são influenciadas pelos parâmetros reacionais (concentração dos reagentes, temperatura, pressão e pH) e a natureza da biomassa (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

No processo HTC ganha destaque o uso de biomassa lignocelulósica a partir de resíduos agrícolas como bagaço de cana-de-açúcar, vinhaça, farelo de milho, palhas, etc. (BOUSSARSAR; ROGÉ; MATHLOUTHI, 2009; SCHNEIDER *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2012). Dependendo das características do material, o uso do carbono hidrotérmico tem sido

bastante diversificado, sendo utilizado para gerar energia, para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, bem como, no condicionamento de solos como biocarvão.

Figura 1- Produtos gerais da carbonização hidrotérmica.



Fonte: Adaptado de Funke e Ziegler (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

Na literatura dos materiais à base de carbonos é comum encontrarmos os termos biocarvão e carbono hidrotérmico como carbonos obtidos por síntese derivados de diversas biomassas. Biocarvão é um produto rico em carbono obtido a partir de biomassas, tais como madeiras, estrume, bagaço de cana e etc. Ele é originado por aquecimento num recipiente fechado, com pouco ou nenhum ar disponível. Em termos mais técnico, biocarvão é produzido por decomposição térmica (pirólise) onde o material orgânico é submetido a um suprimento limitado de oxigênio ( $O_2$ ), e a temperaturas relativamente elevadas (400 a 550 °C) (KALDERIS *et al.*, 2014). O carbono hidrotérmico diferencia-se de biocarvão porque é produzido em um ambiente aquoso, em temperaturas mais baixas e com mais tempos de preparo (MOHAN, 2014).

O método HTC tem algumas vantagens quando comparada com a pirólise: em primeiro lugar, ele permite a utilização de biomassa ou resíduos úmidos (umidade acima de 60%), evitando o gasto de energia na etapa de secagem. Segundo Libra *et al.* (2011), o carbono hidrotérmico abre espaço para o uso de uma variedade de matérias-primas a partir de fontes pouco tradicionais, tais como: esterco úmido de animais, resíduos humanos, lamas de depuração, resíduos sólidos urbanos, resíduos de algas e da aquicultura (BERGE *et al.*, 2011;

LIBRA *et al.*, 2011). Em segundo lugar, as temperaturas de trabalho são mais moderadas variando entre 150-350 °C; e em terceiro lugar, porque as condições de reação, com a pressão autogerada num sistema fechado, a maior parte do carbono é incorporada, minimizando a produção de gases que contribuem com o efeito estufa, tais como o CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e bio-óleos (KAMBO; DUTTA, 2015).

A crise energética, o consumo de matérias-primas finitas e os problemas ambientais tem levado a busca de novas tecnologias sustentáveis, visando produzir novos materiais funcionais (REZA *et al.*, 2014). Dentro desse contexto, nesta Tese pretende-se empregar o método de carbonização hidrotérmica (HTC) na preparação de compósitos a partir de biomassa, pois essa técnica é uma candidata promissora para a preparação de novos materiais, atendendo os pré-requisitos da química verde e com uma ampla variedade de aplicações.

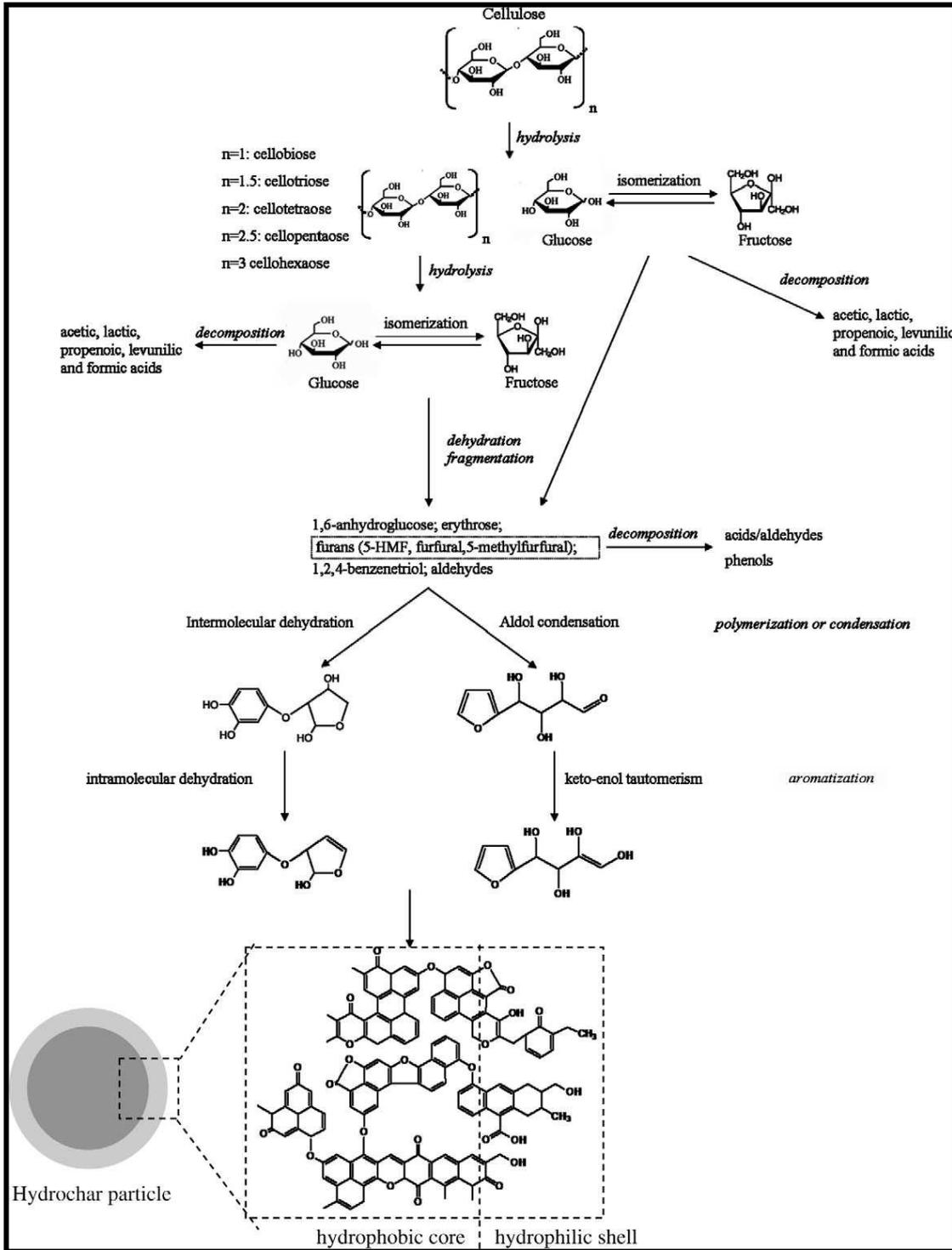
## 1.2 Carbono hidrotérmico (CH)

O carbono hidrotérmico preparado pelo processo HTC tem sido intensivamente estudado na literatura. Os precursores desse carbono podem ser obtidos a partir de fontes ricas em carboidratos como açúcares, amido, hemicelulose e celulose. Além destas, uma diversidade de biomassas também podem ser utilizadas como precursores, as quais incluem plantas *in natura* e resíduos agrícolas como bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, madeira, resíduos da cultura do milho, casca de coco e etc. (FUNKE; ZIEGLER, 2010; LU *et al.*, 2013; KALDERIS *et al.*, 2014; GUO *et al.*, 2015).

A obtenção do carbono hidrotérmico, ocorre por um mecanismo complexo, incluindo reação de desidratação, condensação, polimerização e aromatização (HU *et al.*, 2010). Por exemplo, na carbonização hidrotérmica da celulose, esta sofre hidrólise levando a formação da glicose que através da isomerização forma a frutose. Esses açúcares são convertidos em ácidos orgânicos (acético, láctico, propenóico, levulínico, e ácido fórmico) que acelera a desidratação dos compostos químico num processo autocatalítico, dando origem a diversos produtos solúveis, tais como os compostos derivados do furfural (5-hidroximetilfurfural, 5-metilfurfural), aldeídos e fenóis. Posteriormente esses compostos são submetidos a processos de desidratação intermolecular e intramolecular, reação de condensação, polimerização e aromatização formando assim, um núcleo hidrofóbico, que cresce por difusão, e em seguida forma-se uma casca hidrofílica rica em grupos OH e C=O

(SEVILLA; FUERTES, 2009). A Figura 2 mostra o mecanismo de formação do carbono hidrotérmico obtido por carbonização hidrotérmica da celulose.

Figura 2 - Mecanismo de formação do carbono hidrotérmico obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose.

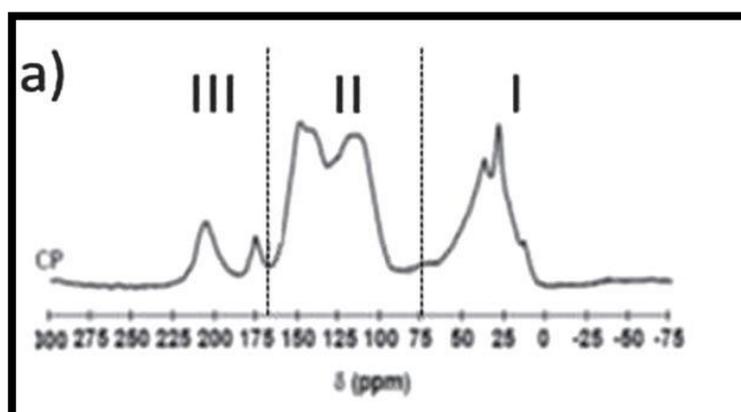


Fonte: Adaptado de Sevilla e Fuertes (SEVILLA; FUERTES, 2009).

Normalmente quando utilizado açúcares como precursor no método HTC, o carbono hidrotérmico gerado tende a ser constituído de microesferas monodispersas contendo carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , apresentando superficialmente grupos funcionais oxigenados remanescentes dos carboidratos originais ou gerados durante processo de carbonização hidrotérmica (FALCO; BACCILE; TITIRICI, 2011). Titirici *et al.* (2012) analisaram espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de esferas de carbono obtidas a partir da carbonização hidrotérmica da glicose variando as condições de temperatura (160-240 °C) e tempo (2-12 h) da preparação. Na análise dos espectros FTIR, estes pesquisadores mostraram a existência de uma superfície hidrofílica nas esferas, a partir da presença de grupos polares tais como -OH ( $3500-3700\text{ cm}^{-1}$ ) e -C=O ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, são observadas bandas em  $1620-1680\text{ cm}^{-1}$  correspondente às vibrações de estiramentos da ligação C=C, indicando a presença de unidades aromáticas na estrutura final (TITIRICI *et al.*, 2012). Vários outros autores, têm mostrado a partir de estudos com FTIR além de outras técnicas como ressonância magnética nuclear (RMN), que o carbono hidrotérmico derivado de açúcares ou biomassas, contém tanto funções polares ricas em oxigênio, quanto domínios aromáticos (QI *et al.*, 2016). Titirici *et al.* (2015) utilizou-se a técnica RMN de  $^{13}\text{C}$ , no estado sólido CP-MAS, para obter informações da estrutura química do carbono hidrotérmico obtido a partir da glicose em 180 °C. Os espectros revelaram três regiões principais (Figura 3), onde a primeira entre 0 e 80 ppm é a região alifática, a segunda entre 100 e 160 ppm é a região aromática na qual os carbonos com hibridação  $sp^2$  ligados ao oxigênio são detectados e na terceira região entre 175 e 225 ppm estão os deslocamentos típicos de funções dos grupos carbonilas tais como, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e ésteres (BACCILE *et al.*, 2009).

Figura 3 - Espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN) usada para estudar a estrutura química do carbono hidrotérmico derivado da glicose preparada em 180 °C:

I – região alifática; II – região aromática; III – região das funções dos grupos carbonilas.



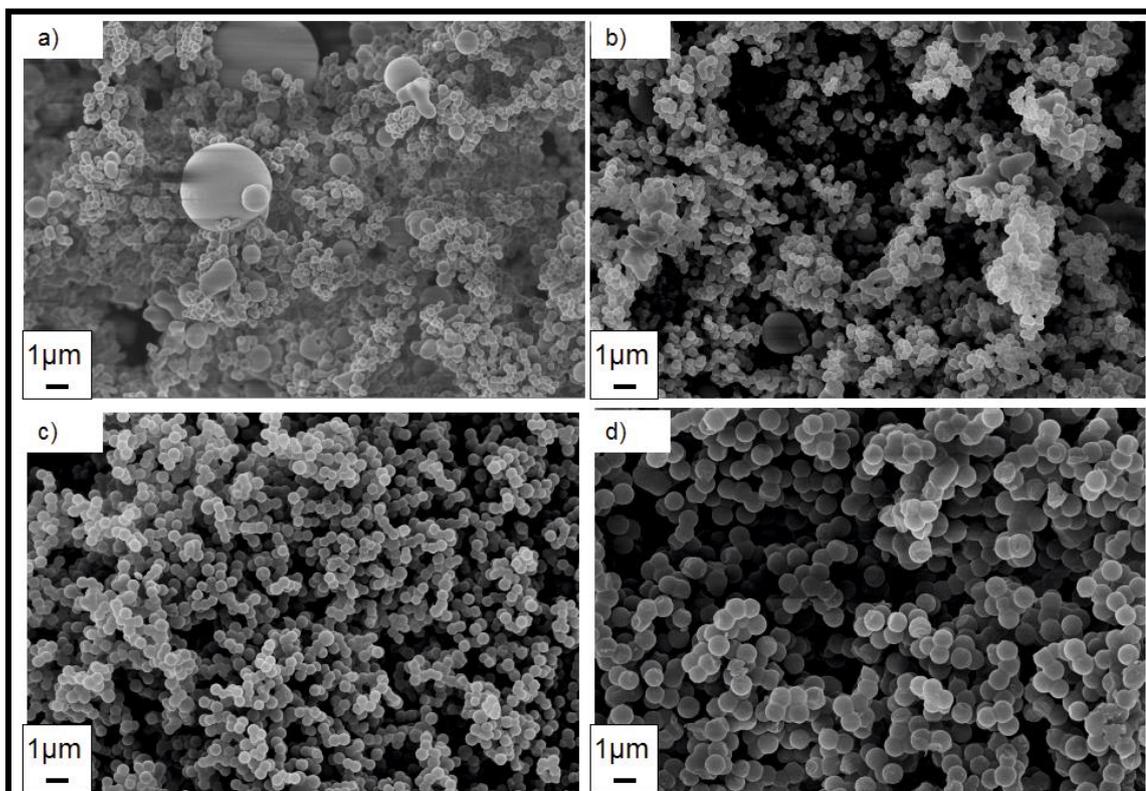
Fonte: Adaptado de Baccile ( BACCILE *et al.*, 2009).

Nesta Tese, será relatada a preparação de carbono hidrotérmico a partir de glicose e bagaço de cana na presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , visando obter material carbonáceo contendo nanopartículas de óxido de ferro com propriedades magnéticas. Serão avaliadas as propriedades físico-químicas dos compósitos, assim como sua aplicação em remediação ambiental. Além disso, será preparado carbono hidrotérmico a partir da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça na presença de ácido fosfórico com potencial aplicação em agricultura.

Quanto ao tamanho e a morfologia das partículas do carbono hidrotérmico, alguns parâmetros reacionais são fundamentais para o controle de tais propriedades. Parâmetros como concentração dos precursores, tempos das reações e temperatura são relatados na literatura como fundamentais para isso (LI; LI; LIU, 2011). Ademais, estabilizadores (sufactantes) e aditivos químicos orgânicos ou inorgânicos podem ser adicionados à reação com o mesmo objetivo. Krstic *et al.* (2016) investigaram os efeitos da variação de concentração do precursor comparando os tamanhos e a morfologia das microesferas de carbono obtidas a partir da mistura de frutose comercial com  $\text{HNO}_3$  pelo método HTC. Nesse estudo observou-se que o aumento da concentração de frutose (0,5-3,0 mol/L) na mistura reacional, levou a um aumento do diâmetro médio das partículas (1- 6  $\mu\text{m}$ ). Porém, percebeu-se uma redução na regularidade das formas esféricas a partir da concentração 3,0 mol/L. As esferas começaram a perder sua simetria superficial externa formando aglomerados (KRSTIC *et al.*, 2015).

O estudo de Titirici *et al.* (2011) investigou o processo de nucleação das esferas de carbono pelo método HTC. Nesse estudo observou-se que o diâmetro médio e a distribuição de tamanhos aumentam com a elevação da temperatura (160-280 °C), o mesmo aconteceu com o tempo de residência (2-12 h), onde o diâmetro médio de suas esferas variou de 150 a 500 nm. Esta conclusão foi suportada por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 4) e por medidas de raio hidrodinâmico por espalhamento dinâmico de luz (DLS). Isso demonstra que a temperatura e o tempo de residência da reação são parâmetros fundamentais, que permite o controle do diâmetro médio e da distribuição de tamanho das partículas (TITIRICI; ANTONIETTI; THOMAS, 2006).

Figure 4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carbono hidrotérmico obtido a partir da carbonização da glicose em reações com duração de 12 h: (a) 160 °C; (b) 180 °C; (c) 200 °C; (d) 280 °C.



Fonte: Adaptado de Titirici (TITIRICI; ANTONIETTI; THOMAS, 2006).

Outra propriedade muito investigada nos materiais carbonáceos é a sua porosidade. O parâmetro reacional fundamental para gerar essa propriedade nos materiais carbonáceos é a temperatura. O carbono hidrotérmico, em geral, possui área superficial inferior ao carvão ativado tradicional ( $S < 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Área superficial influencia diretamente na capacidade de adsorção, por exemplo. Etapas adicionais ao processo HTC tem possibilitado o aumento da área superficial e o volume de poros, tornando a porosidade desse carbono controlada em escalas nano/micro, aumentando assim as possibilidades de aplicações (FUERTES; SEVILLA, 2015). O tratamento térmico sob atmosfera inerte ou ar estático, após HTC, possibilita o aumento da área superficial, removendo pequenas moléculas orgânicas da superfície ultramicroporosa do carbono hidrotérmico ( $d < 0,5 \text{ nm}$ ) gerando a microporosidade e atingindo assim, área superficial específica comparável aos materiais de carbono convencionais (TITIRICI *et al.*, 2012; FALCO *et al.*, 2013). Gong *et al.* (2014), em sua pesquisa, apresentou uma forma fácil para produzir carbonos porosos através da ativação em ar estático do carbono hidrotérmico. Tais carbonos hidrotérmicos foram preparados a partir de

diversas fontes de carbono (glicose, sacarose, amido, frutose e celulose) com temperaturas variando entre 160 e 230°C. Os materiais carbonáceos secos foram tratados termicamente em diferentes temperaturas (600, 700, 800, 900 °C) numa mufla ligada à atmosfera externa. Os carbonos hidrotérmicos após ativação apresentaram excelentes propriedades texturais, conforme descritas na Tabela 1 (GONG *et al.*, 2014).

Tabela 1: Propriedades texturais do carbono hidrotérmico a partir da variação de precursores de carbono (glicose (Glu), frutose (Fru), sacarose (Suc), amido (Sta) e celulose (Cel)) e da temperatura do tratamento térmico (600 – 1000°C).

entry	sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{macro\&meso}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
1	Glu-180	<5	–	–	0.01
2	Glu-180-600	557	0.256	0.004	0.26
3	Glu-180-700	577	0.24	0.08	0.32
4	Glu-180-800	893	0.33	0.20	0.53
5	Glu-180-900	1156	0.40	0.32	0.72
6	Glu-180-1000	1704	0.60	0.62	1.22
7	Fru-160-900	1043	0.31	0.28	0.59
8	Suc-180-900	1035	0.34	0.25	0.59
9	Sta-200-900	1041	0.36	0.25	0.61
10	Cel-230-900	1357	0.41	0.50	0.91

Fonte: Adaptado de Gong (Gong *et al.*, 2014).

Uma das metodologias mais comuns e utilizadas para introduzir (micro)porosidade em materiais à base de carbono é a ativação química. Li *et al.* (2011) produziu esferas de carbono a partir da glicose, com tamanho controlado contendo grande número de grupos funcionais oxigenados na sua superfície usando tratamento hidrotérmico. Após a carbonização hidrotérmica, as esferas sofreram ativação química com KOH, obtendo elevadas áreas superficiais, aumentando de 13,9 para 1.283  $\text{m}^2/\text{g}$  e volumes de poros que aumentaram de 0,03 para 0,61  $\text{m}^3/\text{g}$ , sem, no entanto, perder a forma esférica (LI *et al.*, 2011).

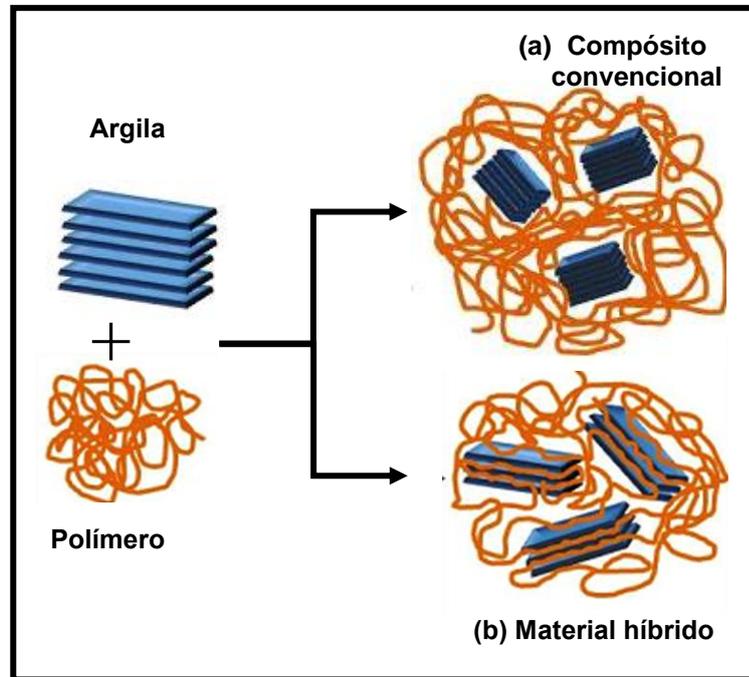
### 1.3 Preparação de materiais híbridos e compósitos

Os termos compósitos convencionais e materiais híbridos têm sido empregados na literatura como sinônimos. Porém, cabe ressaltar aqui as diferenças conceituais entre essas duas classes de materiais. Segundo José e Sanchez (2005), compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, usualmente combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (> 5%) (JOSÉ; SANCHEZ, 2005). Geralmente uma fase (material de enchimento) é dispersa numa segunda fase chamada de matriz resultando num material com propriedades de ambas as fases precursoras somadas. Entretanto, materiais híbridos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Por conseguinte, as propriedades de materiais híbridos não são apenas a soma das contribuições individuais de ambas as fases, ao invés disso, os constituintes combinam-se a nível molecular ou nanométrico (GOMEZ-ROMERO; SANCHEZ, 2005).

O termo nanocompósitos foi criado para representar uma classe de compósitos onde a fase dispersa consiste em partículas com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (1-100 nm) distribuída em uma fase matriz apresentando propriedades diferenciadas. Nanocompósitos são materiais híbridos, haja vista que, os grandes blocos de construção moleculares (clusters) dos materiais híbridos já podem ser de escala nanométrica (SANCHEZ *et al.*, 2005; KICKELBICK, 2007).

Um bom exemplo, para distinguir essas categorias de materiais é a combinação de argila com polímeros. As argilas são utilizadas na indústria de polímeros há bastante tempo, atuando principalmente como modificadoras de viscosidade e como carga inorgânica (BIZETO, 2011). Entretanto, as propriedades diferenciadas dos compósitos de argila-polímero só são observadas em casos específicos. É necessário que a argila esteja presente no material totalmente dispersa na forma de partículas com dimensões nanométricas (SANCHEZ, 2005). Nesses compostos, as cadeias poliméricas interagem de diferentes formas com a matriz inorgânica, conforme mostrado na Figura 5. Nos compósitos convencionais as fases estão separadas (Figura 5a), havendo domínios inorgânicos e orgânicos bem definidos. Mudanças significativas nas propriedades passam a ser observadas quando a separação entre as fases começa a ser quebrada e a interação entre as unidades passa a ocorrer em uma escala que se aproxima da escala molecular, caracterizando-se como material híbrido (BIZETO, 2011).

Figura 5 - Esquema mostrando as possibilidades de arranjos entre polímeros e argilas. (a) compósito convencional a argila atua apenas como uma carga do polímero. (b) Material híbrido, as lamelas com dimensões nanométricas da argila estão completamente dispersas na matriz polimérica.

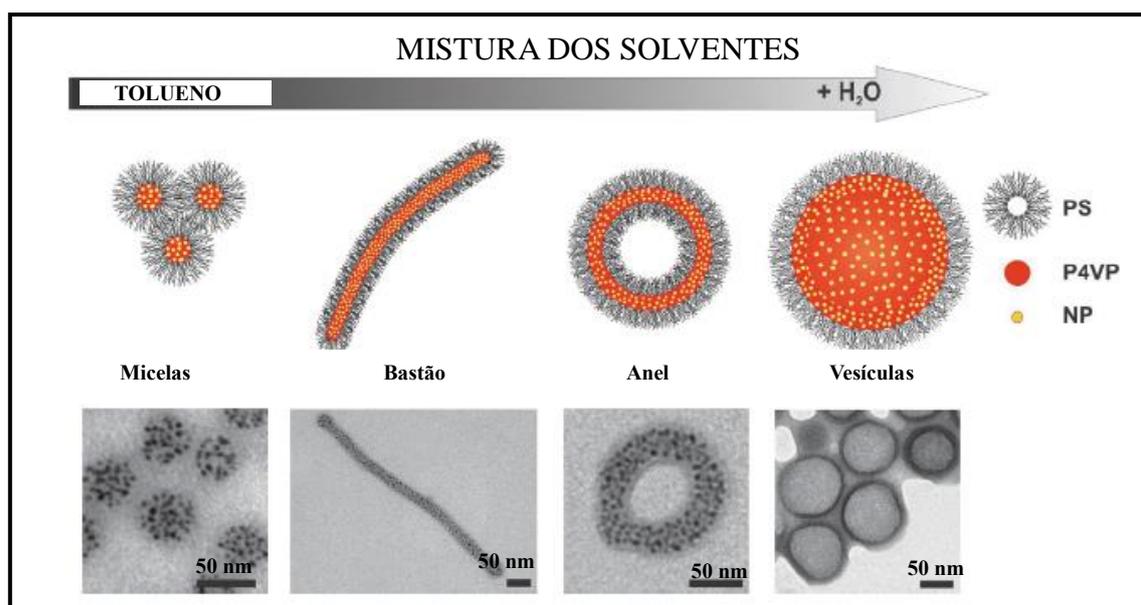


Fonte: Adaptado de Bizeto (BIZETO, 2011).

Diversos métodos de síntese são utilizados na obtenção dos materiais com combinações de fases, independente da categoria que eles se enquadrem. Dentre os métodos de preparação de amostras, podemos incluir: coprecipitação, sol-gel, síntese hidrotérmica, pirólise, deposição à vapor e etc.

Fahmi *et al.* (2009) relatam que diferentes formas de micelas se formam espontaneamente numa solução dos copolímeros poliestireno (PS) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP) em tolueno. A partir da formação das micelas de diferentes formas, um conceito simples foi apresentado para fabricar uma variedade de materiais híbridos metálicos nanométricos (1D, 2D e 3D) com base na auto-montagem de nanopartículas (NP) no interior das micelas (Figura 6). As micelas inicialmente na forma esférica, tem sua forma alterada devido à adição de um co-solvente polar ( $H_2O$ ) que seletivamente aumenta o núcleo das micelas, resultando numa transição da morfologia esférica para outras formas, tais como, bastões, anéis e vesículas (FAHMI *et al.*, 2009).

Figura 6 - Controle da morfologia de micelas por meio da adição de um co-solvente ( $H_2O$ ), que incha seletivamente o núcleo da micela (P4VP). A morfologia é modificada a partir de micelas esféricas para bastões, anéis ou vesículas. As imagens de MET mostram cada uma das morfologias separadamente, com as nanopartículas aparecendo como pontos escuros na matriz polimérica.



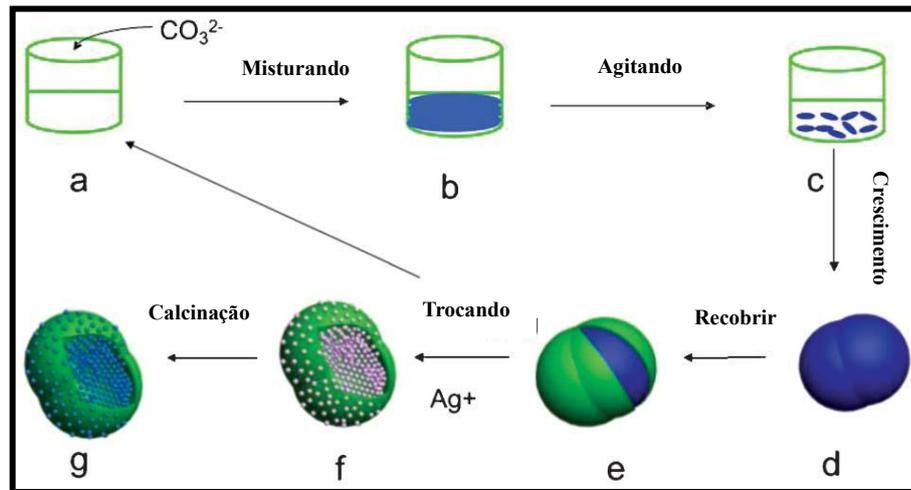
Fonte: Adaptado de Fahmi (FAHMI *et al.*, 2009).

Nos últimos anos, diversos compósitos formados por sílica surgiram na vanguarda da ciência dos materiais com significativo impacto em diferentes áreas científicas abrindo um imenso espaço para aplicações como suporte catalítico, remoção de compostos orgânicos e inorgânicos do ambiente, transporte de drogas, separação magnética de enzimas, agente de contraste, etc. (HAGURA *et al.*, 2010; KOBAYASHI *et al.*, 2005). Beneficiada pela sua versatilidade sintética, a sílica como um material de revestimento tem oportunizado a valorização das propriedades coloidais. Diversos estudos têm sido realizados sobre o revestimento homogêneo de nanopartículas metálicas com camadas de sílica (*core-shell*), resultando numa melhoria da estabilidade coloidal e dependendo da técnica de preparação a distância entre o núcleo e o revestimento pode ser controlada (GILL; PRICE; JONES, 2007; ZHAO *et al.*, 2008).

Zhang *et al.* (2013) prepararam esferas compostas de  $Ag/SiO_2$  com estruturas núcleo-camada através do método de troca iônica. Camadas finas de  $SiO_2$  são depositadas sobre o carbonato de cálcio e magnésio [ $CaMg(CO_3)_2$ ], tendo o tetraetoxissilano como precursor da sílica na presença de nitrato de prata ( $AgNO_3$ ). Os núcleos de  $CaMg(CO_3)_2$  são

posteriormente substituídos por  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  com base na diferença da constante do produto de solubilidade. Posteriormente, a calcinação dos intermediários, resultou no composto  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  (Figura 7). A quantidade de nanopartículas  $\text{Ag}$  nos compostos pode ser ajustada através da concentração relativa da solução de  $\text{AgNO}_3$ . O composto  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  apresenta excelente atividade antibacteriana frente a *E. coli* e *S. aureus* (ZHANG *et al.*, 2013).

Figura 7 - Diagrama esquemático da síntese do composto  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ . (a–d) Síntese do  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; (e)  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2/\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; (f)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; (g)  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ .

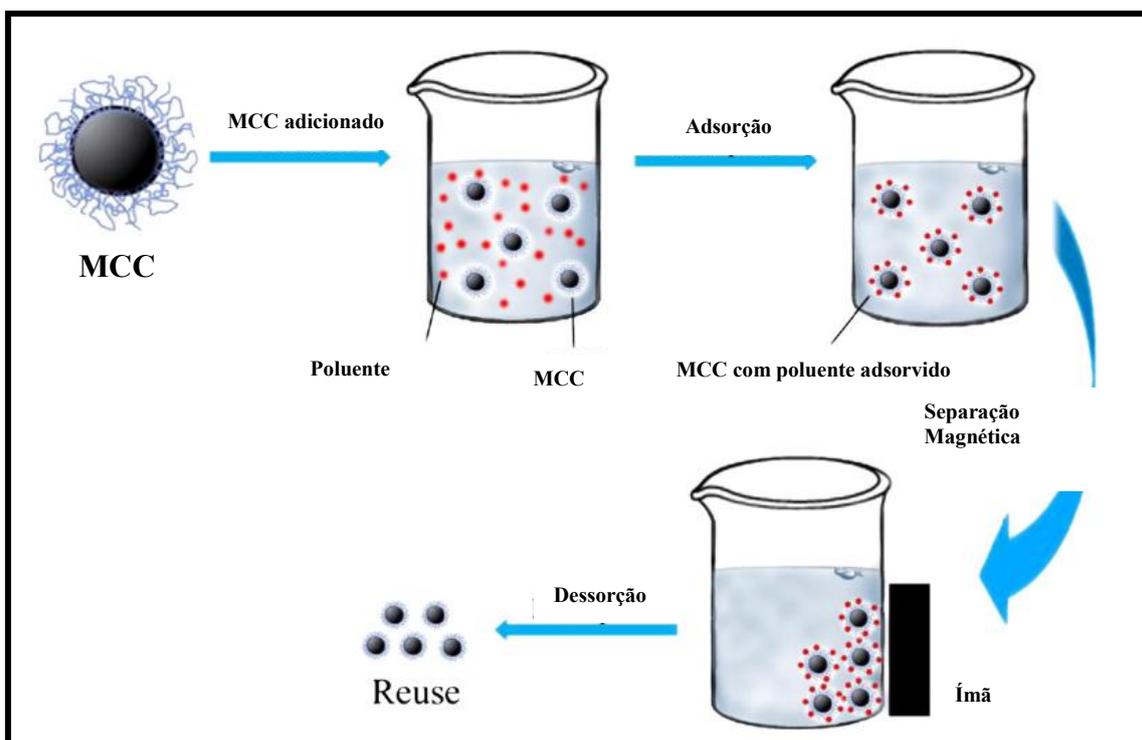


Fonte: Adaptado de Zhang (ZHAG *et al.*, 2013).

O uso de polímeros naturais na preparação de novos materiais híbridos/compostos com o intuito de descobrir novas aplicações diversificadas, têm sido de suma importância para o avanço da ciência e da tecnologia, devido apresentarem várias vantagens em comparação a outras substâncias, tais como, ser abundante na natureza, fácil obtenção, biocompatibilidade, biodegradável e superfície funcionalizada. Biopolímeros como quitina (precursor da quitosana) e celulose são encontrados em grandes quantidades na natureza, apresentando distintos grupos funcionais que possibilitam ligações com outros compostos orgânicos e inorgânicos. Por exemplo, Reddy e Lee (2013) sintetizaram compostos de quitosana magnética (MCC) pelo método de emulsão. Segundo o estudo, o material apresenta um bom comportamento de sorção para vários poluentes tóxicos em solução aquosa. Estes compostos magnéticos têm uma taxa de adsorção rápida e uma elevada eficiência, sendo fáceis de recuperar e reutilizar (Figura 8). Tais características qualificam o composto MCC para o tratamento de águas poluídas com metais e substâncias orgânicas (REDDY; LEE, 2013). Outros estudos mostraram o biopolímero quitosana recobrindo

nanopartículas de óxidos de ferro e ouro com aplicações interessantes em medicina (DONADEL *et al.*, 2008; CAO *et al.*, 2014; REGIEL-FUTYRA *et al.*, 2015; BOYLES *et al.*, 2015).

Figura 8 - Diagrama esquemático do processo de adsorção dos poluentes em meio aquoso baseado no uso de compósitos magnéticos de quitosana (MCC).



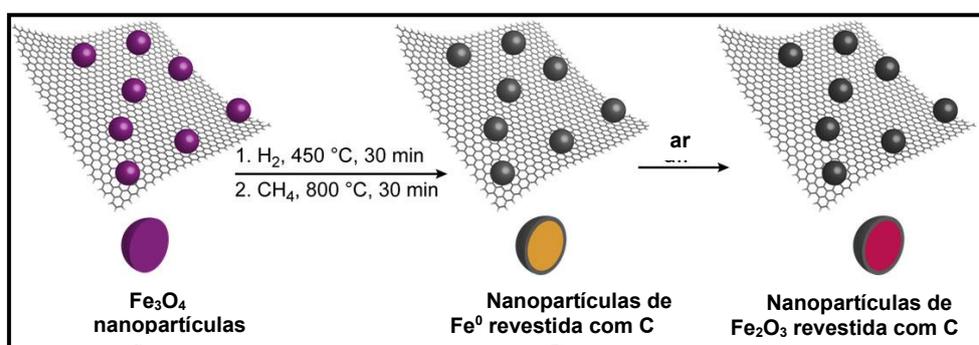
Fonte: Adaptado de Reddy e Lee (REDDY; LEE, 2013).

Um capítulo especial na preparação de novos materiais é escrito pelos compósitos à base de carbono. Suas propriedades como resistência ao calor, resistência à corrosão, resistência à oxidação, boa condutividade térmica e elétrica, resistência mecânica dentre outras, são qualidades atraentes para combinação com outros elementos químicos na busca por novas propriedades e, conseqüentemente, novas aplicações tecnológicas. Neste contexto, os precursores de carbono, podem ser biomassa renovável presente na biosfera mundial.

Li e Liu (2009) prepararam nanopartículas de cobre revestida com carbono (C/Cu) com tamanho variando de 50-80 nm, através da reação de redução em estado sólido. O revestimento do cobre com camadas de carbono possibilitou alterações nas propriedades ópticas do cobre, onde a banda de ressonância plasmônica sofreu deslocamento para o vermelho saindo de 570 para 605 nm (LI; LIU, 2009). Fei *et al.* (2014) prepararam nanopartículas de óxido de ferro revestido por carbono sobre folhas de grafeno

( $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}@\text{G}$ ) pelo método de deposição de vapor químico (CVD) (Figura 9). O grafeno com sua elevada área superficial atuou como limitador de espaço para evitar a sinterização e a agregação das nanopartículas durante as altas temperaturas nos tratamentos térmicos ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Os nanocompósitos resultantes, constituídos por nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com diâmetros variando entre 5-20 nm e camadas de carbono uniformes, foram utilizados como ânodo para baterias de íons de lítio, demonstrando excepcional propriedade de armazenamento de  $\text{Li}^+$ , com grande capacidade específica reversível (864 mAh/g após 100 ciclos), excelente estabilidade cíclica (120 % retenção após 100 ciclos a 100 mA/g) e alta eficiência de Coulomb ( $\sim 99\%$ ) (FEI *et al.*, 2014).

Figura 9 - Processo de obtenção de ( $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}@\text{G}$ ) por CVD.



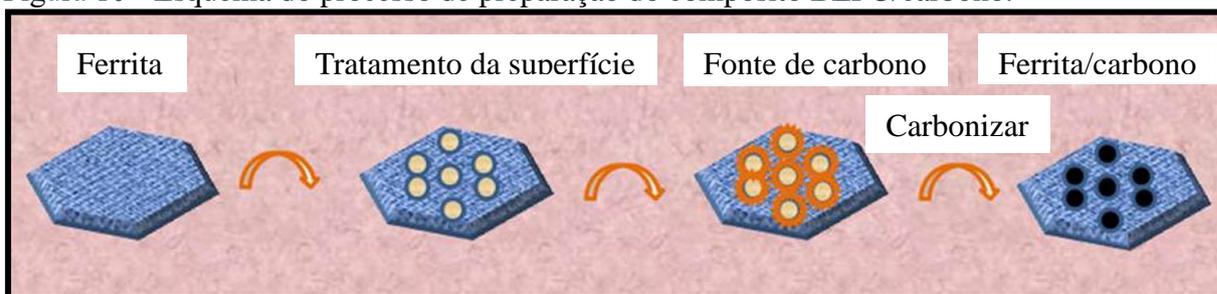
Fonte: Adaptado de Fei (FEI *et al.*, 2014).

Como citado anteriormente, há uma diversidade de métodos de preparação de nanocompósitos. Para os compósitos à base de carbono não é diferente, porém também se utiliza a metodologia de carbonização hidrotérmica em tais preparações obtendo inúmeras vantagens (vide seção 1.1).

Zhang *et al.* (2015) prepararam os compósitos  $\text{BaZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ /carbono (BZFO/carbono) por carbonização hidrotérmica a partir da solução de glicose com a ferrita de bário e zinco (BZFO) em pó, sintetizada previamente pelo método de estado sólido (Figura 10). Os resultados mostraram que a glicose foi carbonizada após reação hidrotérmica, e o carbono hidrotérmico obtido foi enxertado na superfície da ferrita (BZFO) na forma de flocos. Medidas magnéticas, dielétricas e de reflexão dos sinais eletromagnéticos foram realizadas com um vetor analisador de rede, com o objetivo de testar o desempenho dos compósitos ( $\text{BaZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ /carbono) como absorvente de microondas. A variação de frequência de 2 a 18 GHz ocorreu com o aumento do tempo de reação hidrotérmica, que possibilitou um aumento da camada de carbono, gerando pequena alteração de perda magnética e crescimento da perda

dielétrica nos compósitos. Quando o tempo da reação HTC foi de 2 h, a perda magnética atinge o máximo de 0,591 em 9,68 GHz. Já a perda dielétrica máxima foi de 0,2737 em 11,76 GHz, atingida quando o tempo de reação hidrotérmica foi 4 h. A perda de reflexão atinge seu mínimo de -27,10 dB em 11,44 GHz quando camada de carbono hidrotérmico foi de 3,2 mm (ZHANG; WANG, ZHANG, 2015).

Figura 10 - Esquema do processo de preparação do compósito BZFO/carbono.



Fonte: Adaptado de Zhang (ZHANG; WANG; ZHANG, 2015).

Li *et al.* (2016) prepararam compósitos de carbono/SiO<sub>2</sub>, utilizando amilose e ortosilicato de tetraetila (TEOS) como matéria-prima pelo processo de carbonização hidrotérmica. Verificou-se que os compósitos eram constituídos de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e carbono, ambos amorfos, contendo estruturas porosas. As proporções de massa de amilose e SiO<sub>2</sub> e os tempos de carbonização hidrotérmica tiveram efeitos significativos na morfologia dos compósitos que possuía três formas distintas, tais como, esferas monodispersas, regiões porosas e nanofibras combinadas com nanoesferas. Os compósitos foram testados como adsorvente de Pb<sup>2+</sup> presente em contaminantes de águas residuais. Com proporção em massa de amilose e SiO<sub>2</sub> de 9 para 1, tempo de reação de 30 h e a temperatura de carbonização de 180 °C, a capacidade de adsorção dos compósitos atingiu 52 mg/g. Os dados experimentais mostraram que a cinética de adsorção dos compósitos adaptou-se melhor pelo modelo de Elovich, enquanto os dados de isotermas de adsorção puderam ser descritos pelos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. A capacidade máxima de adsorção dos compósitos (carbono/SiO<sub>2</sub>) foi de 56,18 mg/g (LI *et al.*, 2016).

### 1.3.1 Compósitos à base de carbono e óxido de ferro e suas aplicações

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, compondo 35% da massa total do planeta. Por ser um metal de transição, o ferro possui diferentes estados de oxidação onde os mais comuns são +2 e +3. A combinação dos cátions Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup> com oxigênio forma vários

óxidos onde os principais são hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goethita ( $\alpha$ -FeOOH), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e maguemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esses óxidos representam uma família de materiais com notável diversidade de propriedades magnéticas, elétricas, ópticas, químicas, morfológicas, entre outras, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Desde 1852, partículas de óxidos de ferro têm sido preparadas, pela simples mistura de solução contendo Fe<sup>+3</sup> e Fe<sup>+2</sup> (razão molar 1:2) e solução alcalina (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Esse método pioneiro é conhecido como coprecipitação, e as reações simplificadas que ocorrem no processo estão mostradas nas Equações 1 e 2:



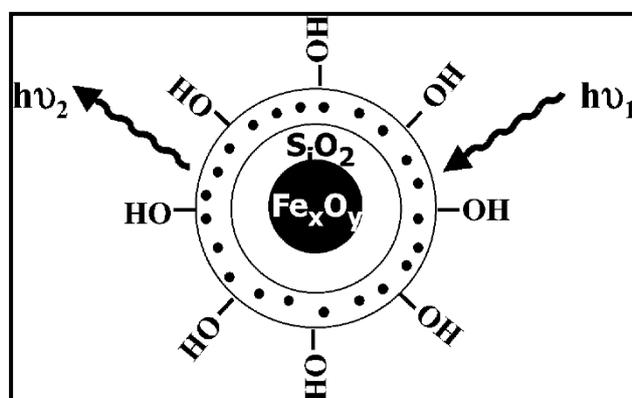
Outros métodos de preparação de compósitos e/ou nanopartículas de óxido de ferro também são relatados na literatura, tais como, decomposição térmica em alta temperatura, hidrotérmico, solvotérmico, sol-gel, microemulsão, etc. Essa variedade de metodologias justifica-se pelo papel importante que essas estruturas desempenham no mundo atual, movido pela busca de novas propriedades e aplicações dentro do paradigma dos nanomateriais e das nanotecnologias.

Nesse contexto, as nanopartículas magnéticas têm despertado grande interesse devido à suas propriedades químicas e físicas particulares, e também pelo grande potencial em aplicações ambientais, biológicas, médicas e de tecnologia da informação (WU *et al.*, 2015). Nanopartículas magnéticas têm sido estudadas para fins de armazenamento de dados, para contraste de imagens em ressonância magnética, hipertermia magnética, transporte de fármacos, ímãs permanentes, catálise, entre outras (SUN *et al.*, 2016; ARRUEBO *et al.*, 2007).

A elevada área superficial e reatividade das nanopartículas magnéticas pode limitar potenciais aplicações catalíticas e ambientais devido à rápida oxidação e hidrólise provocada pelo meio ou pelas condições experimentais nas quais foram submetidas, além de sofrerem facilmente agregação (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007). Para solucionar limitações como estas e otimizar as aplicações das nanopartículas magnéticas, tem-se utilizado recobrimentos com o carbono ou a sílica. Em geral, esse revestimento tem sido proposto com o objetivo de promover a repulsão eletrostática entre as superfícies (sílica ou carbono) possibilitando a separação das partículas e assim manter uma estabilidade coloidal da solução.

Ma *et al.* (2006) preparou nanopartículas de óxido de ferro superparamagnética, revestida com camadas de sílica pelo método sol-gel com bom controle da espessura da casca e do diâmetro do núcleo. Sobre as camadas de sílica foram depositadas moléculas de corante com o intuito de melhorar a luminescência (Figura 11). O recobrimento com sílica além de melhorar a estabilidade coloidal, também evitou o contato das moléculas do corante com o núcleo magnético que poderia extinguir a propriedade de luminescência (MA *et al.*, 2006).

Figura 11 - Esquema da nanoarquitetura multifuncional de nanopartículas de óxido de ferro revestidas com sílica altamente sensível ao fenômeno da luminescência.



Fonte: Adaptado de Ma (MA *et al.*, 2006).

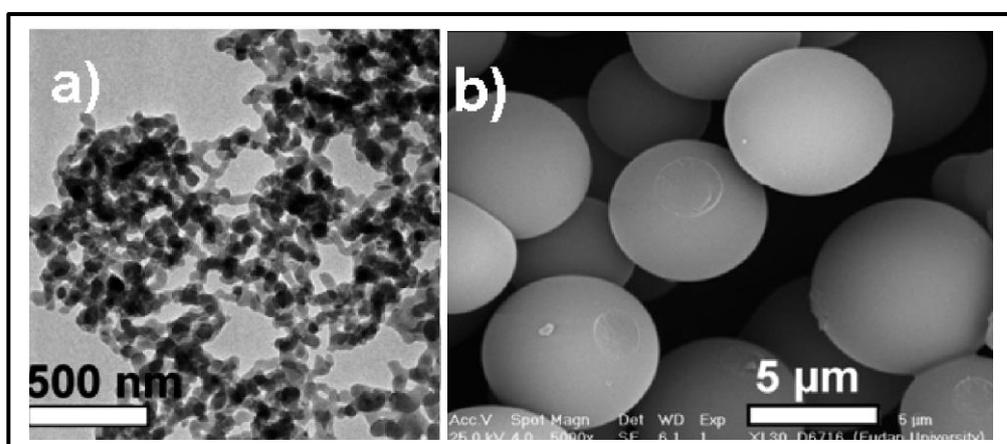
Vários trabalhos são centrados no revestimento das fases magnéticas com sílica ou polímeros (LEE *et al.*, 2008). No entanto o revestimento das mesmas com carbono está recebendo grande atenção na literatura, porque os materiais à base de carbono oferecem mais vantagens em relação aos demais revestimentos, tais como: maior possibilidade de funcionalização, redução de erosão ácida, estabilidade térmica, biocompatibilidade, dentre outras características citadas anteriormente (vide seção 1.1.2). Nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro como hematita, magnetita e ferritas têm sido encapsuladas em carbonos e relatadas em diversos trabalhos (JIANG *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2014). Zhang *et al.* (2016) sintetizaram nanocompósitos de Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbono através de um método solvotérmico bastante simples. Em primeiro lugar, dissolveu-se 0,2 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em 15 mL de etanol. Em seguida, adicionou-se 2 g de sódio e foi colocado numa autoclave de aço inoxidável e mantida a 220 °C durante 72 h. Depois de resfriar até temperatura ambiente, o sólido foi recolhido e rapidamente pirolisado a 1000 °C. Durante o processo solvotérmico, o sódio reage com etanol, formando etóxido de sódio. Uma parte da fase magnética (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe) é incorporada ao carbono formando uma estrutura núcleo-camada (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C, Fe/C) onde a

mesma fica depositada sobre a superfície de nanofolhas de carbono. Como ânodo de bateria de lítio, o nanocompósito exibiu ciclos com desempenho ultra-rápido e boa estabilidade com tempo de carregamento que pode chegar a aproximadamente 4 min, com capacidade reversível de 330 mAh/g e mantém 108 mAh/g após 3.500 ciclos (ZHANG *et al.*, 2016).

O método de carbonização hidrotérmica também tem sido usado como rota eficaz para preparação de nanopartículas magnéticas revestida por carbono. Sevilla e Titirici (2012) relataram em seus estudos que esse procedimento pode ser realizado por dois caminhos distintos: síntese pós-modificação (*ex situ*) e em única etapa (*in situ*). O método de pós-modificação implica no revestimento com carbono hidrotérmico de nanoestruturas pré-formadas. Ainda segundo os autores, a vantagem desse revestimento com carbono hidrotérmico é sua superfície rica em grupos funcionais, tais como, hidroxilas, aldeídos e ácidos carboxílicos e, conseqüentemente, a notável reatividade, por exemplo, em relação a vários precursores inorgânico (SEVILLA; FUERTES, 2009).

Yu *et al.* (2010) por meio de tratamento hidrotérmico em temperatura moderada de uma solução de glicose contendo nitrato de ferro, obteve esferas carbonáceas com óxidos de ferro incorporado ( $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ ) (Figura 12b). O emprego destas nanopartículas na reação de Fischer-Tropsch revelou notável estabilidade e excelente seletividade. A amostra de  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$  foi moída e caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens na Figura 12a mostram que as esferas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$  são constituídas de nanobastões com diâmetro de  $\sim 3$  nm. A imagem MEV na figura 12b revela partículas micrométricas de morfologia esférica de  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$  (YU *et al.*, 2010).

Figura 12 - Imagens (a) MET e (b) MEV das esferas de  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ .

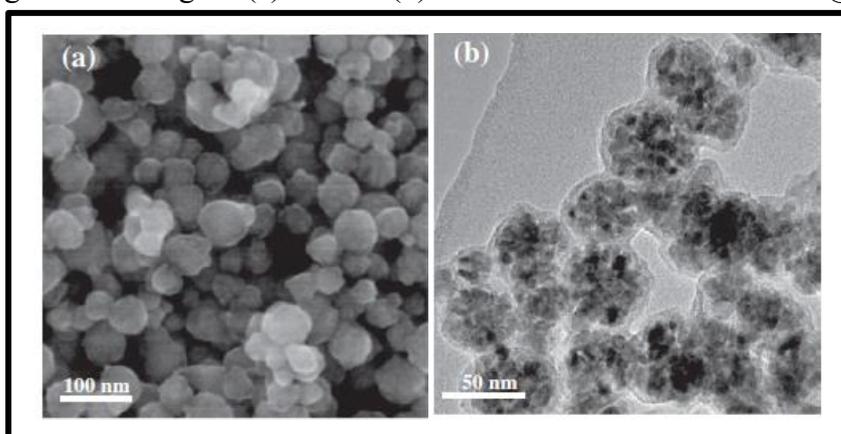


Fonte: Adaptado de Yu (YU *et al.*, 2010).

Zhao *et al.* (2013) preparou nanoesferas de magnetita encapsuladas em carbono

(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C) para serem utilizadas como ânodo em baterias de lítio, visando assim, aproveitar a grande quantidade de sítios ativos nos óxidos de ferro para inserção de íons de lítio, bem como, aproveitar a boa condutividade do carbono. A Figura 13a, mostra uma imagem MEV onde observam-se nanopartículas esféricas com uma estreita distribuição de tamanhos e diâmetros médio de 50 nm. A fim de revelar a microestrutura dessas nanoesferas, a amostra foi caracterizada por MET, como mostrada na Figura 13b, exibindo uma nanoestrutura tipo core-shell, com núcleo de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentando diâmetro médio de 9 nm (ZHAO *et al.*, 2013).

Figura 13 - Imagens (a) MEV e (b) MET de nanoesferas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C.



Fonte: Adaptado de Zhao (ZHAO *et al.*, 2013).

A eficácia do método de carbonização hidrotérmica no processo de encapsulamento de fases magnética fica evidente diante de vários exemplos com aplicações diferenciadas. Reza *et al.* (2015) produziram carvão hidrotérmico magnético (CHM) com tamanho nano/micro, preparado a partir da celulose por simples adição de ferrita durante a carbonização hidrotérmica. O composto (CHM) foi usado como meio de suporte para biofilmes anaeróbicos na digestão anaeróbica (REZA *et al.*, 2015). Além desses trabalhos citados, vários outros descrevem a eficiência do recobrimento de fases magnéticas por carbono (ZHANG *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2012). Nesta Tese, foram preparados e caracterizados compostos magnéticos com óxido de ferro encapsulado em carbono, visando aplicações na adsorção de metais pesados.

#### 1.3.1.1 Aplicação de adsorventes magnéticos em remediação ambiental

Uma aplicação interessante dentro do contexto discutido na seção anterior tem sido a utilização de compostos magnéticos na resolução de problemas ambientais. Tais

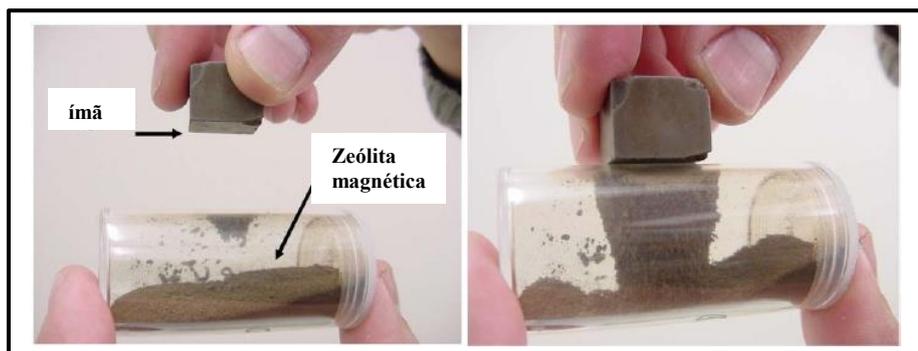
compósitos são preparados a partir da junção de uma fase magnética (óxidos de ferro) com materiais adsorventes. Os chamados adsorventes magnéticos adsorvem os contaminantes e como contém partículas magnéticas na sua composição podem ser separados do meio por decantação magnética, fazendo-se uso de um ímã (WANG *et al.*, 2013).

Um bom exemplo de adsorvente magnético pode ser dado usando compósitos à base de sílica e fase magnética. Os grupos silanóis conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes, podendo ser hidratados através da adsorção de moléculas de água. Aroguz e Sayili (2016) prepararam nanopartículas de maguemita revestidas por sílica (Si- $\gamma$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). As nanopartículas são sensíveis ao campo magnético e foram preparadas com sucesso pelo método sol-gel, sendo utilizada como adsorvente do corante azul de metileno. Experimentos de adsorção foram realizados em batelada em função do tempo de contato, da concentração inicial do corante (5-20 mg/L), do pH da solução (4,0-9,6) e da temperatura (298-328 K) (AROGUZ; SAYILI, 2016).

Outro material bastante usado como adsorvente conjugado com uma fase magnética são as zeólitas. A capacidade de adsorção das zeólitas é resultado da sua alta área superficial e de sua carga líquida negativa nos canais de sua estrutura que atraem cátions, tais como metais pesados. Oliveira *et al.* (2004) combinou propriedades de adsorção das zeólitas com óxidos de ferro (magnetita e maguemita) para produzir adsorventes magnéticos. A preparação foi realizada a partir da suspensão das zeólitas em uma solução FeCl<sub>3</sub> e FeSO<sub>4</sub>. Utilizou-se hidróxido de sódio para precipitar os óxidos de ferro. Os compósitos mostraram alta capacidade de adsorção para diferentes metais como Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, em solução aquosa (OLIVEIRA *et al.*, 2004). A Figura 14 mostra a magnetização espontânea dos adsorventes à base de zeólitas e óxidos de ferro.

Zhu *et al.* (2010) conseguiram uma remoção rápida e seletiva de óleos a partir da superfície da água através de nanopartículas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C (casca-caroco) sob campo magnético. As nanopartículas foram preparadas por decomposição térmica. O óleo pôde ser facilmente removido das superfícies das nanopartículas por um tratamento de ultrasons simples, enquanto que as partículas ainda mantinham características altamente hidrofóbicas. Os resultados destes ensaios mostraram que as nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C, altamente hidrofóbicas, podem ser reutilizadas na separação de óleo e água por vários ciclos (ZHU; TAO; PAN, 2010).

Figura 14 - Magnetização espontânea do adsorvente magnético zeólita e óxidos de ferro.

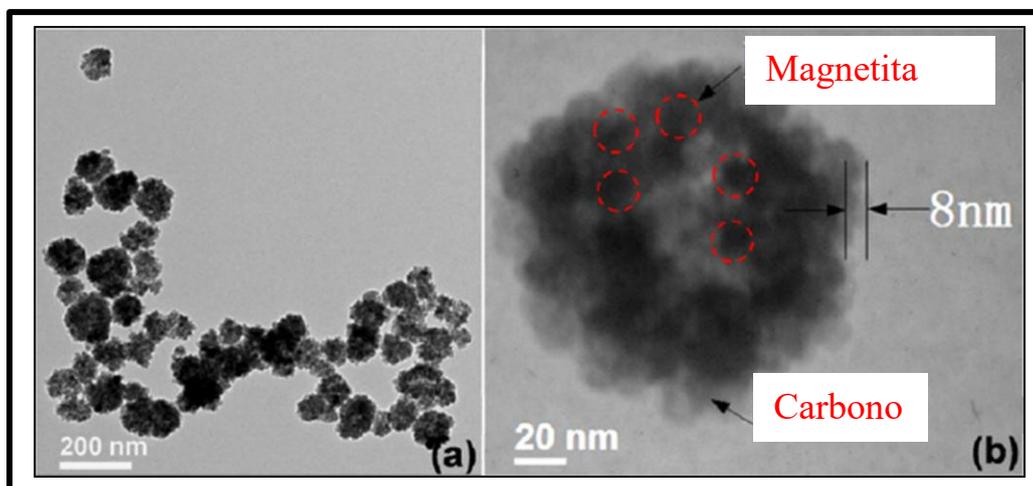


Fonte: Adaptado de Oliveira (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Compostos magnéticos à base de carbono oferecem significativa melhoria em relação aos adsorventes convencionais. Além da fácil junção entre o revestimento de carbono e o núcleo representado por uma fase magnética, a superfície do carbono pode ser facilmente funcionalizada visando melhorias na capacidade de adsorção. Estudos têm mostrado que o aumento do teor de grupos funcionais contendo oxigênio nas amostras tem, conseqüentemente, aumentado a capacidade de adsorção dos metais pesados (TITIRICI *et al.*, 2015). A combinação de materiais magnéticos e carbonos, otimizou a aplicação destes materiais como remediadores ambientais por causa da existência de alguns efeitos sinérgicos. Camadas de carbono podem apresentar elevada área superficial, com grandes volumes de poros. Em comparação com polímero e sílica, a presença do carbono como material adsorvente, exhibe maior estabilidade em meios de elevada acidez e basicidade, bem como, em altas temperaturas e pressões (a depender da atmosfera) (ZHU *et al.*, 2014).

Zheng *et al.* (2012) relataram a síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  (casca-caroço) usando o método solvotérmico. As partículas consistem numa junção entre camadas uniformes de carbono amorfo e o núcleo formado por várias nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) agregadas com diâmetro médio variando entre 10-12 nm (Figura 15). As nanopartículas possuem um interior oco, alta magnetização, grupos hidroxilas na superfície além de excelentes propriedades de adsorção de Cr(VI) em meio aquoso (ZHENG *et al.*, 2012).

Figura 15 - (a) Imagem MET revelando pequenas partículas esféricas com diâmetro variando entre 70-100 nm. (b) Imagem MET de alta resolução de aglomerados de magnetita encapsulados por carbono com diâmetros entre 10-12 nm.



Fonte: Adaptado de Zheng (ZHENG *et al.*, 2012).

Durante os últimos anos, a tecnologia de separação magnética no tratamento de água tem atraído muita atenção devido a fácil e rápida separação entre o adsorvente e o meio remediado. Neste processo, nem sempre os adsorventes magnéticos formam a estrutura casca-caoço citada anteriormente. Muitos compostos magnéticos são preparados através da precipitação da fase inorgânica sobre a superfície de um suporte, por exemplo, carbono. Zhu *et al.* (2014) estudaram uma nova abordagem de ativação e magnetização simultânea a partir da preparação do composto carbono magnético através da metodologia de pirólise térmica de um carbono hidrotérmico, que tinha sido pré-tratado com uma mistura de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ) (Figura 16). Nesse estudo após a ativação, o carbono poroso foi decorado por nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ficando as mesmas bem dispersas sobre a superfície do carbono. O composto revelou uma elevada capacidade de adsorção (892,9 mg/g) para remover o antisséptico triclosan (ZHU *et al.*, 2014).

Figura 16 - Processo de ativação e magnetização do carbono hidrotérmico por pirólise.



Fonte: Adaptado de Zhu (ZHU *et al.*, 2014).

O método da carbonização hidrotérmica (HTC) vem destacando-se como um processo importante e conveniente tanto no revestimento de nanopartículas por carbono, quanto na obtenção de compósitos magnéticos com as nanopartículas distribuídas sobre a superfície do carbono hidrotérmico (ZHAO *et al.*, 2013). Segundo Titirici (2012), o processo de revestimento pode ser facilmente controlado e as camadas de carbono hidrotérmicos podem ser formadas sobre a superfície de diferentes nanoestruturas, tais como, inorgânicas, orgânicas e poliméricas. Contudo há forte dependência com as propriedades superficiais das nanoestruturas (TITIRICI, 2012). Como dito anteriormente, a grande vantagem dos materiais carbonáceos via HTC são suas superfícies com grupos funcionais como, por exemplo, hidroxilas e carboxilas, que tem demonstrado notável reatividade credenciando-se como sítios ativos favoráveis a adsorção de diversas espécies de adsorvatos.

Zhou *et al.* (2014) prepararam microesferas de carbono por reação hidrotérmica utilizando glicose como material de partida. Pelo método de coprecipitação, nanopartículas de óxido de ferro foram imobilizadas sobre a superfície das microesferas, formando o compósito magnético (MCMS). Tal compósito apresentou efetiva adsorção de íons de cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) presentes na água, e foi rapidamente removido do líquido na presença de um gradiente de campo magnético (ZHOU *et al.*, 2014). Chen *et al.* (2014) prepararam compósitos magnéticos a partir do recobrimento de óxidos de ferro com carbono. Os compósitos foram preparados pelo método de carbonização hidrotérmica em uma única etapa e aplicada como adsorventes para a remoção de compostos orgânicos, tais como o corante vermelho do Congo em meio aquoso. Os mesmos revelaram elevada área superficial específica com inúmeros sítios ativos,

apresentando alta capacidade de adsorção e excelente separação magnética ao ser submetido a um campo magnético externo (CHEN *et al.*, 2014).

Nessa Tese foram obtidos compósitos magnéticos (CM) constituídos por nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> revestidas por carbono. A carbonização hidrotérmica foi a metodologia usada no revestimento das nanopartículas de óxido de ferro, tendo a glicose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O) como fonte precursora de carbono e o nitrato de ferro III nonohidratado [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] como fonte dos íons ferro para a formação da fase magnética. Um dos principais objetivos desse trabalho, foi avaliar a capacidade de adsorção desse compósito magnético para a adsorção do cromo VI na forma de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> de meios aquosos.

### ***1.3.2 Carbono hidrotérmico à base de macronutrientes visando aplicações em agricultura***

Vários estudos têm sido realizados visando avaliar o uso de carbono hidrotérmico ou biocarvão, na agricultura (CUNHA *et al.*, 2009; LEHMANN *et al.*, 2011; BARGMANN *et al.*, 2014). Sua presença favorece a melhoria das propriedades físico-químicas e biológicas dos solos. Propriedades peculiares presentes no carbono, tais como: porosidade, estabilidade em meios ácidos e básicos, resistência a decomposição, entre outras, oferecem possibilidades de aplicações em solos para retenção de água, adsorção de substâncias tóxicas, redução das emissões de gases de efeito estufa, como óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e metano (CH<sub>4</sub>), aumento do pH e da capacidade de troca catiônica, retenção e entrega de nutrientes (SINGH *et al.*, 2015; UCHIMIYA *et al.*, 2010).

O uso de biocarvão nos solos surgiu ao se estudar as características químicas das “Terra Preta de Índio (TPI)” amazônicas, as quais possuem elevados teores de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, cálcio e potássio, maior capacidade de retenção de nutrientes e valores pH entre 5,1 e 5,4 indicativo de solo altamente fértil. Nessas terras são observadas grandes quantidades de carvão vegetal, até 70 vezes maiores do que nos solos vizinhos. A existência das Terras Pretas sugere que solos de baixa fertilidade, como os latossolos da Amazônia, podem ser transformados em solos férteis, não apenas pela adição de fontes minerais de nutrientes, mas pela adição de compostos orgânicos estáveis na forma de carvão vegetal (CUNHA *et al.*, 2009).

Um precursor inesgotável para o biocarvão é a biomassa em geral, que desempenha papel fundamental na busca por novas estratégias para um consumo sustentável. Estima-se que o potencial mundial de uso do biocarvão no sequestro de carbono para aumentar a fertilidade do solo, seria de 1 GtC por ano, equivalente a um oitavo das emissões

de CO<sub>2</sub> no mundo a partir de combustíveis fósseis, em 2006 (LIBRA *et al.*, 2011).

O processo de carbonização hidrotérmica (HTC) tem sido extensivamente estudado como uma alternativa para a conversão de biomassa, e outros resíduos, em um produto final sólido (chamado carbono hidrotérmico), rico em carbono e com alta densidade de energia. Dependendo das características do material, o uso do carbono hidrotérmico tem sido bastante diversificado, sendo utilizado para gerar energia, para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, bem como, no condicionamento de solos (como biocarvão produzido a partir de biomassa por pirólise) (XU *et al.*, 2012). O carbono hidrotérmico assim como o biocarvão, possui a capacidade de reter nutrientes que podem ser liberados lentamente para as plantas. Durante os últimos anos, a aplicação de biocarvão e carbono hidrotérmico em solos agrícolas tornou-se o centro das atenções como uma opção para armazenar carbono atmosférico (C) no solo, com o nobre propósito de mitigar o aquecimento global (ZHENG, 2010).

A estrutura física e as propriedades químicas do carbono hidrotérmico resultam numa menor resistência a degradação microbiana em comparação com biocarvão. Temperaturas elevadas na obtenção de biocarvão a partir do processo de pirólise pode levar a redução drástica do nitrogênio, comprometendo seu uso nos solos, pois implicará numa menor perspectiva de crescimento dos vegetais. Por outro lado carbono hidrotérmico libera uma maior quantidade de carbono orgânico dissolvido, que pode ser facilmente mineralizado, ou seja, solos tratados com carbono hidrotérmico aumentam a imobilização de nitrogênio mineral e conseqüentemente um crescimento da nitrificação, processo bioquímico no qual NH<sub>4</sub><sup>+</sup> transforma-se em NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que é conduzido às raízes das plantas (LEHMANN *et al.*, 2011).

Bargmann *et al.* (2014) avaliaram os resultados de três experimentos de incubação para investigar dos efeitos da aplicação de carbono hidrotérmico sobre as concentrações de nitrogênio (N) no solo, com três espécies diferentes de culturas (cevada, feijão e alho). Os carbonos hidrotérmicos promoveram o crescimento de cevada e feijão, atribuído a um aumento no pH do solo após a incorporação do mesmo. Porém, o rendimento da matéria seca do alho tendeu a diminuir após a aplicação do carbono hidrotérmico. Mesmo com alta razão C/N, nesse caso houve uma diminuição do teor de Nitrogênio na planta (BARGMANN *et al.*, 2014).

Analisando a literatura, observa-se uma maior quantidade de trabalhos sobre os efeitos do biocarvão em detrimento do carbono hidrotérmico. Embora, tenha sido demonstrado que o carbono hidrotérmico apresente vantagens relativas às aplicações em solos, como minimizar os efeitos da lixiviação e nutrir os solos, são necessários mais estudos

para entendermos melhor os efeitos benéficos que o carbono hidrotérmico pode oferecer para melhoria de diversos cultivos. De acordo com a biomassa ou cultura a ser testada, novas estratégias de adaptação serão exigidas para melhor performance do uso do carbono hidrotérmico.

Nesta Tese, será investigado o preparo de carbono hidrotérmico, produzidos a partir de uma mistura de bagaço de cana-de-açúcar e de vinhaça usando o processo HTC, sob diferentes condições de temperatura, tempo de reação e concentração de ácido fosfórico, para avaliar as propriedades químicas e estruturais, focando nos principais nutrientes essenciais para possíveis aplicações como fertilizante de solos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar sistemas inorgânicos-carbono: compósitos magnéticos e carbono hidrotérmico contendo nutrientes, empregando a metodologia de carbonização hidrotérmica, visando aplicações ambientais e em agricultura, respectivamente.

### 2.2 Objetivos específicos

- i. Preparar compósitos de óxidos de ferro encapsulados em carbono, através da metodologia de carbonização hidrotérmica (HTC);
- ii. Preparar carbonos hidrotérmicos (CH) a partir da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça na presença de ácido fosfórico;
- iii. Caracterizar os sistemas inorgânicos-carbonos quanto à composição, estrutura, morfologia e textura;
- iv. Avaliar glicose e bagaço de cana como fontes de carbono na obtenção dos compósitos magnéticos;
- v. Estudar as propriedades magnéticas dos compósitos à base de ferro e carbono a partir da técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM);
- vi. Avaliar os compósitos à base de ferro e carbono como adsorventes magnéticos;
- vii. Avaliar os teores de nutrientes e as propriedades estruturais dos carbonos hidrotérmicos produzidos a partir da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça.
- viii. Comparar as propriedades estruturais dos carbonos hidrotérmicos produzidos a partir da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça na presença e ausência de ácido fosfórico.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparações dos compósitos magnéticos a partir da solução aquosa de glicose e nitrato de ferro (III)

##### 3.1.1 Preparação do compósito $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$

As amostras de óxidos de ferro (III) encapsulada em carbono ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ ), foram preparadas pelo método de carbonização hidrotérmica (HTC), tendo a glicose (0,9 g) (Vetec, 99,98 %) como precursora de carbono e diferentes massas (1,2 g, 0,6 g e 0,3 g) de nitrato férrico nonohidratado [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] (Sigma-Aldrich, 96 %), perfazendo aproximadamente 46%, 23% e 11% de ferro em relação à massa de carbono. Para tanto, dissolveu-se 0,9 g de glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) (Vetec) em 40 mL de água deionizada (solução 1). Dissolveu-se a massa de nitrato férrico nonohidratado [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] em 2 mL de água deionizada (solução 2). Após isso, misturou-se as soluções deixando-as em ultrassom (Cole-Parmer, modelo EW 08895-49) por 15 min e em seguida foi medido o pH da solução (pH aproximadamente 2). A solução final foi levada para um copo de teflon de 60 ml e este foi colocado num reator de aço fechado (autoclave). A autoclave foi levada ao forno, do tipo mufla por 9h a temperatura de 190°C, atingida com rampa de aquecimento com taxa de 10 °C/min (Figura 17). Após a carbonização hidrotérmica, a “água mãe” apresentou pH entre 3,2 e 3,5. O sólido obtido foi isolado por centrifugação a 3.200 rpm em centrífuga (Excelsa II da Fanem, modelo 206 BL) e intervalos de centrifugação de 10 min. Este foi lavado com água deionizada até pH do sobrenadante de aproximadamente ~5. O produto foi seco em estufa à temperatura de 70 °C por 24 h, obtendo-se assim, um pó (marrom).

##### 3.1.2 Preparação do compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$

Os compósitos obtidos na etapa anterior, foram submetidos ao tratamento térmico num forno tubular, sob fluxo constante de  $\text{N}_2$  com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura final foi de 500°C que perdurou por 2 h. Esse tratamento térmico promoveu a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  possibilitando a formação de partículas de magnetita encapsulada em carbono ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ). A Figura 17 resume as principais etapas da preparação dos compósitos de óxido de ferro e carbono.

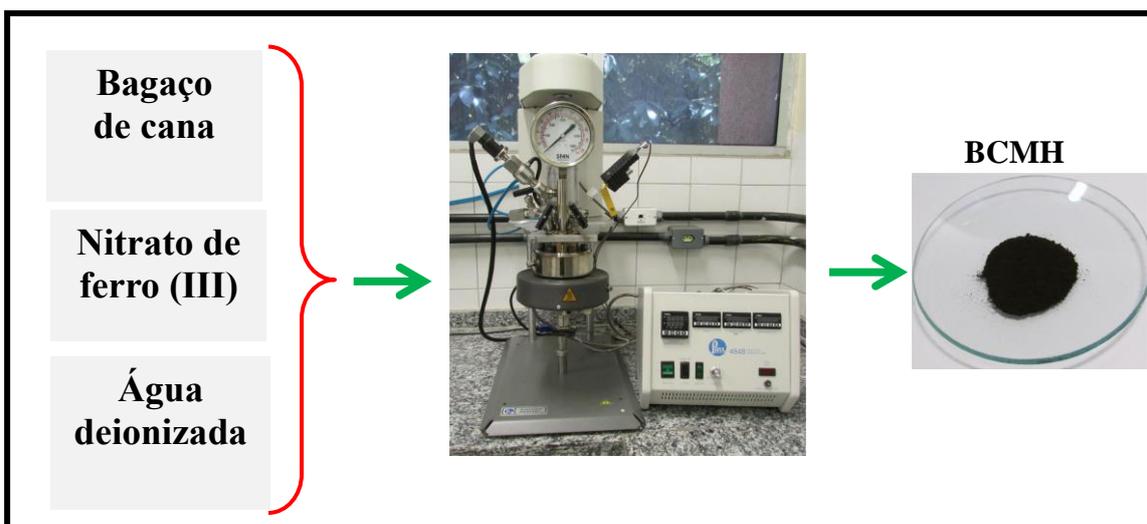


As isotermas de adsorção foram medidas com concentrações crescentes de Cr(VI) variando de 300-1100 µg/L para os três compósitos magnéticos (11, 23 e 46% de Fe). Nestes experimentos 15 mg de compósito magnético e 30 mL de solução de Cr(VI) foram empregadas. As soluções foram agitadas em shaker a 100 rpm por 10 h, em seguida, centrifugadas a 3000rpm e o Cr(VI) foi analisado no sobrenadante obtendo-se a concentração final. Alíquotas foram analisadas antes da adição do material para determinação da concentração inicial.

### **3.2 Preparação de compósitos magnéticos a partir do bagaço de cana-de-açúcar e nitrato de ferro (III)**

Compósitos magnéticos a partir do bagaço de cana-de-açúcar e nitrato de ferro (III) (BCMH – bagaço de cana magnético hidrotérmico) foram preparados em uma única etapa pelo método de carbonização hidrotérmica (HTC). A preparação é similar aos compósitos de óxido de ferro e carbono relatados anteriormente (vide seção 3.1.1). Porém, nesta preparação, três diferentes massas (2,4 g, 1,2 g e 0,6 g) de nitrato férrico nonohidratado [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] (Sigma-Aldrich, 96 %), foram dissolvidas em 40 ml de água contendo 1,0 g de bagaço de cana-de-açúcar suspenso. O bagaço foi previamente seco à temperatura ambiente, peneirado e homogeneizado com granulometria menor que 0,5 mm. A mistura foi agitada durante 20 min num agitador magnético e em seguida foi medido o pH da suspensão resultante (pH~1,6). A suspensão final foi levada para um reator comercial de aço inox (Parr, modelo 4848). As reações foram conduzidas a 190 e 230 °C com intervalos de tempos de 9, 24 e 48 h e velocidade de agitação de 160 rpm. Tais variações de temperatura condicionaram mudanças na pressão autogerada que variou entre 6 e 38 atm e o pH final da solução ficou entre 4 e 6,2. O sólido obtido foi isolado por centrifugação a 3.200 rpm e com tempo de 10 min em cada ciclo de separação. O sólido final foi lavado com água deionizada até atingir pH ~ 5. O produto foi seco em estufa à temperatura de 70 °C por 24 h, obtendo-se assim, um pó escuro (marrom, vermelho ou preto). A Figura 18 mostra as etapas de preparação desses compósitos.

Figura 18 – Representação esquemática das etapas da preparação das amostras BCMH.



Fonte: Autor.

### 3.3 Preparação de carbono hidrotérmico (CH) a partir da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça

Vinhaça, após passar por uma etapa de evaporação e concentração na usina, foi acondicionada em galões plásticos. Essa matéria-prima foi homogeneizada por agitação antes da utilização. O bagaço de cana, previamente seco à temperatura ambiente, foi esmagado, peneirado e homogeneizado ( $< 0,5$  mm). O ácido fosfórico (Merck, 85%) foi utilizado nas reações de carbonização hidrotérmica.

O processo de carbonização hidrotérmica foi realizado num reator constituído por um copo de Teflon<sup>®</sup>, com capacidade máxima de 80 mL, inserido em uma autoclave de aço inoxidável capaz de suportar as temperaturas e pressões aplicadas. A mistura dos dois precursores foi realizada numa razão de 1:20 (m/v). Num procedimento típico, 3,0 g de bagaço de cana-de-açúcar e 60 mL de vinhaça pura ou vinhaça com ácido fosfórico, com concentração variando de 1 a 4 % (v/v), foram transferidos para o copo de teflon, em seguida a mistura foi agitada durante 15 min para a homogeneização.

O pH inicial das misturas foi medido utilizando um pHmetro de bancada calibrado da marca Quimis (modelo Q400AS). Em seguida, o copo de teflon foi transferido para um reator de aço inoxidável, que foi fechado e colocado num forno mufla (Marconi, MA200), com a temperatura estabilizada em  $180$  ou  $230 \pm 10$  °C. As reações foram realizadas sem qualquer agitação adicional durante 13 e 40 h. Após o tempo de reação ser atingido, o reator

foi retirado do forno mufla e resfriado num banho de gelo. Em seguida, o pH foi novamente medido. O carbono hidrotérmico foi separado da fase líquida por filtração à vácuo e lavou-se com água deionizada até o sobrenadante atingir um valor de pH constante (3,3-5,0). Em seguida, o carbono hidrotérmico foi seco a 50 °C até atingir peso constante. A preparação do carbono hidrotérmico está resumida na Figura 19.

Figura 19 – Representação esquemática da preparação do carbono hidrotérmico (CH) a partir da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça.



Fonte: Adaptado de Melo (Melo *et al.*, 2016).

As amostras secas dos carbonos hidrotérmicos foram pesadas para avaliar o rendimento (base seca). O rendimento é uma variável importante para avaliar a eficiência do processo HTC. O rendimento foi calculado usando a Equação 3. A análise estatística dos dados foi realizada com repetições no laboratório e a análise da variância amostral (ANOVA) possui um nível de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ) de significância estatística.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa do Carbono hidrotérmico}}{\text{massa da matéria-prima}} \cdot 100\% \quad (3)$$

A massa de matéria-prima foi obtida a partir da soma de 3,0 g de bagaço de cana-de-açúcar e 60 mL de vinhaça ou a soma de 3,0 g de bagaço de cana-de-açúcar e 60 mL de vinhaça e ácido fosfórico, seca numa estufa a 105 °C, até atingir peso constante.

Para avaliar o pH dos carbonos hidrotérmicos, uma suspensão contendo 0,5 g do

sólido e 50 mL de água deionizada foi agitada durante 24 h, e, em seguida, o pH foi medido (metodologia baseada no procedimento EPA 9045D) (EPA, 2004). Estas medidas são importantes para aplicações agrícolas. Os carbonos hidrotérmicos foram denominados da seguinte forma: R1 (180 °C;13 h;1 %), R2 (180 °C;13 h;4 %) , R3 (180 °C;40 h;1 %), R4 (180 °C;40 h;4 %), R5 (230 °C;13 h;1 %), R6 (230 °C;13 h;4 %), R7 (230 °C;40 h;1 %) e R8 (230 °C;40 h;4 %), RI(180 °C;13 h;0 %), RII (180 °C;40 h;0 %), RIII (230 °C;13 h;0 %) e RIV (230 °C;40 h;0 %).

### 3.4 Métodos de caracterização

As caracterizações físico-químicas dos produtos das reações foram realizadas a partir de diversas técnicas de análise, visando a determinação da composição, estrutura, morfologia e textura.

#### 3.4.1 Determinação do pH

As determinações de pH foram realizadas em aparelho pHmetro da marca Quimis (modelo Q400AS), constituído de um eletrodo de vidro combinado e circuito potenciométrico.

#### 3.4.2 Análise elementar CHNS

A composição elementar de C, H, N e S foi determinada utilizando analisador elementar EA1108 (Fisons, EUA). O teor de O foi calculado pela diferença entre as cinzas e as composições elementares conforme descrito pela Equação 4. (REZA *et al.*, 2014; BASSO *et al.* 2016; KANG *et al.*, 2012)

$$(\%)O = 100 - (\%)C - (\%)N - (\%)H - (\%)S \quad (4)$$

#### 3.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um equipamento STA 449 F3, da Netzsch, com aproximadamente 10 mg da amostra acondicionada em cadinho de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 35 °C a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de ar sintético (20 ml/min).

#### 3.4.4 Difractometria de raios X (DRX)

Parte dos difratogramas de raios X foram obtidos num equipamento Rigaku

modelo miniflex II, usando para análises a radiação  $K\alpha_1$  do Cu ( $\lambda = 0,154$  nm). As análises foram obtidas sob corrente de 15 mA e tensão de 30 kV. Foram feitas varreduras entre os ângulos  $5^\circ < 2\theta < 85^\circ$  com velocidade angular de  $0,02^\circ/\text{s}$ .

A outra parte dos difratogramas de raios X foi obtida em um equipamento Bruker modelo D8 Advanced, usando radiações  $K\alpha_1$  do Cu ( $\lambda = 0,154$  nm). As medidas foram realizadas sob corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. A varredura foi realizada entre os ângulos de  $5^\circ < 2\theta < 85^\circ$  com velocidade angular de  $0,02^\circ/\text{s}$ .

A identificação das fases foi realizada utilizando o programa X'pert Highscore Plus, licenciado pela Rigaku. Além disso, nesta Tese aplicamos o método Rietveld para refinar as estruturas de óxido de ferro usando o programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction), escrito em Java, que foi desenvolvido por Luca Lutterotti. O MAUD possui código aberto. Os refinamentos foram iniciados inserindo as fichas cristalográficas das fases cristalinas. Estas fichas possuem as informações necessárias para o refinamento tais como: grupo espacial, simetria, parâmetros de rede, posição dos átomos/íons na célula unitária, etc.

#### **3.4.5 Quantificação dos elementos Ca, K, Mg e P**

Para quantificar os nutrientes Ca, K, Mg e P, as amostras de carbono hidrotérmico obtidas a partir da mistura de vinhaça e bagaço-de-cana-de-açúcar foram digeridas (segundo método adaptado de US EPA 3050B) numa placa quente a  $95^\circ\text{C}$  com  $\text{HNO}_3$  concentrado (Synth, 65%) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Vetec, 30%). O potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) foram quantificados por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) utilizando um equipamento AA240FS (Varian, EUA). Adicionalmente, a concentração de fósforo (P), foi determinada pelo método de vanadomolibdato amarelo utilizando um espectrofotômetro 700 Plus.

#### **3.4.6 Espectroscopia no infravermelho**

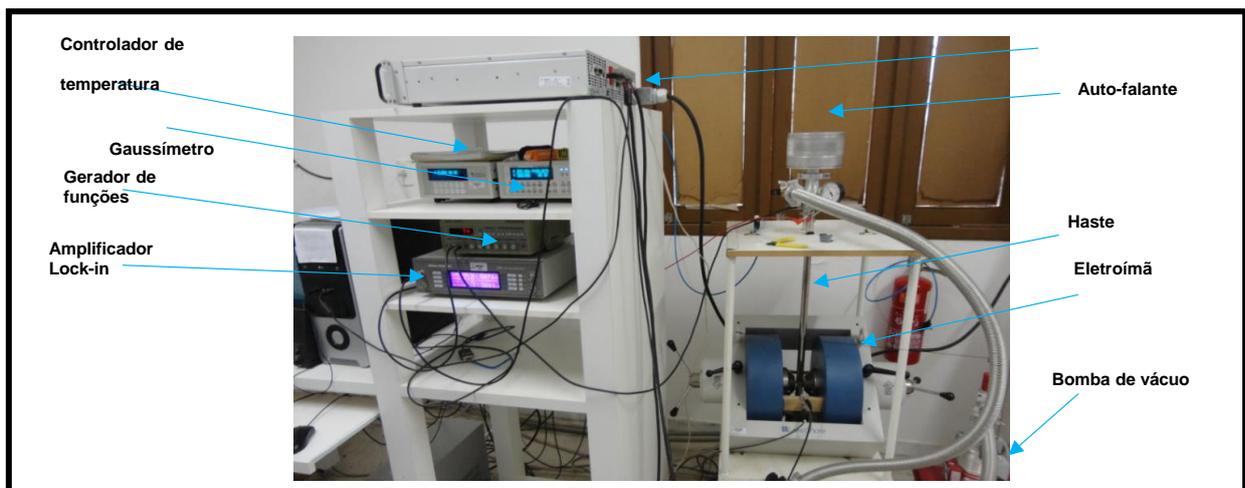
Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos na faixa espectral de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . As amostras em pó dos compósitos magnéticos foram medidas pela técnica de espectroscopia de Refletância Total Atenuada (ATR). Seus espectros foram convertidos para o modo de transmitância com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  e 128 scans. O equipamento utilizado foi da marca Bruker, modelo Vertex 70. Os espectros dos carbonos hidrotérmicos a partir da mistura de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar foram obtidos no modo de transmitância com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 20 scans, utilizando um equipamento da marca Perkin Elmer (USA), modelo UATR-TWO.

### 3.4.7 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante é mostrado na Figura 20. O magnetômetro é composto por vários dispositivos com funções diferentes que contribui para a segurança do sistema e assegura a realização de medidas de natureza diferenciada. Os componentes mais importantes são: gerador de funções (marca Perron, modelo MT 4070), amplificador *Lock-in* (marca Signal Recovery, modelo 7265), gaussímetro (marca LakeShore), controlador de temperatura (marca LakeShore), fonte de tensão DC (marca Agilent technologies, modelo N8736A), compressor, criostato (marca Cryogenics), bomba de vácuo turbo molecular (marca Pfeiffer vacuum), eletroímã (marca LakeShore), auto falante de 14" (marca Sellenium), haste de fibra de carbono e um computador.

As medidas de magnetização foram feitas em função do campo magnético aplicado, com valor máximo de 1,2 T. Tais medidas são lidas e interpretadas graficamente pelo programa Labview 8.5 e mostradas no computador.

Figura 20 - Magnetômetro de amostra vibrante (VSM).



Fonte: Autor.

### 3.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em dois equipamentos da marca FEI (República Tcheca), modelos Inspec S50 e FEG Quanta 450. Na análise morfológica foi utilizado um detector de elétrons secundário (SE). Com o intuito de melhorar o contraste entre os constituintes das amostras também foi utilizado um detector de elétrons retroespalhados (BSE). As amostras dos compósitos magnéticos em pó foram depositadas sobre uma fita de carbono e metalizadas com camada de ouro 10 nm.

Adicionalmente, os carbonos hidrotérmicos também foram misturados com água e suspensos num ultrassom, sendo em seguida, gotejados diretamente na superfície dos porta-amostras (*stubs*). As imagens foram obtidas sob tensões aceleração variadas entre 10 kV a 20 kV.

#### **3.4.9 Microanálise EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X)**

A composição das amostras foi estimada por espectroscopia de energia dispersiva por raios X, através de espectros EDS ponto a ponto e mapeamento elementar, utilizando um detector da Oxford acoplado ao microscópio eletrônico de varredura FEG Quanta 450, sob tensão de aceleração de 20 kV. Parte das amostras em pó foi depositada sobre uma fita de carbono e metalizada com alvo de ouro com camada de 10 nm. A outra parcela foi colocada diretamente na superfície dos porta-amostras (*stubs*).

#### **3.4.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas utilizando um equipamento da marca JEOL, modelo JEM-2100, operado a 200 kV equipado com unidade de varredura (MEVT) e um detector de energia dispersiva EDS da marca Thermo. As amostras em pó foram dispersas em álcool isopropílico em banho ultrassom e gotejadas sobre grade de Cu (mesh 400) recobertas com filme collodion.

#### **3.4.11 Potencial zeta**

A densidade de carga superficial foi estimada a partir das medidas de potencial zeta obtidas por equipamento Zetasizer Nano ZS, da Malvern. As dispersões medidas foram preparadas com concentração 1 mg/ml e submetidas 3 min em ultrassom.

#### **3.4.12 Área superficial**

A área superficial das amostras foi medida usando um analisador de área superficial da marca BELSORP Mini II (Japão), através da adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, usando para cálculo da área superficial a equação BET (Brunauer, Emmett e Teller). A distribuição de diâmetros de poros e o volume de poros foram calculados pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

#### **3.4.13 Concentração de Cr(VI)**

A concentração de Cr (VI) foi determinada por espectrofotometria (equipamento Fenton, Brasil) utilizando o método de difenilcarbazida. As leituras foram realizadas a 540 nm.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O capítulo de Resultados e Discussões desta Tese foi dividida em 3 seções a saber: i) Compósitos magnéticos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ; ii) Compósitos magnéticos BCMH a partir de bagaço de cana-de-açúcar e nitrato de ferro (III); iii) Carbono hidrotérmico (CH) a partir da mistura de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar.

### 4.1. Preparação e caracterização de compósitos magnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$

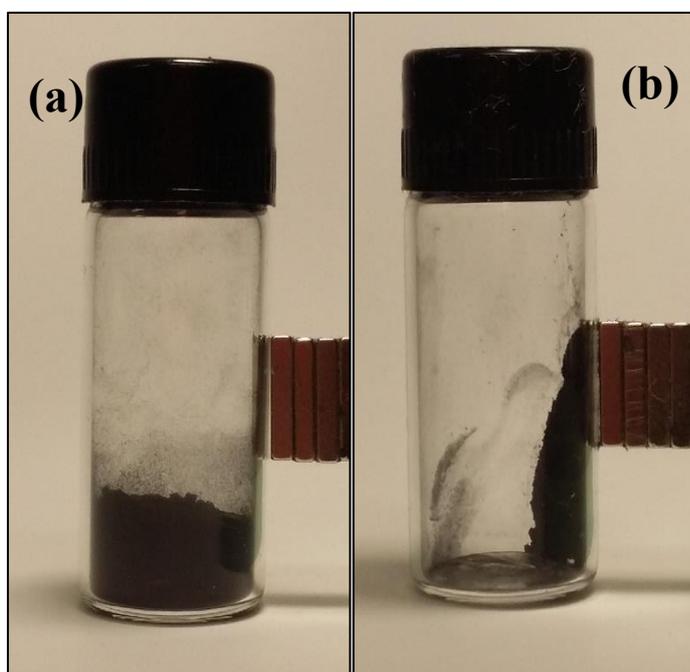
A combinação do carbono com fase magnética tem levado a obtenção de novos compósitos com diversas aplicações tais como: baterias de lítio, sensores GMR (magnetorresistência gigante), gravação magnética, toners magnéticos em xerografia, agentes de contrastes em imagens de ressonância magnética, carreadores de fármacos, catálise e em remediação ambiental (LIU *et al.*, 2014; JIA *et al.*, 2011; GU *et al.*, 2011). As camadas de carbono são importantes para o combate à oxidação do ferro, otimização da condução elétrica e funcionalização da superfície. Além disso, em aplicações como adsorventes em resíduos líquidos, o carbono dificulta a dissolução do ferro em meios ácidos, protegendo o adsorvente por mais tempo. Além disso, a presença da fase magnética pode auxiliar na separação sólido-líquido através da decantação magnética. As espécies diferentes de ferro são fundamentais na determinação de uma fase magnética para que tenha boa magnetização de saturação frente a um campo de indução magnética. Tal fato, é essencial para o processo de separação magnética.

Diversos métodos têm sido utilizados na preparação dos compósitos de carbono com fase magnética, como coprecipitação, descarga elétrica por plasma, microondas calcinação, pirólise, sol-gel e carbonização hidrotérmica. Recentemente, a preparação de nanopartículas magnéticas revestidas de carbono tem sido realizada por métodos rápidos, mas que nem sempre representam uma boa relação custo-benefício. Zhu *et al.* (2014) preparou nanocompósitos de carbono magnético via aquecimento assistido por microondas com aplicação na remoção de Cr(VI) de águas residuais (ZHU *et al.*, 2014). Vários métodos se aplicam a partir de aparatos de alto custo, com excessivo consumo de energia e aplicação desfavorável considerando a escala industrial.

Como descrito anteriormente (vide seção 3.1) nesta Tese foram preparados compósitos de óxidos de ferro, encapsuladas em carbono ( $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ ) pelo método de carbonização hidrotérmica, variando as concentrações do precursor metálico. Em seguida foi

realizado tratamento térmico a 500 °C sob fluxo de N<sub>2</sub>, resultando na mudança de fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com a respectiva formação do composto magnético Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C. As amostras preparadas na forma de pó, com cores marrom escura (após HTC) (Fig. 21a) e preta (após tratamento térmico) (Fig. 21b), foram caracterizadas quanto a sua estrutura, morfologia e propriedades magnéticas. Além disso, foram realizados experimentos de adsorção com objetivo de testar os compostos quanto à sua capacidade de remoção de Cr(VI) em meios aquosos.

Figura 21- Amostras preparadas por HTC: (a) Compósito Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C não apresenta resposta magnética; (b) Compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C, obtido após tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>), com resposta magnética.



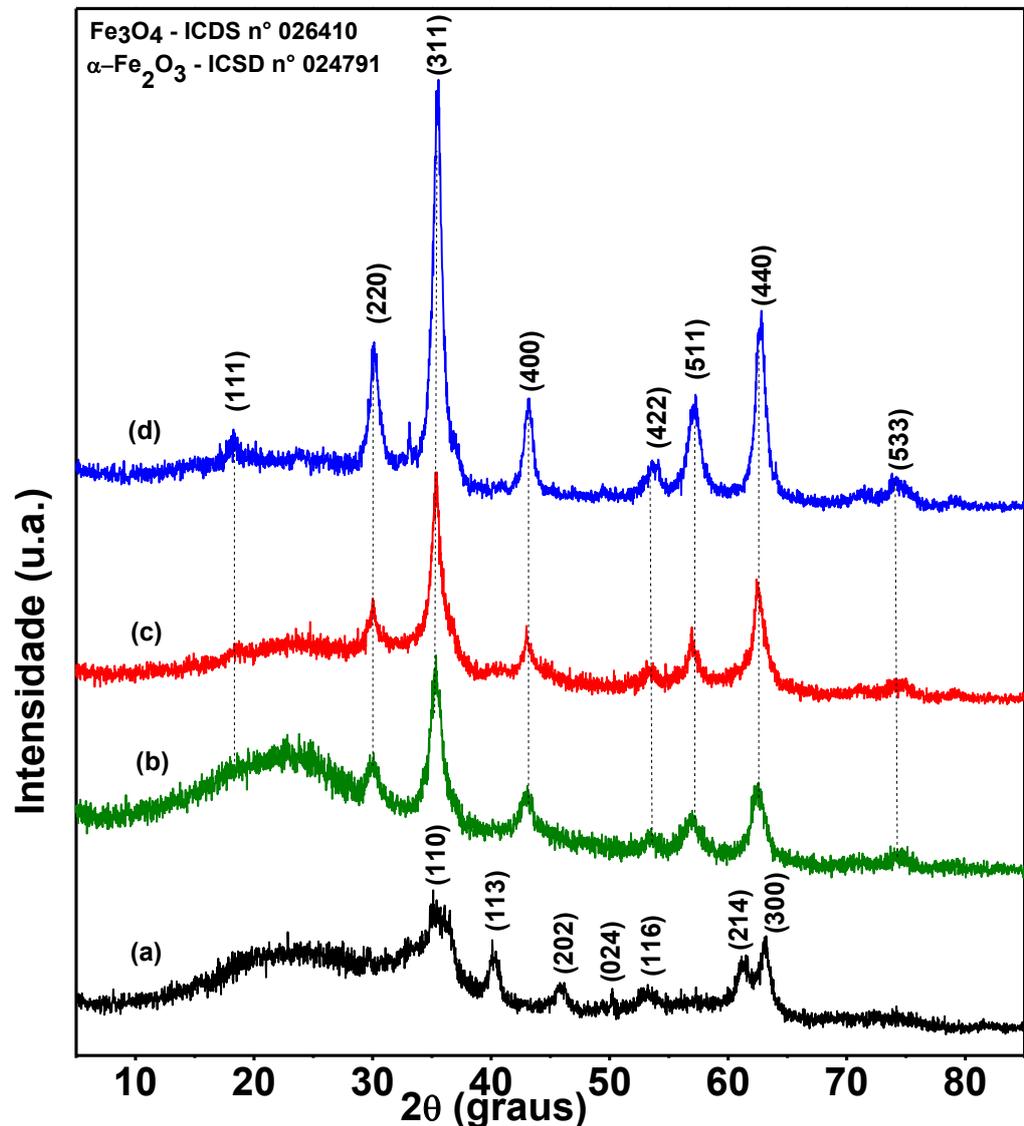
Fonte: Autor.

#### 4.1.1 Propriedades estruturais e texturais dos compostos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C

As características estruturais dos compostos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C foram primeiramente avaliadas por difratometria de raios X (Figura 22). A Figura 22a mostra os difratograma da amostra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C onde podem ser identificados os picos em 35,6, 40,8, 43,5, 50, 53, 61 e 63° (2θ) correspondentes, respectivamente, aos planos (110), (113), (202), (024), (116), (214) e (300) da fase da α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. hematita - (ICDS n° 024791). A identificação das fases foi realizada utilizando o programa X'pert Highscore Plus. Os picos largos referentes à

hematita são característicos de partículas com tamanho nanométrico. Além disso, observa-se um pico largo no intervalo de  $5-35^\circ$  ( $2\theta$ ) que pode ser atribuído a presença do carbono hidrotérmico com baixo ordenamento estrutural, haja vista que a reflexão mais intensa para o carbono grafítico hexagonal, referente ao plano (002) deveria aparecer em  $26,8^\circ$  ( $2\theta$ ) ( ZHAO *et al.*, 2013).

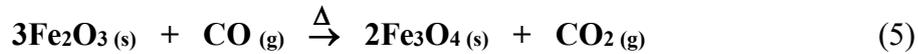
Figure 22 – Difratoogramas de raios X das amostras: (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 %; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %; (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 %; (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %.



Fonte: Autor.

Após o tratamento térmico (vide seção 3.1), observam-se mudanças significativas no padrão de difração. Ainda se observa melhor definição dos picos, indicando maior

ordenamento estrutural das amostras, consequência, possivelmente, do tratamento térmico realizado. Os novos picos indicam mudança da fase do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 22b-d). Os picos em 18,3, 30,1, 35,5, 43,1, 53,5, 56,9, 62,5 e 74,1° (2 $\theta$ ) são correspondentes, respectivamente, aos planos (111), (220), (311), (4 00), (422), (511), (440) e (533) da fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – magnetita (ICDS 020596). Contudo, na Figura 22d o pico de baixa intensidade em 33,2° (2 $\theta$ ) pode ser indexado a hematita, sugerindo então uma pequena mistura de fase. O pico largo no intervalo entre 5 e 30° (2 $\theta$ ), destacado, principalmente, na amostra com 11 % de Fe em relação ao carbono (Fig. 22b), pode ser atribuído a presença do carbono. A transformação de fase observada envolvendo os óxidos de ferro poderia estar associada à Reação (5) descrita a seguir:



o reagente CO da Reação 5 seria oriundo da decomposição térmica incompleta no interior das partículas de carbono hidrotérmico.

Para averiguar as atribuições realizadas para os picos dos difratogramas também foi feito o refinamento a partir do método Rietveld. Existem diferentes índices para se julgar a qualidade do ajuste, dentre eles destacam-se: índice estatístico, que indica a convergência do refinamento ( $R_{wp}$ ), e valor estatístico esperado ( $R_{exp}$ ) (vide Tabela 2). A razão entre esses parâmetros é a chamada adequação do ajuste (*goodness of fit*) representado por  $S_{Gof}$  (Equação 6) e deve estar próximo de 1,0 ( $1 \leq S_{Gof} \leq 1,5$ ) (YOUNG *et al.*, 1995).

$$S_{Gof} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (6)$$

A Tabela 2 resume os principais dados estruturais do refinamento. Tal refinamento revelou um bom ajuste entre os parâmetros ( $1,32 \leq S_{Gof} \leq 1,44$ ). A fase cristalina das três amostras possuiu simetria cúbica, grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  e parâmetros de rede compatíveis com o padrão da magnetita. Além disso, a Tabela 2 mostra que o diâmetro médio ( $d_m$ ) de cristalito varia entre 8 e 11 nm e a porcentagem de magnetita é praticamente 100 % . Porém, como citado no parágrafo anterior, há uma pequena quantidade de hematita no compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C 46 % que segundo o refinamento responde por 1 % do total das nanopartículas, explicando, deste modo, a presença do pico em 33,2° (2 $\theta$ ) no difratograma da Figura 22d.

Tabela 2 – Dados estruturais do refinamento da fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)	d <sub>m</sub> (nm)	Fase (%)	Parâmetros do refinamento		
				R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	S <sub>Gof</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46%	8,38	11	99	1,74	1,24	1,40
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23%	8,41	8,0	100	1,87	1,29	1,44
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11%	8,38	9,0	100	1,95	1,47	1,32

Fonte: Autor.

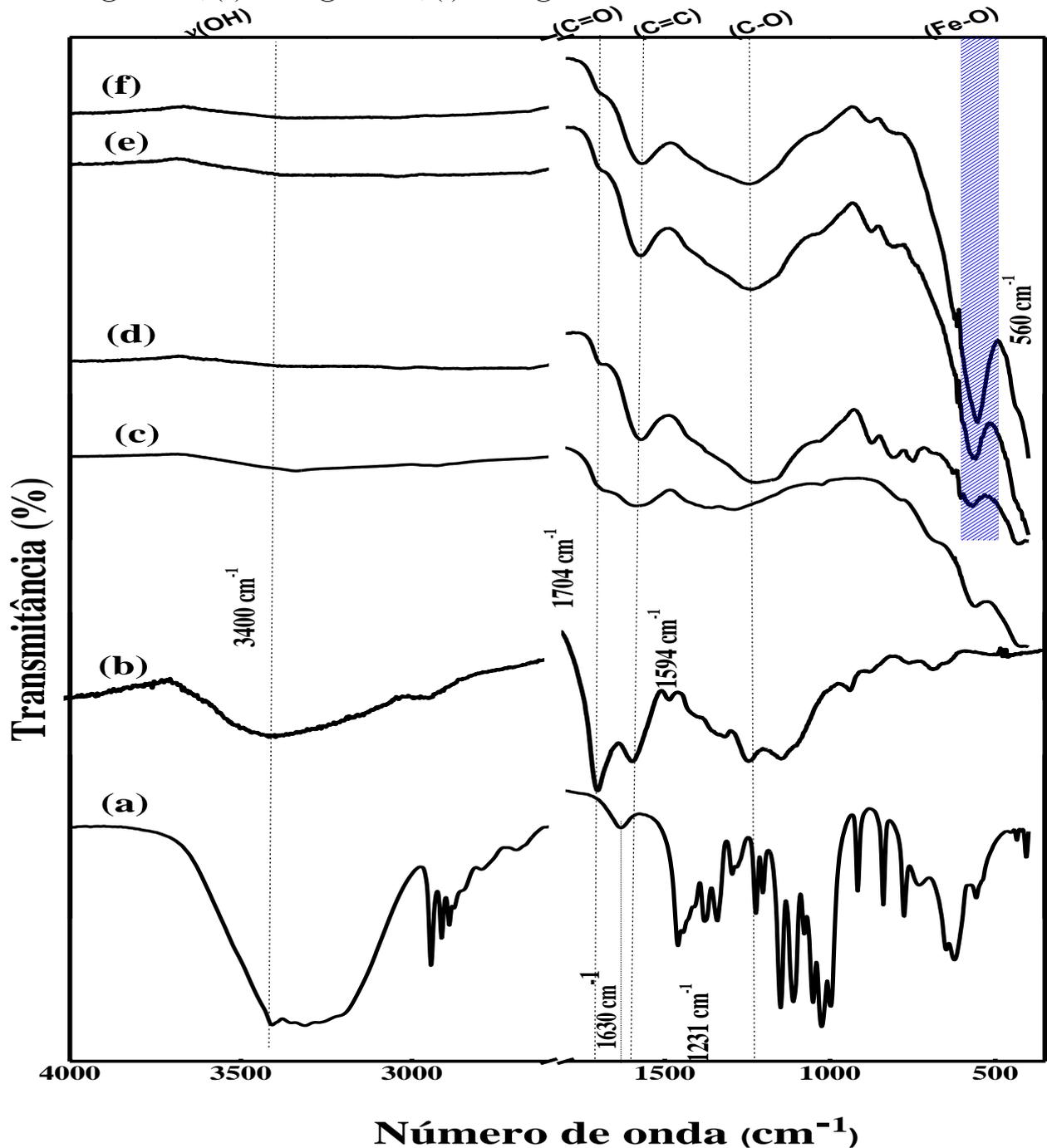
Embora os estudos descritos na literatura ainda não tenham esclarecido com total êxito o mecanismo detalhado da carbonização hidrotérmica, algumas hipóteses quanto à formação de fases inorgânicas juntamente com o carbono hidrotérmico tem sido propostas (KLUCHOVA *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2014). Durante a etapa inicial da carbonização hidrotérmica, a desidratação da glicose resulta em coloides carbonáceos muito pequenos e com baixo grau de polimerização (ZHAO *et al.*, 2013). A precipitação dos íons Fe<sup>3+</sup> leva a formação da fase FeOOH, que posteriormente evolui para α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devido ao processo de tratamento hidrotérmico. Com dimensões nanométricas, as fases de ferro combinam-se então com colóides carbonáceos muito pequenos através de interações coulombianas e se condensam para gerar nanoesferas de carbono com nanopartículas de óxido de ferro encapsuladas (ZHAO *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2010).

A espectroscopia no infravermelho foi usada para fornecer evidências dos grupos funcionais presentes nos compósitos. As ligações químicas presentes nos materiais estão em constantes movimentos axiais e angulares, possibilitando vibrações característica de determinadas entidades químicas.

A Figura 23 apresenta os espectros na região do infravermelho para a glicose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), carbono hidrotérmico (CH), e compósitos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C. A Figura 23b apresenta o espectro no infravermelho para o carbono hidrotérmico (CH) obtido a partir da carbonização da glicose usando os mesmos parâmetros (de temperatura e tempo) do que àqueles utilizados para obtenção dos compósitos à base de ferro. Comparando os espectros FTIR da glicose (Figura 23a) com aquele do carbono hidrotérmico (Figura 23b), observa-se que grande parte dos constituintes da glicose foi eliminada durante o processo de carbonização hidrotérmica, pois se observam alterações nas intensidades das bandas relacionadas às vibrações O-H (3600-3000 cm<sup>-1</sup>), C-H (2900-2850, 1500-1200, abaixo de 800 cm<sup>-1</sup>), C-O-C (1200-950 cm<sup>-1</sup>).

Já para os compósitos, tomando como referência a banda larga entre 3500 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  atribuída aos estiramentos O-H, observa-se que no espectro na amostra  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  esta banda apresenta menor intensidade se comparada àquela do carbono hidrotérmico (CH). Nas amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ , tal banda não pode ser observada, provavelmente devido à eliminação total dos grupos O-H, na forma de água “estrutural” durante o processo de tratamento térmico sob fluxo de  $\text{N}_2$  a 500  $^\circ\text{C}$ .

Figura 23 - Espectros FTIR das amostras (a) Glicose; (b) CH; (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 %; (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %; (e)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 %; (f)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %.



Fonte: Autor.

A presença da banda em  $1704\text{ cm}^{-1}$  no carbono hidrotérmico e no compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  (Figuras 23b e 23c) pode ser atribuída às vibrações C=O de ácidos carboxílicos, gerados devido carbonização da glicose durante o tratamento hidrotérmico. A função ácido carboxílico pode ter papel importante para a estabilização dos compósitos  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ , pois poderia potencializar as interações do carbono hidrotérmico com as nanopartículas de óxido de ferro. Essa mesma banda ( $1704\text{ cm}^{-1}$ ) persiste nos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  (Figuras 23d-f), porém com menor intensidade, se comparada àquelas observadas nos espectros FTIR dos compósitos  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  e carbono hidrotérmico (Figuras 23c e 23b, respectivamente). A redução da intensidade desta banda nos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  seria devido ao efeito do tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  que decompõe o carbono hidrotérmico, principalmente, através da formação de água e liberação de  $\text{CO}_2$ .

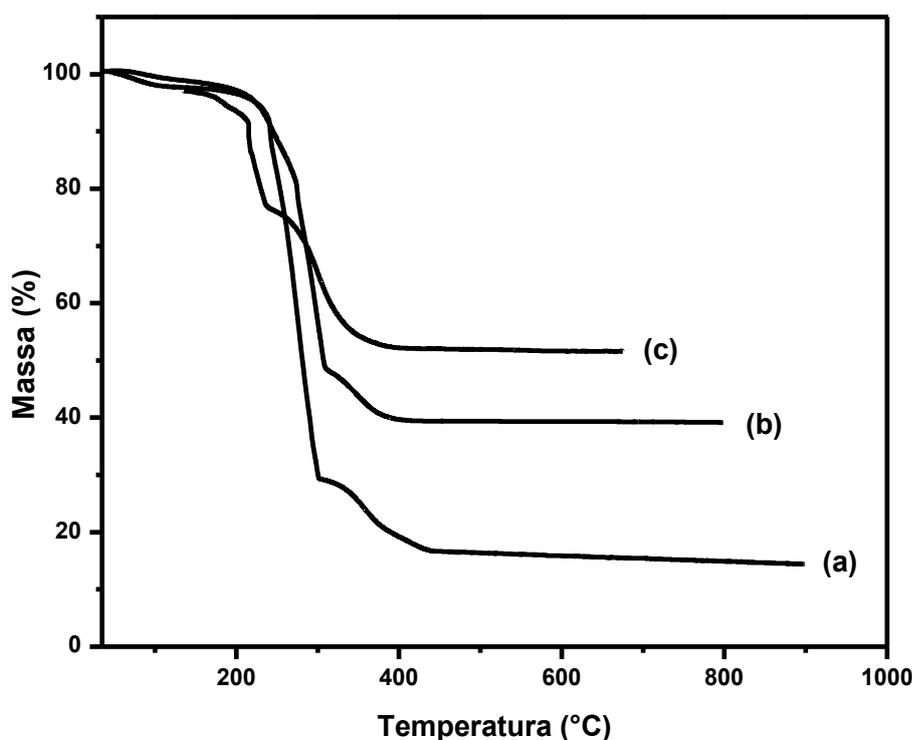
A banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  presente no carbono hidrotérmico (Figura 23b) é atribuída à ligação C=C de grupos aromáticos gerados no processo HTC. Essa banda apresenta-se deslocada ( $1594\text{ cm}^{-1}$ ) nos compósitos  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  (Fig. 23c) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  (Figuras 23d-f), denotando, possivelmente, maior grau de carbonização nestas amostras. Adicionalmente, a intensidade dessa banda (C=C) é aumentada nos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  (Figuras 23d-f), sugerindo aumento do número de domínios aromatizados promovido pelo tratamento térmico em  $\text{N}_2$ .

As bandas em torno de  $560\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  (Figuras 23d-f) são atribuídas aos estiramentos da ligação Fe-O nos sítios tetraédricos e octaédricos em sua estrutura tipo espinélio (JIA *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2013). Estas bandas aumentam a intensidade com o aumento do percentual de ferro nos compósitos (Figuras 23d-f), corroborando com os difratogramas usados na identificação das fases óxidos de ferro.

Análises termogravimétricas foram realizadas visando, principalmente, quantificar a porcentagem de fase inorgânica presente nos compósitos (Figuras 24 e 25). A Figura 24 mostra as curvas TGA dos compósitos  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  obtidos a partir do processo HTC. Estas curvas revelaram eventos térmicos característicos, onde o primeiro ocorre entre  $30$  e  $150\text{ }^\circ\text{C}$  está relacionado com a remoção de água adsorvida nos compósitos. O segundo evento térmico está relacionado com a liberação de matéria volátil (na forma de água estrutural e dióxido de carbono) entre  $200$  e  $470\text{ }^\circ\text{C}$ . A curva TGA do compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  11 % (Figura 24a) mostra perda de massa maior, em virtude da maior quantidade de carbono hidrotérmico presente nesta amostra. Acima  $470\text{ }^\circ\text{C}$  a massa permanece praticamente constante e os resíduos finais foram de 15,8, 39,4 e 51,8 %, atribuídos a fase da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), para as amostras

$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  11 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  23 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46%, respectivamente. Quantificando o teor ferro presente nos compósitos  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  obtemos, 11, 27,6 e 36,3%, respectivamente, em relação ao carbono. O crescimento dos percentuais dos resíduos desses compósitos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ ) é devido ao aumento da concentração de nitrato de ferro (III) na preparação das amostras. Esses resultados mostram a eficácia do processo de carbonização hidrotérmica (HTC) na precipitação de óxidos/hidróxidos de ferro.

Figura 24 - Curvas de TGA medidas em fluxo de ar sintético para as amostras: (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  11 %; (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  23 %; (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 %.

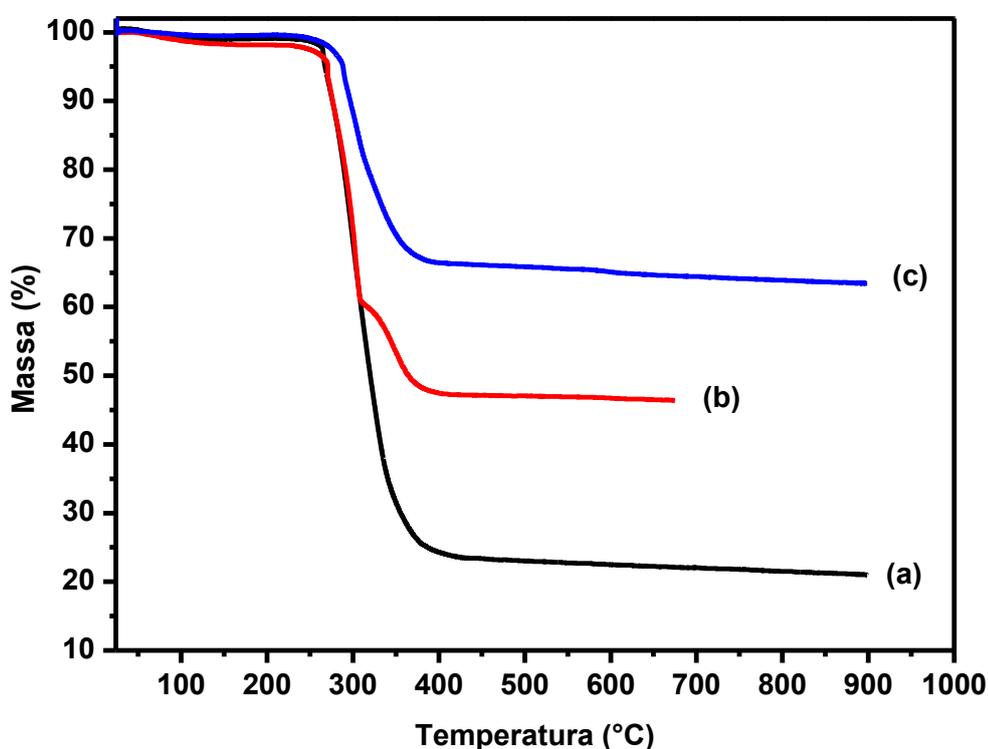


Fonte: Autor.

A Figura 25 mostra as curvas TGA dos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ . O primeiro evento térmico ocorre entre 30 e 180 °C e está relacionado com a remoção de água adsorvida nos compósitos. O segundo evento térmico entre 270 e 400 °C, referente à perda intensa de massa, esta relacionado à eliminação do carbono amorfo na forma de  $\text{CO}_2$  restando a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Acima da temperatura de 400 °C percebe-se uma leve inclinação nas curvas. Possivelmente, isso está relacionado com a oxidação do elemento ferro, resultando na mudança de fase de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maguemita) que é metaestável e logo em seguida converte-se em  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que é estável em temperaturas até 1000 °C (JIA *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2013). A eliminação do carbono revela um excelente percentual de óxido de ferro, 68,

48 e 23 % para as amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 %,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11%, respectivamente (Figura 25a-c). Desta forma, pode-se quantificar o teor ferro presente nos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  como sendo, 49, 34 e 16%, respectivamente, em relação ao carbono, para as amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 %,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %, garantindo assim aos compósitos, provavelmente, uma boa resposta magnética.

Figura 25 - Curvas de TGA medidas em fluxo de ar sintético para as amostras: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 %; (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %.



Fonte: Autor.

A Tabela 3 mostra os valores de análise elementar CHNS das amostras  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 % e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %. Relativamente os percentuais em massa de oxigênio e hidrogênio reduziram na amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 % em virtude do tratamento térmico a 500 °C em atmosfera de  $\text{N}_2$ . O percentual de nitrogênio permanece praticamente inalterado. O teor de oxigênio foi determinado a partir da diferença entre o percentual total em massa dos compósitos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 % ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %) e a soma dos percentuais de C, H, N e o resíduo de óxido de ferro obtido pelo TGA (Figuras 24 e 25). O percentual em massa do material carbonáceo presente nos compósitos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 % e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %) foi obtido a partir da soma  $\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{O}$  (%). Tal percentual foi reduzido de 48,2 para 35,1 % após o tratamento térmico.

Tabela 3: Composição em massa dos compósitos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C 46 % e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C 46 %.

Compósito	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Material carbonáceo (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @C 46 %	28,6	2,4	0,7	16,5	48,2	51,8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46 %	26,4	1,1	0,8	6,8	35,1	64,9

Fonte: Autor.

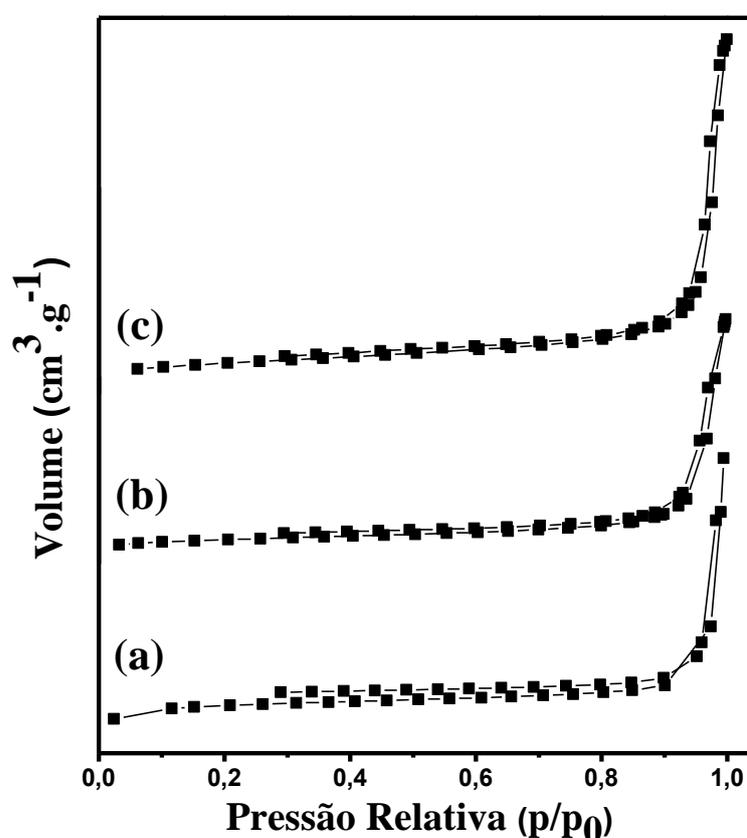
As propriedades texturais dos compósitos foram determinadas através das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>. A Figura 26 mostra as isotermas de adsorção-dessorção dos compósitos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C. Observando as curvas percebe-se uma ampla região na qual a pressão relativa varia pouco, seguida de uma região na qual o volume adsorvido aumenta bruscamente, caracterizando-se como isotermas do tipo II (YANG *et al.*, 2015). Tais isotermas são características de estruturas mesoporosas, onde os poros possuem diâmetros variando entre 2 e 50 nm.

Os resultados das medidas de área superficial específica (BET) estão resumidos na Tabela 4. A área superficial BET mostrou relação inversamente proporcional ao percentual de óxido de ferro presente no compósito. Esse fato, provavelmente, está associado ao preenchimento parcial dos poros do carbono pelos óxidos de ferro. Tais valores são bem superiores aos da área superficial BET da magnetita e do carbono hidrotérmico individualmente. Valores de área registrados na literatura para a magnetita obtida por tratamento hidrotérmico é da ordem de 2 a 25 m<sup>2</sup>/g (ZHAO *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2014). Para o carbono hidrotérmico (CH) obtido nas mesmas condições reacionais dos compósitos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C, a área superficial BET foi de 31,1 m<sup>2</sup>/g. O aumento de área superficial observado para os compósitos trata-se de um ganho importante considerando a aplicação vislumbrada para estes sistemas como adsorventes em remediação ambiental.

Contudo, os valores de área superficial dos compósitos (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C) foram superiores àqueles dos carbonos hidrotérmico obtidos usando a glicose como precursora de carbono. Porém, vale salientar que os compósitos preparados nesta Tese foram obtidos sob fluxo contínuo de nitrogênio com temperatura de 500 °C, o que promoveria aumento de área superficial. Corroborando com esta avaliação, o carbono hidrotérmico tratado termicamente (CHTT) a 500 °C em fluxo de N<sub>2</sub> também apresentou elevação da área superficial específica (Tabela 4). Na literatura, encontra-se outros compósitos com áreas maiores, porém passaram

por ativação com  $\text{CO}_2$  ou  $\text{KOH}$  e, subsequente, tratamento térmico a  $700^\circ\text{C}$ . Tais metodologias de ativação ampliam o tamanho dos poros, porém compromete a morfologia dos compósitos (TITIRICI *et al.*, 2012). Além disso, a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 % apresenta maior quantidade de carbono e, conseqüentemente, apresenta maior área superficial mantendo ainda boa resposta magnética (vide seção 4.1.3), oferecendo condições para aumento da área por ativação física ou química.

Figura 26 - Isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  para os compósitos: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 %; (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46%.

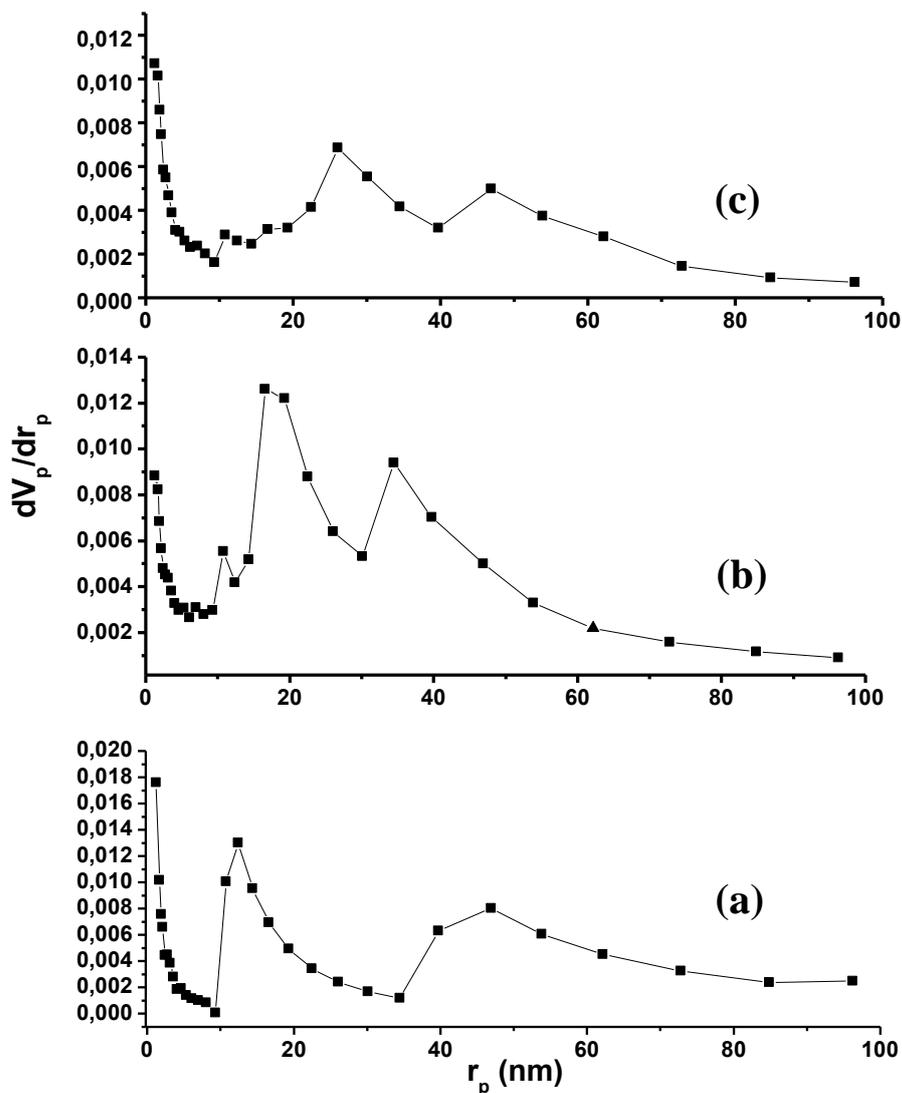


Fonte: Autor.

Os valores de volume total e diâmetros dos poros dos carbonos hidrotérmico, sem (CH) e com tratamento térmico (CHTT), e dos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  também estão apresentados na Tabela 4. Tais valores foram obtidos pelo método BJH a partir dos experimentos de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  (Figura 27). Os valores de volume de poros variaram de 0,244 a 0,508  $\text{cm}^3/\text{g}$ , sendo o maior valor encontrado para o compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %. Tal parâmetro textural apresenta a tendência de diminuir nos compósitos com o aumento da quantidade de óxido de ferro. Por outro lado, os diâmetros de poros dos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  possuem a mesma ordem de grandeza, com valores variando entre

$12,49 \leq d_{\text{poro}} \leq 19,9$  nm (Tabela 4). Este resultado confirma a característica mesoporosa das amostras, conforme indicado pelas isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  (Figura 26). Vale destacar o aumento da área superficial e a redução do volume de poros e diâmetro médio dos poros quando o carbono hidrotérmico é tratado termicamente sem a presença de óxido de ferro (CHTT). Tal fato deve estar relacionado com a presença da partícula de óxido de ferro, que ocupa parte da área superficial do carbono tratado, porém, onde ele está presente abre os poros tanto na superfície como no interior aumentando o volume e o diâmetro dos mesmos. Esse fato é relevante no sentido de indicar que a partícula de óxido de ferro estaria posicionada dentro da estrutura carbonácea.

Figura 27 - Distribuição de tamanho de poros dos compostos obtida pelo método BJH: (a)  $Fe_3O_4@C$  11 %; (b)  $Fe_3O_4@C$  23 %; (c)  $Fe_3O_4@C$  46%.



Fonte: Autor.

Na Tabela 4 também estão descritos os resultados das medidas de potencial zeta para os compósitos. Para todos os compósitos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ) os valores medidos encontram-se entre -32,9 e -36,2 mV. É comum as medidas de potencial zeta serem realizadas em função do pH, uma vez que tal parâmetro influencia no valor das cargas superficiais (LIU *et al.*, 2014). Desta forma, neste Trabalho as medidas foram realizadas no pH (aproximadamente 5,0) da suspensão de 1 mg/mL do compósito em água ultrapura.

Tabela 4: Propriedades texturais e potencial zeta do carbono hidrotérmico (CH), carbono hidrotérmico tratado termicamente (CHTT) e dos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ .

Propriedades	(CH)	(CHTT)	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 11 %	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 23 %	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 46 %
Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	31,1	322,09	162,63	90,10	71,54
Diâmetros dos poros (nm)	63,3	3,03	12,49	19,90	17,47
Volume de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,493	0,244	0,508	0,447	0,313
Potencial zeta (mV)			-32,9	-34,80	-36,2

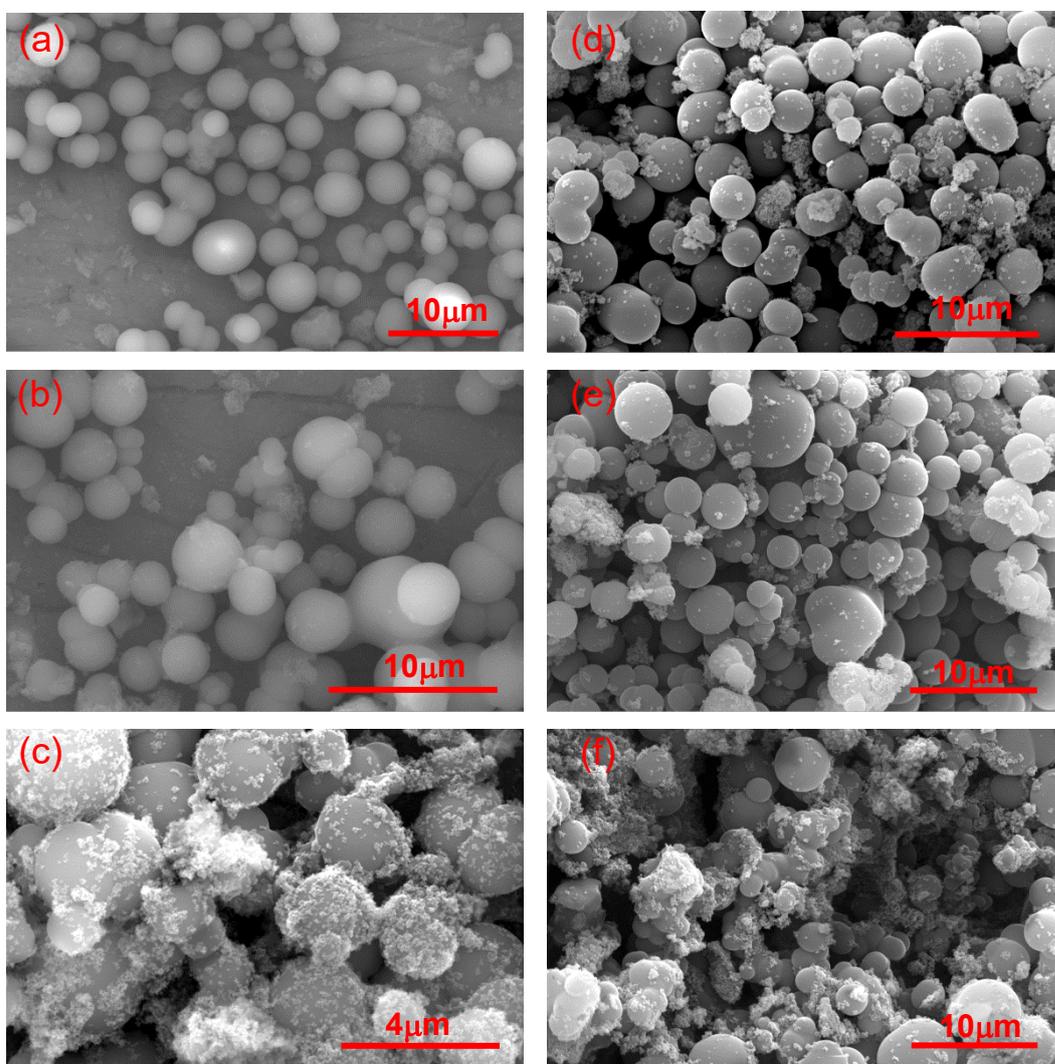
Fonte: Autor.

#### 4.1.2 Morfologia dos compósitos magnéticos

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para observar o tamanho e a morfologia das partículas dos compósitos. As Figuras 28a-c mostram imagens MEV dos compósitos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ . Estas imagens indicam que os compósitos precursores são formados por partículas com morfologia esférica, características da carbonização hidrotérmica a partir de carboidratos, com diâmetros variando entre 1 a 5  $\mu\text{m}$ . As reações de carbonização da glicose foram realizadas em temperatura moderada (190°C) em apenas 9 h. Tal fato deve-se a capacidade catalítica do nitrato de ferro (III), que além da redução do tempo e da temperatura, tem possibilitado a obtenção de esferas carbonáceas com diâmetros superiores aos encontrados nas carbonizações realizadas apenas glicose no meio reacional (CUI, X.; ANTONIETTI, M.; YU, S. H., 2006; YU *et al.*, 2010).

As Figuras 28d-f apresentam as imagens MEV dos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  onde podem ser observadas a manutenção da morfologia das partículas (esferas) após o tratamento térmico. Adicionalmente, em todas as amostras verificam-se nanoestruturas depositadas na superfície destas esferas, sendo que a quantidade de nanopartículas aumenta com o aumento do teor de ferro nas amostras. Tais nanoestruturas, já eram observadas nos compósitos precursores ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ ) (Figuras 28a-c) indicando ser advindo da carbonização hidrotérmica.

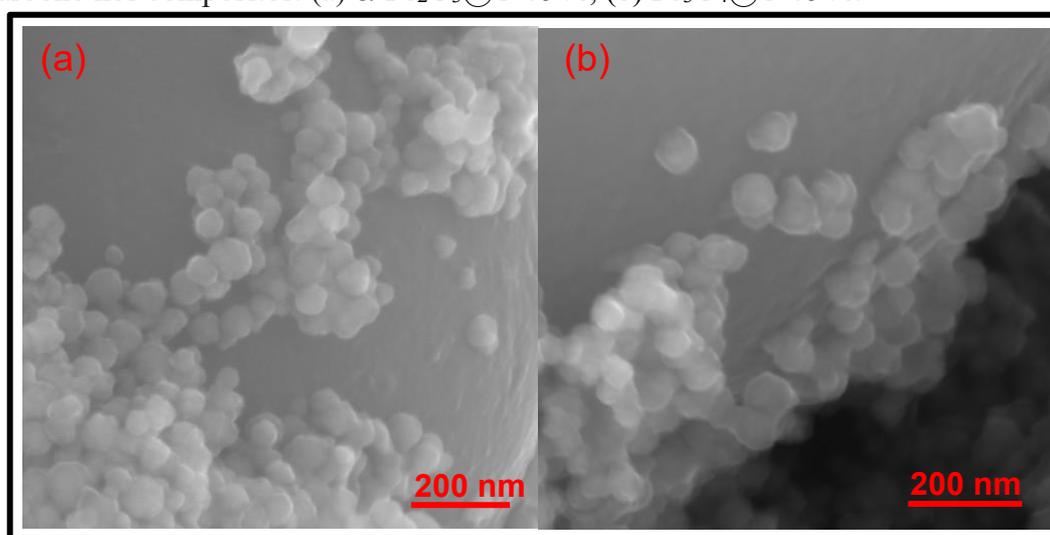
Figura 28 - Imagens MEV revelando a morfologia dos compósitos: (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  11 %; (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  23 %; (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 %; (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %; (e)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 %; (f)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %.



Fonte: Autor.

A Figura 29 mostra imagens MEV evidenciando as nanopartículas aderidas à superfície das esferas do compósito precursor  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 % e da amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 % obtida após o tratamento térmico. Verifica-se que as nanopartículas possuem morfologia esférica ou quase esférica e que em sua maior parte estão conectadas a superfície das esferas maiores. Além disso, não foram constatadas diferenças significativas tanto na quantidade quanto no diâmetro destas nanopartículas antes e depois do tratamento térmico.

Figura 29 - Imagens MEV evidenciando nanopartículas aderidas a superfície das esferas de carbono nos compósitos: (a)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 %; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %.



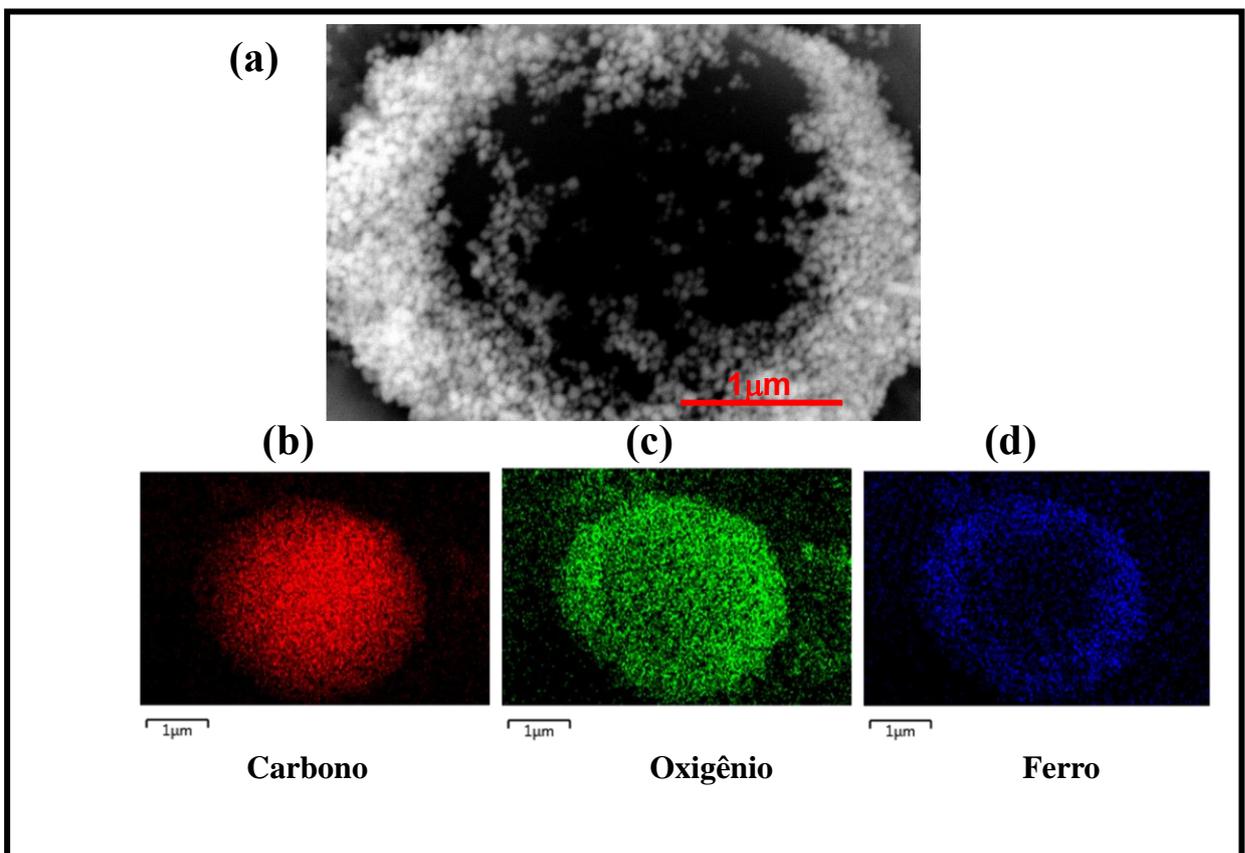
Fonte: Autor.

Na Figura 30a, foi obtida imagem MEV por elétrons retroespalhados (BSE) da amostra  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 % com o objetivo de observar a existência de contraste, devido composições diferentes, entre as partículas carbonáceas maiores e as nanopartículas, haja vista que os elétrons retroespalhados penetram mais no interior das amostras. Sendo assim, observou-se áreas bastante distintas na amostra  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 %, onde uma grande quantidade de aglomerados localiza-se na superfície (região clara) e a região escura possivelmente representa o carbono hidrotérmico. Nessa mesma região da amostra, foi também realizado mapeamento elementar (Figura 30b-d) utilizando o detector de energia dispersiva de raios X (EDS). As concentrações encontradas para os elementos na semiquantificação a partir dos espectros EDS foram de 27,5 % de ferro, 50 % de carbono e 21,8 % de oxigênio.

O mapeamento elementar da amostra  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  possibilitou distinguir regiões nas quais apresentam maior concentração de C e Fe, sendo que O está distribuído uniformemente

por toda a amostra. Analisando o contraste das regiões presentes na Figura 30a e o mapeamento elemental, verifica-se que as partículas de óxido de ferro estão presentes em abundância nas nanoestruturas depositadas na superfície das micropartículas esféricas. No entanto, fazem-se necessárias medidas complementares para investigar em detalhe o interior das esferas maiores.

Figura 30 - Partícula esférica presente na amostra  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 %. (a) imagem MEV obtido a partir por BSE; (b-d) Mapeamento elemental da partícula.

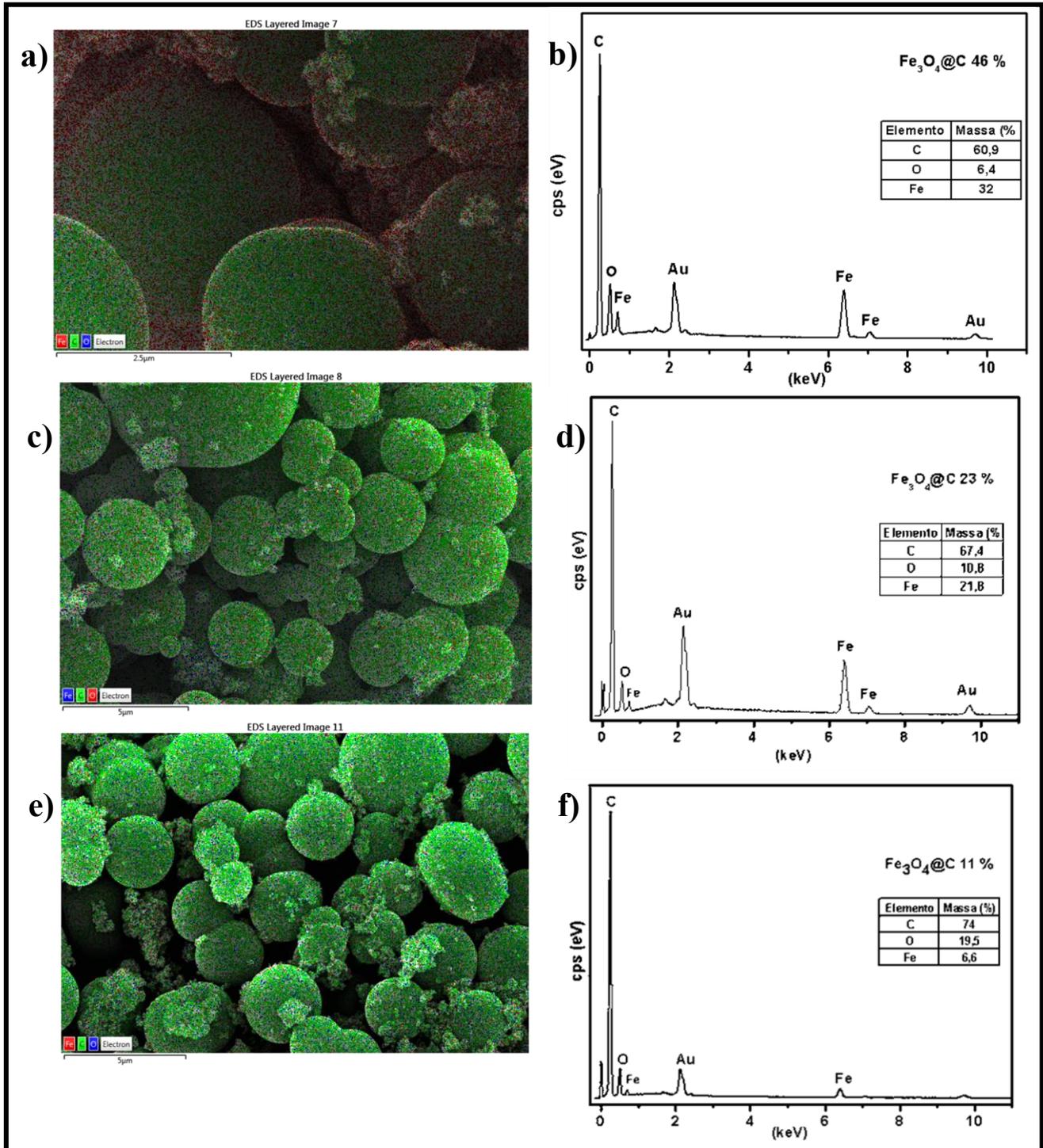


Fonte: Autor.

Nas amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  também foi realizado mapeamento elemental (Figuras 31a, 31c e 31e). Observa-se distribuição uniforme de carbono nas partículas esféricas micrométricas contrastando com maior concentração de ferro nas nanoestruturas aderidas na superfície externa destas partículas. Os resultados da semiquantificação obtidas pelos espectros EDS mostraram percentuais de ferro de 32, 21,8 e 6,6 % para os compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 % e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %, respectivamente (Figuras 31b, 31d e 31f). Comparando os teores de Fe para as amostras  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 % e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %, verifica-se um aumento relativo na concentração de ferro de 27 para 32 %, provavelmente, devido o

aumento da “grafitização” do carbono hidrotérmico com o aquecimento e, consequente, eliminação de “água estrutural” e carbono, na forma de  $\text{CO}_2/\text{CO}$ .

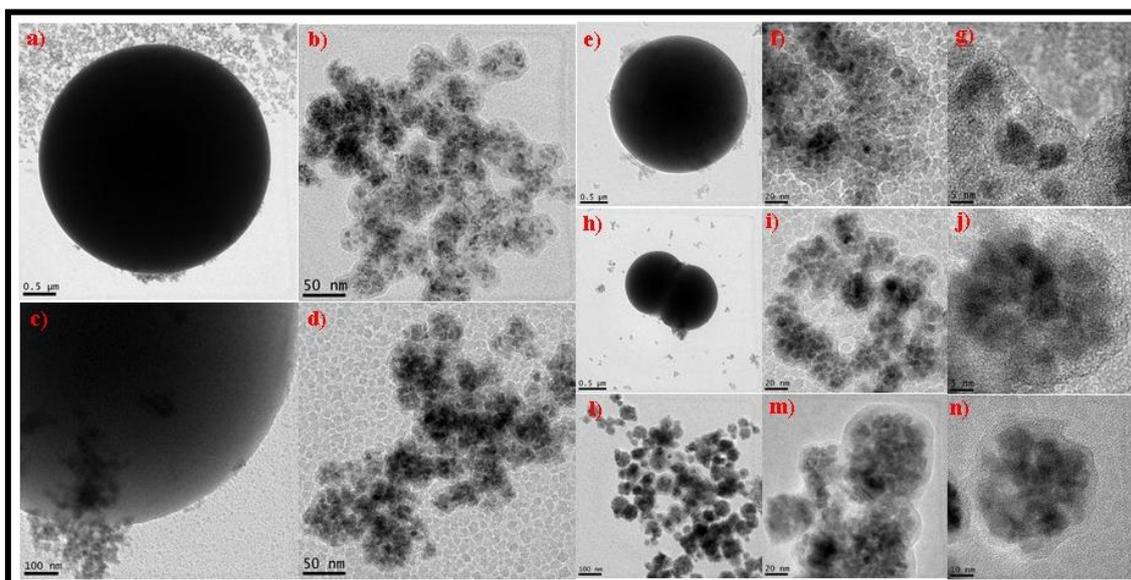
Figura 31 - Mapeamento elemental e espectros EDS para os compósitos: (a-b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %; (c-d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 %; (e-f)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %.



Fonte: Autor.

A Figura 32a mostra imagem MET do compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  23 % revelando nanopartículas circundando as partículas esféricas micrométricas, corroborando com as imagens MEV obtidas a partir de SE (Figura 29a) e BSE (Figura 30a). A Figura 32b mostra a imagem MET das nanoestruturas desse mesmo compósito, onde observa-se diferentes contrastes entre o interior e a região externa das nanopartículas. A Figura 32c-d mostra imagens do compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 % que foram obtidos a partir de tratamento térmico de 500 °C em fluxo de  $\text{N}_2$ . Tais imagens comparadas com as da Figura 32a-b não revelam mudanças morfológicas importantes entre os compósitos antes e após o tratamento térmico, mantendo o mesmo perfil morfológico das partículas presentes na amostra.

Figura 32 – Imagens MET das amostras: (a-b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  23 %; (c-d; h-j)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 %; (e-g)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %; (l-n)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %.



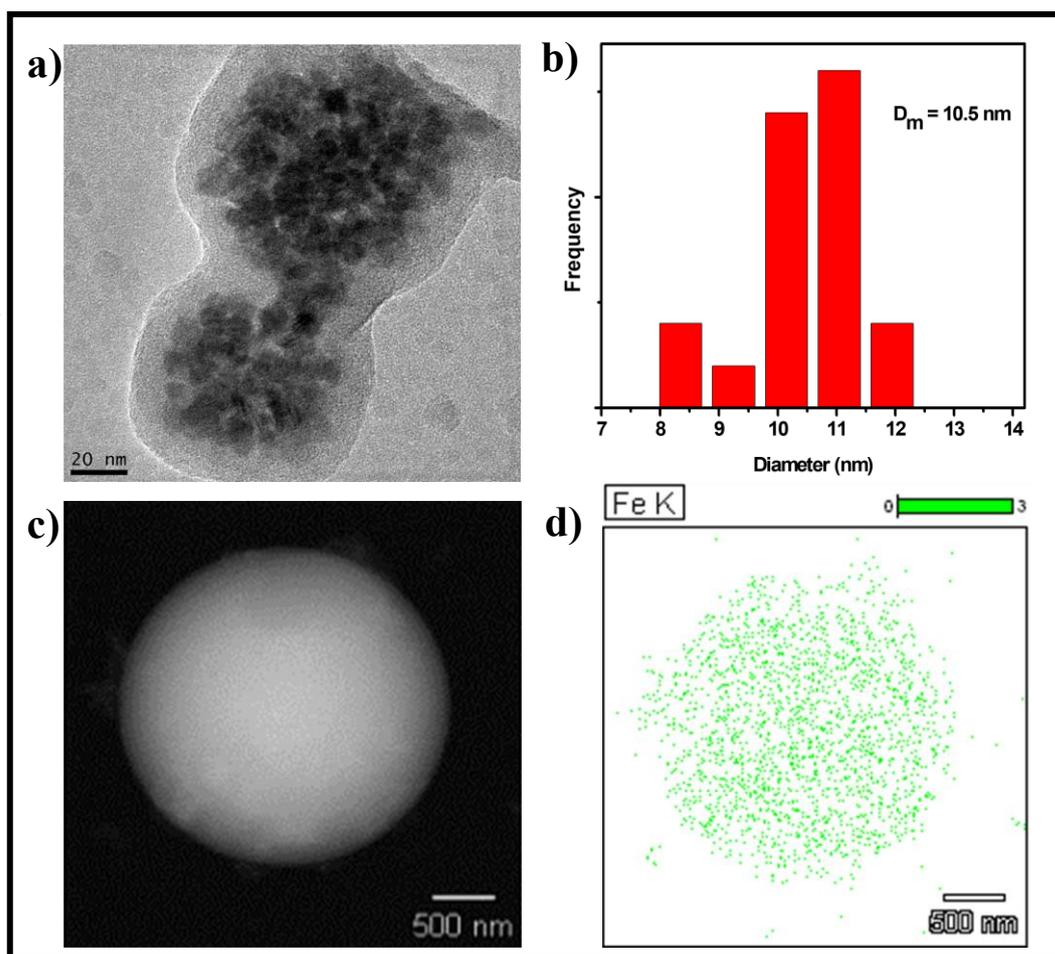
Fonte: Autor.

As imagens MET dos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 % (Figura 32e-f), e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 % (Figura 32l-n) também não revelaram mudanças significativas quanto a morfologia das partículas micro/nanométricas, sugerindo que essas morfologias não são influenciadas pela variação da concentração de ferro e do tratamento térmico.

A Figura 33a mostra imagem MET das nanopartículas presentes na amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %, revelando uma casca externa de carbono com um núcleo mais escuro formado por nanopartículas de magnetita com diâmetro médio de 10,5 nm como indica o histograma (Figura 33b). Esse resultado é concordante com aquele obtido a partir do DRX. No entanto, o sistema não pode ser definido como um *core-shell*, haja vista, que não temos

uma única partícula (caroço) revestida por carbono (casca) e sim um aglomerado de partículas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) recoberto por camadas de carbono.

Figura 33 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas presentes na amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %; (b) histograma de tamanho gerado a partir das imagens MET da amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 %; (c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT) da amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %; (d) Mapeamento elementar de Fe para a partícula presente em (c).



Fonte: Autor.

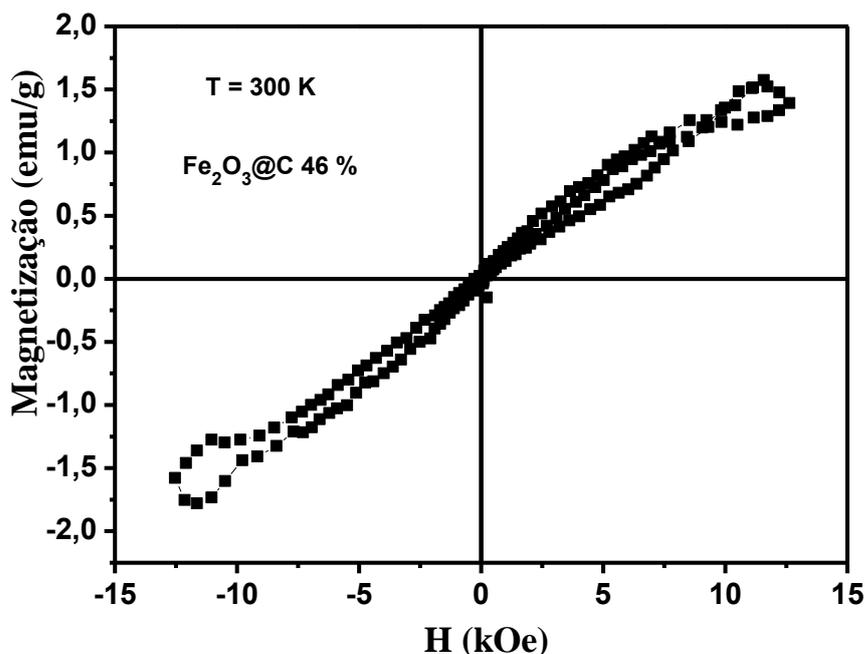
Na Figura 33c, é mostrada a morfologia esférica de uma partícula presente na amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11%, fato esse já demonstrado através das imagens MEV. Nessa partícula foi realizado mapeamento elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS) (Fig. 33d), indicando a presença do elemento “Fe” distribuído por toda a partícula esférica. Avaliando os resultados obtidos a partir das medidas de adsorção-desorção em  $\text{N}_2$ , MEV e MET podemos afirmar que as partículas de óxido de ferro estão presentes no interior das

micro/nanopartículas carbonáceas. A presença do óxidos de ferro distribuído por todas as partículas somado a porosidade das mesmas são pré-requisitos favoráveis a aplicações destes (nano)materiais como adsorventes.

#### 4.1.3 Medidas magnéticas

A análise da curva de magnetização em função do campo magnético mostrada na Figura 34 indica que o compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  é um misto entre material paramagnético e um material com baixa resposta magnética. De forma geral, este resultado indica predominância do paramagnetismo, devido ao fato que esse compósito foi formado por dois materiais paramagnéticos, carbono e hematita e sua representação clássica na curva de magnetização versus campo magnético é uma reta. Porém, a simetria e os laços presentes nas extremidades sugerem que essa amostra possui partículas ferrimagnéticas que poderiam dar uma resposta magnética melhor frente a um campo externo mais intenso e com intervalos de aplicação maiores. Assim, essa amostra não apresenta magnetização espontânea na presença de um ímã tal qual mostrado na Figura 21a, excluindo assim sua utilização como adsorvente magnético.

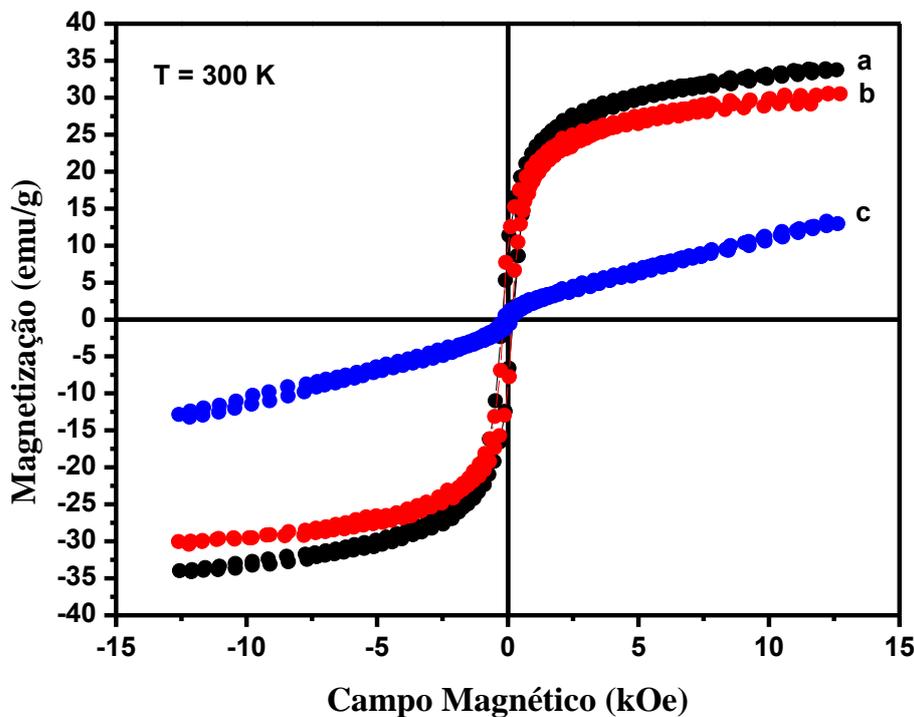
Figura 34 - Medidas de magnetização em função do campo magnético em temperatura ambiente (300 K) para o compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  46 %.



Fonte: Autor.

Na Figura 35a-c, são mostrados os laços de histereses magnéticas, com boa simetria, medidos para as amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  em temperatura ambiente. Pode ser observado que as amostras com maior teor de ferro exibem um comportamento ferrimagnético com magnetização crescente variando de 13,1 emu/g para 34,3 emu/g. Observa-se que não há uma saturação da curva de histerese, esse fato deriva-se da presença de camadas de carbono, que é um material paramagnético, sobre a magnetita gerando um efeito de blindagem (CHEN *et al.*, 2014). Além disso, as amostras foram suspensas em meio aquoso e mostraram uma rápida resposta no processo de separação magnética na presença de um ímã (Figura 36a-b).

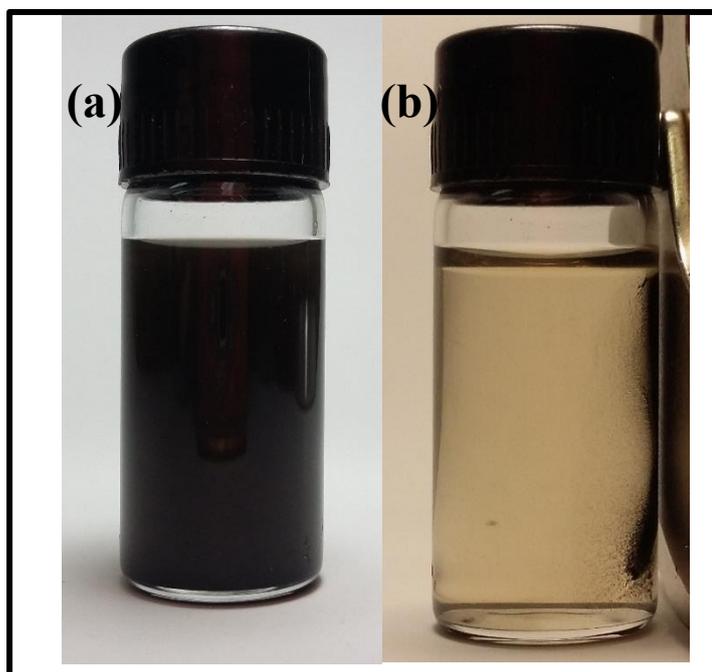
Figura 35 - Medidas de magnetização em função do campo magnético em temperatura ambiente (300 K) dos compósitos: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46%; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23%; (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11%.



Fonte: Autor.

É conhecido que nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com tamanho inferior a 30 nm apresentam um comportamento superparamagnético (LEE *et al.*, 2004; ARRUEBO *et al.*, 2007). As nanopartículas superparamagnéticas podem inverter aleatoriamente sua magnetização influenciado pela energia térmica, estas flutuações tendem a randomizar os momentos das nanopartículas a menos que um campo magnético seja aplicado. Nesta condição a coercividade ( $H_C$ ) é nula (ALIAHMAD; NASIRI MOGHADDAM, 2013).

Figura 36 – (a) Compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 % disperso em água; (b) Separação magnética do compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 % ao aproximar um ímã.



Fonte: Autor.

Embora os resultados a partir das medidas de DRX e MET revelaram nanopartículas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com diâmetro entre 10 e 11 nm, as histereses dos compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  11 %,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23 % e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  46 % revelou pequenas coercividades de 0,17, 0,17 e 0,20 kOe, respectivamente. Sendo assim, essas nanopartículas não são superparamagnéticas, pois para serem classificadas como tal deveriam possuir coercividade praticamente nula ( $H_c \sim 0$ ).

A coercividade ou campo coercitivo ( $H_c$ ) de um material representa a resistência que este apresenta quando submetido a um campo desmagnetizante ( $H_d$ ) (FARIA, 2005). Quanto maior a coercividade, mais difícil será para desmagnetizá-lo. A coercividade pode surgir devida à dificuldade de movimentação pelas paredes de domínio e, desta forma, aprisionando defeitos. Em sistemas que possuem átomos de carbono, a difusão dos átomos deste elemento pode ocupar sítios intersticiais, produzindo deformações que mudam a energia das paredes dos domínios e, assim, podem retardar seu deslocamento (GUIMARÃES, 2009). Uma outra explicação pode estar relacionada com uma distribuição de tamanhos não homogênea, onde partículas maiores acima do diâmetro crítico superparamagnético compromete essa propriedade.

#### 4.1.4 Avaliação do compósito magnético $Fe_3O_4@C$ como adsorvente de Cr(VI)

Os problemas ambientais relacionados à poluição do solo, ar e água vêm aumentando significativamente com a industrialização, devido a falta de tratamento e a destinação inadequada dos diversos resíduos, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos. A crescente preocupação com a qualidade da água, além de uma legislação ambiental mais rigorosa, tem impulsionado a pesquisa no desenvolvimento de materiais eficazes para o tratamento de efluentes líquidos.

Um elemento sempre presente nas principais listas nacionais e internacionais de contaminantes de elevada toxicidade é o cromo hexavalente, Cr(VI). Tal elemento é o vigésimo primeiro mais abundante na Terra e o sexto entre os metais de transição. Pode ser encontrado na natureza, principalmente, nos estados de oxidação 3+ e 6+. Produtos químicos contendo cromo estão presentes em processos industriais como: cortume de couro, mineração, limpeza de metal (cromação), galvanoplastia, produção de aço e ligas (MIRETZKY; CIRELLI, 2010).

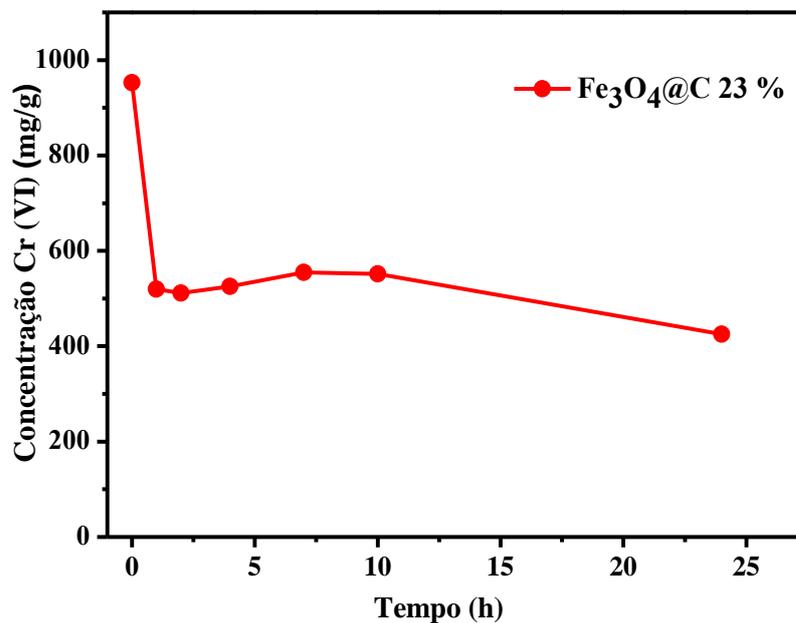
O Cr(VI) é bastante solúvel em água e por isso contamina com facilidade as fontes aquáticas (QIU *et al.*, 2015). Entretanto, o Cr(III) apresenta menor toxicidade ao ser humano. Diversos estudos tem relatado o potencial danoso que o Cr(VI) pode levar a saúde humana, sendo classificado pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA como cancerígeno pertencente ao grupo A. Diante destes efeitos nocivos a vida, a EPA recomenda concentrações inferiores  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  e a Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda concentrações inferiores  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( QIU *et al.*, 2014).

Uma aplicação que vem sendo bastante difundida na literatura para remediação de efluentes líquidos é o uso de compósitos magnéticos como adsorventes. Estes sistemas podem ser preparados a partir da junção de uma fase magnética ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe^0$ ) e materiais de alta capacidade de adsorção como, por exemplo, o carbono (ZHENG *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2014). Os compósitos magnéticos apresentam propriedades de adsorção caracterizadas pela condição de imobilizar em sua superfície as espécies contaminantes presentes na água, bem como a facilidade de separação do adsorvente do meio por decantação magnética.

Nesta Tese, avaliou-se os compósitos  $Fe_3O_4@C$  como adsorventes magnéticos para a remoção de Cr(VI) de meios aquosos. Foram realizados ensaios de cinética de adsorção e isotermas de adsorção. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e com pH de aproximadamente 5. Neste valor de pH a principal espécie de Cr(VI) presente é o íon  $Cr_2O_7^{2-}$  (dicromato).

A Figura 37 mostra o efeito do tempo na adsorção de Cr(VI) para o compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23%. Verifica-se que a maior parte do cromo foi adsorvida nas primeiras horas de contato, permanecendo, praticamente constante com aumento do tempo. Desta forma, utilizou-se o tempo de 10 h, de forma a garantir o completo equilíbrio entre adsorvente e adsorbato nos ensaios de isotermas de adsorção.

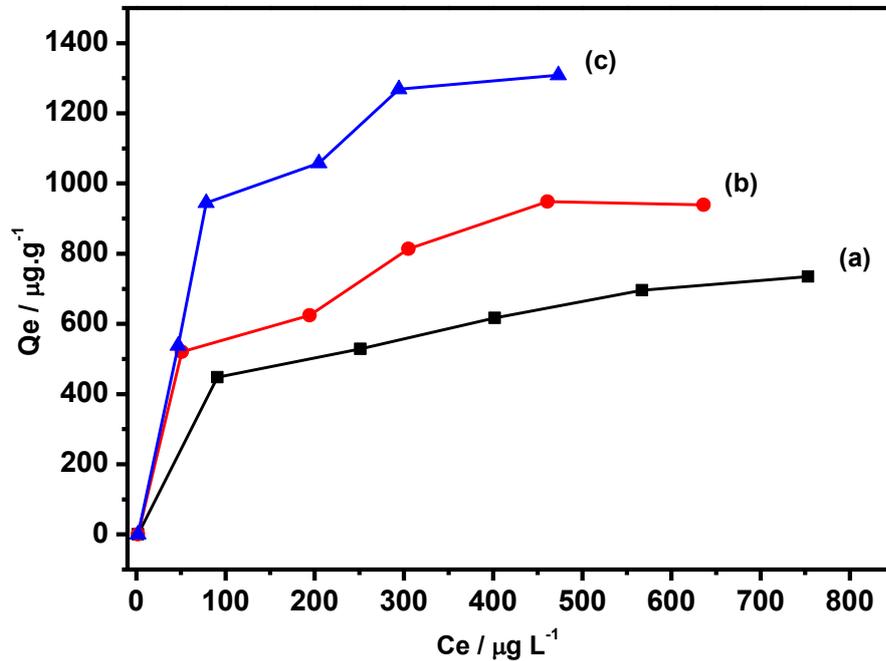
Figura 37 - Efeito do tempo na adsorção de Cr(VI) na amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23%. Concentração inicial do Cr(VI) foi de 1,1  $\mu\text{g/L}$ ; Dosagem: 15 mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  23% em 30 mL de solução de Cr(VI).



Fonte: Autor.

Na Figura 38 são mostradas as isotermas de adsorção para os três compósitos. Observa-se claramente uma tendência do aumento da quantidade cromo adsorvido em função do aumento da concentração de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nos compósitos. Outra característica importante destas isotermas é atingirem um patamar para concentrações maiores, sugerindo saturação dos sítios de adsorção. Tal comportamento é típico de formação de monocamadas do adsorbato sobre o adsorvente. Desta forma, aplicou-se o modelo de Langmuir para avaliar a quantidade máxima de cromo removida.

Figura 38 - Isotermas de adsorção para os compósitos: (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C 11 %, (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C 23 % e (c) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C 46 %.



Fonte: Autor.

A Figura 39, mostra as isotermas linearizadas, ajustadas a partir do modelo de Langmuir (Equações 7 e 8).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\text{máx}}} C_e + \frac{1}{K_L \cdot Q_{\text{máx}}} \quad (7)$$

$$R_L = \frac{1}{K_L \cdot C_i} \quad (8)$$

Onde:

$Q_e$  - capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (mg /g);

$C_e$  - concentração final de soluto em equilíbrio na solução (µg/L);

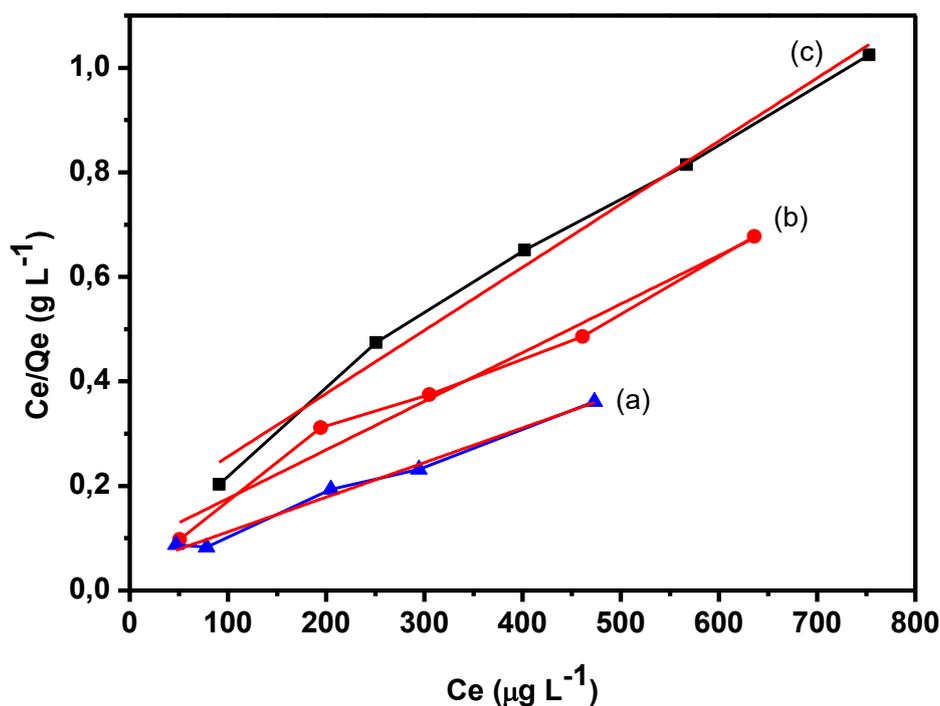
$Q_{\text{máx}}$  - capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g);

$K_L$  - constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg);

$C_i$  - concentração inicial.

Os dados referentes à aplicação do modelo de Langmuir nas isotermas estão resumidos na Tabela 5.

Figura 39 - Isotermas de adsorção linearizada ajustadas pelo modelo de Langmuir para os compósitos: (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C 11 %; (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C 23 %; (c) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C 46 %.



Fonte: Autor.

Tabela 5: Parâmetros das isotermas de Langmuir.

Amostra	Q <sub>e</sub> (µg/g)	K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 11 %	826,5	0,009	0,99	0,97
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 23 %	1075,5	0,012	0,99	0,94
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C 46 %	1508,6	0,015	0,98	0,97

Fonte: Autor.

Os resultados da Tabela 5 revelam o potencial de adsorção dos compósitos. A partir do fator de separação (R<sub>L</sub>) inferior a 1, adsorção é classificada como favorável para os três adsorventes. O fator de correlação (R<sup>2</sup>) varia entre 0,94 e 0,97, demonstrando que as isotermas se ajustam muito bem ao modelo de Langmuir. Além disso, verifica excelente correlação entre as capacidades máxima de adsorção experimental e calculada através do modelo, sendo estes valores compreendem-se entre 826 a 1.508 µg/g. Essa capacidade de adsorção cresce de acordo com o aumento da concentração de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presente nos compósitos.

Considerando os valores do potencial Zeta para os compósitos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C

registrados na Tabela 4, a adsorção do cromo não poderia ser atribuída às interações eletrostáticas entre a superfície negativa do adsorvente (aproximadamente -30 mV) e os íons dicromato também de cargas negativas. Desta forma, sugere-se que uma reação de oxi-redução entre o ânion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  e o ferro divalente presente na magnetita pode ter ocorrido, conforme Equação 9. Outros trabalhos também relataram a redução do Cr (VI) para Cr(III) quando na presença de magnetita (HU *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2014).



Desta forma, a principal espécie adsorvida seria o cromo  $\text{Cr}^{3+}$ . A ocorrência da reação de oxi-redução também justificaria aumento da capacidade de adsorção em função do aumento do teor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nos compósitos.

Os resultados obtidos nesta Tese sugerem que os compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  apresenta grande potencial de uso como adsorventes magnéticos, devido a agrupar um conjunto de propriedades, tais como, porosidade média e boa resposta magnética. Contudo, outros processos visando intensificar propriedades texturais e funcionalização dos poros poderia expandir as possibilidades de uso desses materiais como adsorventes, bem como, em outras áreas de aplicação.

#### **4.2. Preparação e caracterização de compósitos magnéticos BCMH a partir de bagaço de cana-de-açúcar e nitrato de ferro (III)**

O bagaço de cana-de-açúcar é um abundante resíduo lignocelulósico encontrado em países tropicais tais como Brasil, Índia, Cuba, China e Nigéria, nos quais utilizam a cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de etanol e açúcar. Ele é um subproduto fibroso constituído basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas (WALFORD, 2008). Essa variedade de constituintes tem proporcionado diversas aplicações para o bagaço de cana-de-açúcar na produção de embalagens, fabricação de blocos de concreto, fabricação de papel, geração de energia através de sua queima e etanol de segunda geração, entre outras (CARRIER *et al.*, 2012; LOH *et al.*, 2013).

Dadas às suas características físico-químicas e abundância, o bagaço de cana-de-açúcar também tem chamado a atenção como precursores na obtenção de novos materiais, principalmente, relacionados à preparação de materiais carbonáceos como, por exemplo, carvão ativado e compósitos à base de carbono (LOH *et al.*, 2013). Pehlivan *et al.* (2013),

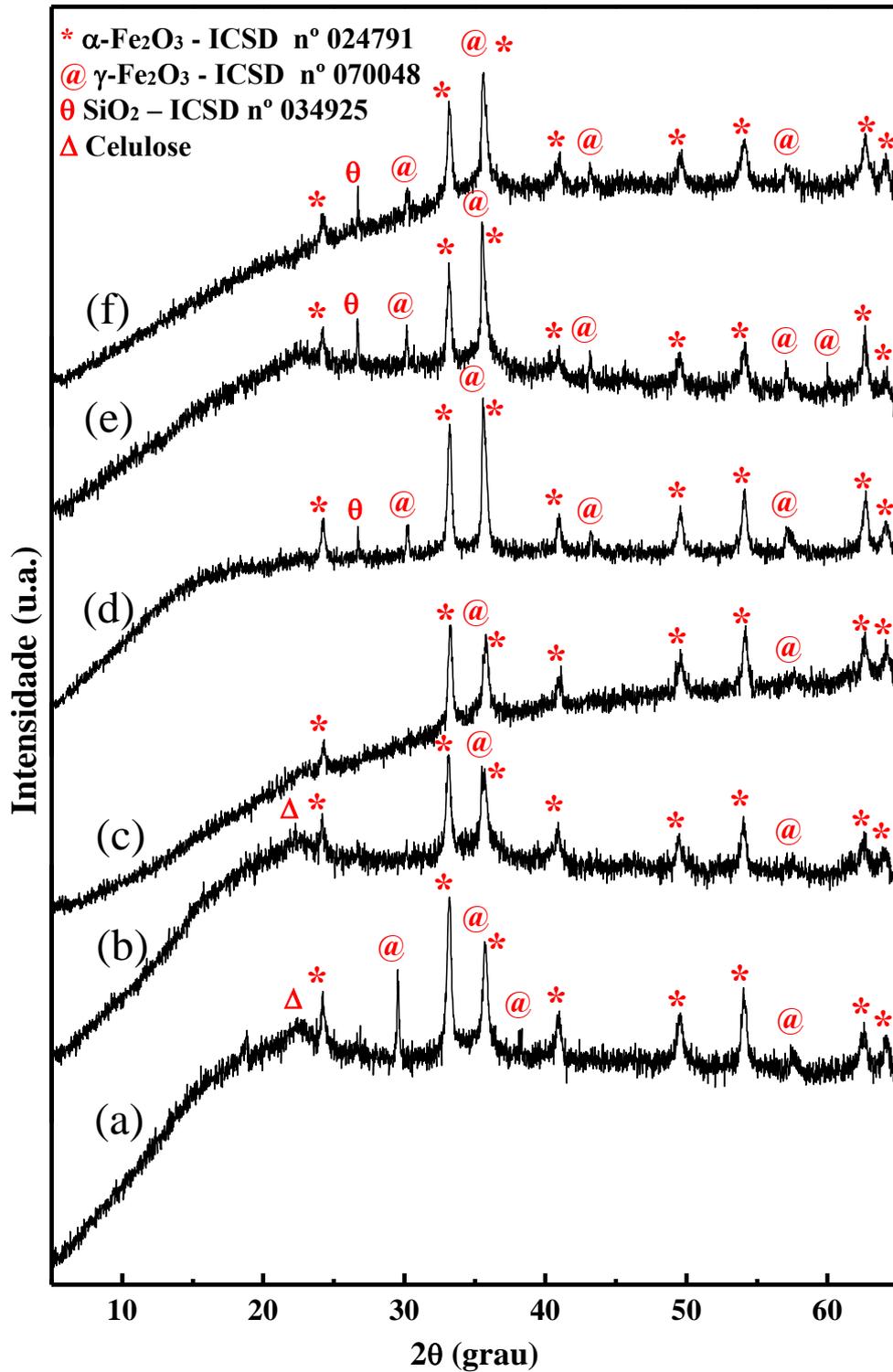
obteve um adsorvente formado por bagaço de cana e óxido de ferro hidratado (SCB-HFO) para remoção de arsênio (V). A preparação do adsorvente ocorreu a partir da mistura de bagaço de cana-de-açúcar com nitrato férrico  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Tal mistura foi deixada num béquer sob agitação contínua de 48 h com pH entre 2,8 e 3,5, ajustado com NaOH. A capacidade de adsorção do SCB-HFO em relação ao As (V) foi de 22,1 mg/g, num tempo de contato de 3 h (PEHLIVAN *et al.*, 2013). Zhu *et al.* (2012) preparou compósitos de hematita e carbono através do tratamento térmico do bagaço de cana e cloreto férrico em forno mufla a 500°C por 4 h em atmosfera de ar sintético. O pó formado foi usado na remoção de cromo (VI) com capacidade de adsorção variando entre 4,15 e 13,72 mg/g (ZHU *et al.*, 2012).

Desta forma, o bagaço de cana-de-açúcar credencia-se como precursor para a preparação de novos materiais funcionais. Como descrito na seção 3.2, nesta Tese utilizou-se o bagaço de cana de cana-de-açúcar juntamente com nitrato de ferro (III) para a preparação de compósitos óxidos de ferro@carbono (BCM<sub>H</sub>), em única etapa (*one pot*), pelo método de carbonização hidrotérmica (HTC), com o objetivo de serem avaliados quanto à resposta magnética. Os parâmetros reacionais utilizados foram: massa de bagaço: 1,0 g; massa de nitrato de ferro (III) nonaidratado (2,4 g, 1,2 g e 0,6 g), temperatura da reação: 190 °C e 230 °C e tempo de residência: 9, 24 e 48 h. Vale salientar que ainda não foram descritos na literatura compósitos magnéticos à base de carbono obtidos pela carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar. Sendo assim, essa Tese traz uma novidade em termos de novos materiais funcionais.

#### ***4.2.1 Propriedades estruturais, composicionais e texturais dos compósitos BCM<sub>H</sub>***

As Figuras 40, 41 e 42 mostram os difratogramas de raios X dos compósitos preparados. Tais medidas foram realizadas com o propósito de identificar as fases formadas e estimar o tamanho das nanopartículas supostamente presentes nos compósitos. Todos os difratogramas possuem a característica comum, picos finos de elevada intensidade superpostos a um pico largo de baixa intensidade.

Figura 40 - Difratoigramas de raios X (DRX) das amostras: (a) BCMH9h2,4g190°C; (b) BCMH24h2,4g190°C; (c) BCMH48h2,4g190°C; (d) BCMH9h2,4g230°C; (e) BCMH24h2,4g230°C; (f) BCMH48h2,4g230°C.



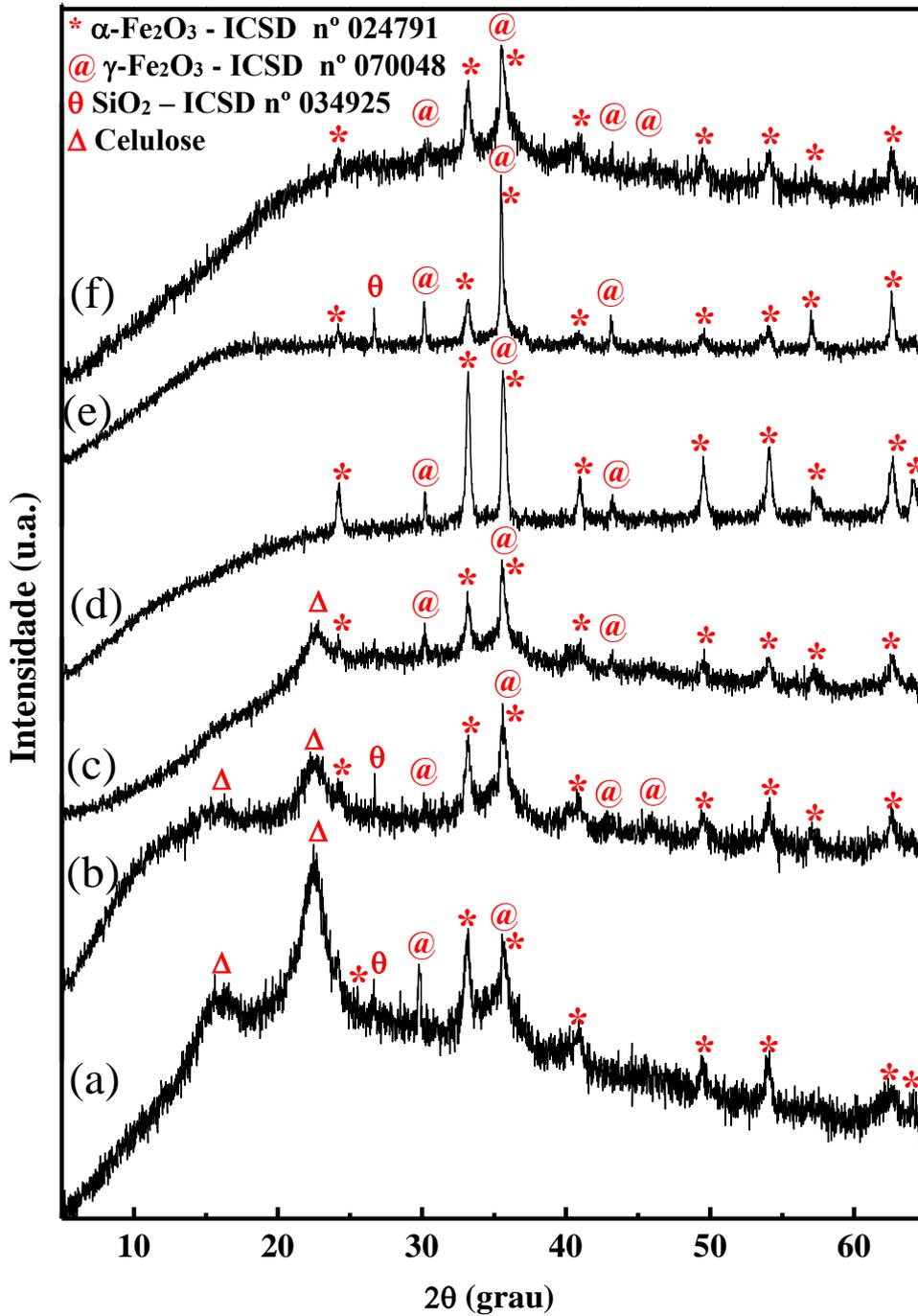
Fonte: Autor.

As temperaturas de 190 e 230 °C estão acima da temperatura de degradação da hemicelulose, que é de 180 °C (LIU; GUO, 2015). Porém, para promover a carbonização hidrotérmica da celulose é necessária temperatura inicial em torno de 220 °C (SEVILLA; FUERTES, 2009). Nos difratogramas dos compósitos preparados em 190 °C observam-se picos largos centrados em 15 e 22° (2 $\theta$ ) que podem ser atribuídos à celulose parcialmente decomposta no processo de carbonização hidrotérmica (SEVILLA; FUERTES, 2009). Por outro lado, os difratogramas dos compósitos preparados a 230 °C não apresenta os picos da celulose, sugerindo então que este precursor presente no bagaço de cana-de-açúcar foi completamente carbonizado do tratamento hidrotérmico. Exceção a discussão colocada acima foi constatada na amostra BCMH48h2,4g190°C (Figura 40c). No difratograma deste compósito não foi observado os picos característicos da celulose. Esse fato pode ser explicado pela capacidade catalítica que os sais de ferro possuem, atrelada a um maior tempo de residência da reação (YU *et al.*, 2010).

O pico largo identificado em algumas amostras dos compósitos na região entre 5 e 30° (2 $\theta$ ) pode ser atribuído ao carbono de baixo ordenamento estrutural (similar à carbono amorfo) que, possivelmente, faz parte da constituição dos compósitos. A identificação das fases cristalinas foi realizada utilizando o programa X'pert Highscore Plus, licenciado pela Rigaku. Em todos os difratogramas dos compósitos (Figuras 40, 41 e 42) foram identificados picos em 24,2, 30,2, 33,2, 40,9, 49,5, 54,1, 62,7, 63,0 e 64,2° (2 $\theta$ ) que podem ser indexados à fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) (ICSD n° 024791). A preparação da hematita através da metodologia de tratamento hidrotérmico é frequentemente relatada na literatura (RANJITHKUMAR; SANGEETHA; VAIRAM, 2014; ZHAO *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2010). Esse fato é explicado pela presença de apenas Fe<sup>3+</sup> na estrutura desse óxido, que pode ser precipitado em meios ácidos, até mesmo com pH < 1, em temperaturas acima de 80 °C (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004).

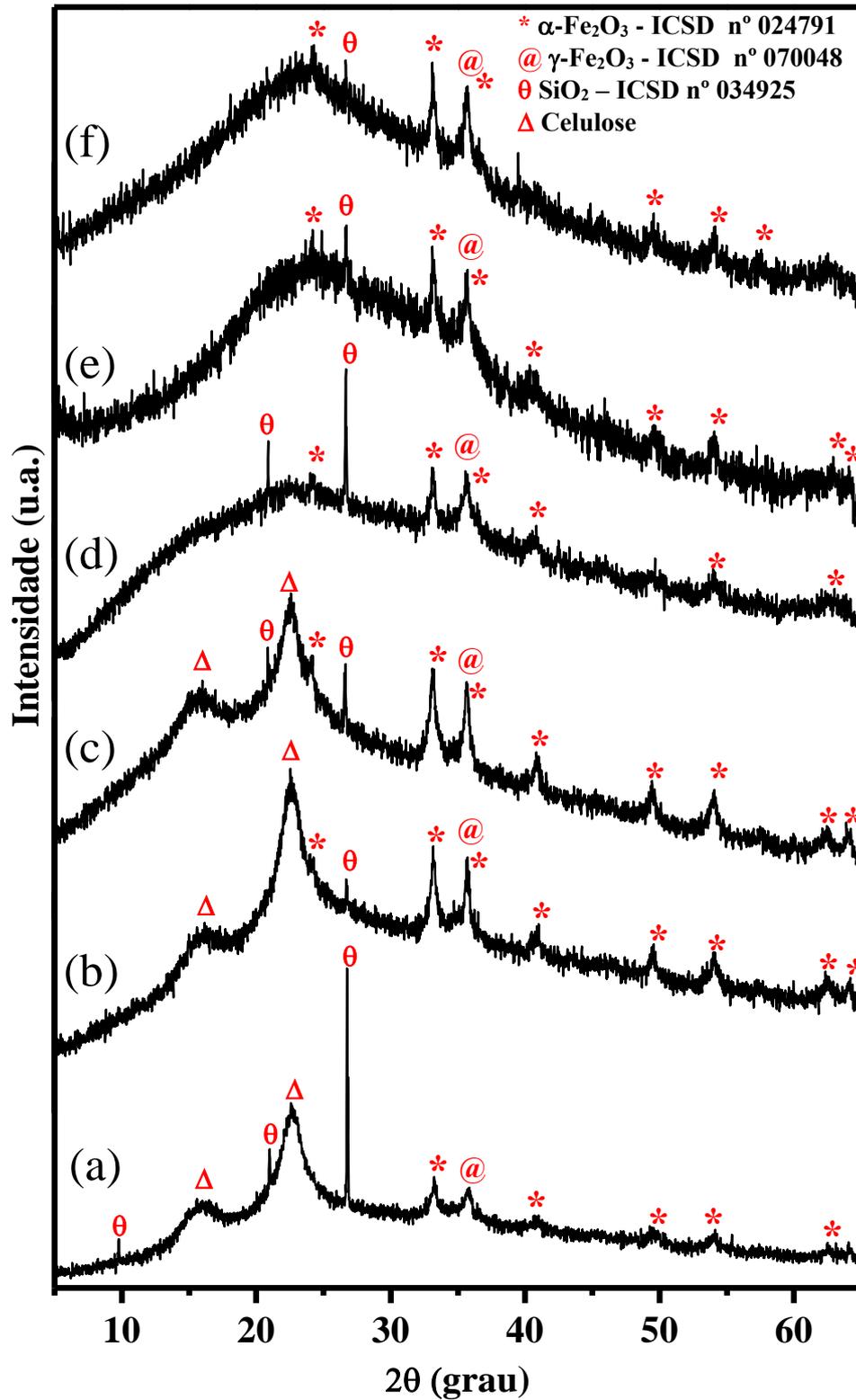
Os picos em 9,8, 21 e 26° (2 $\theta$ ) foram atribuídos a sílica (SiO<sub>2</sub>) (ICSD n° 034925). A presença da sílica no bagaço de cana é algo comum. Ensaio físico-químicos têm mostrado que as cinzas restantes após queima do bagaço de cana-de-açúcar a 700°C representam 10% da matéria original. Destas cinzas, aproximadamente, 85 % da constituição é de SiO<sub>2</sub> (PAULA *et al.*, 2009).

Figura 41 - Difratoformas de raios X (DRX) das amostras: (a) BCMH9h1,2g190°C; (b) BCMH24h1,2g190°C; (c) BCMH48h1,2g190°C; (d) BCMH9h1,2g230°C; (e) BCMH24h1,2g230°C; (f) BCMH48h1,2g230°C.



Fonte: Autor.

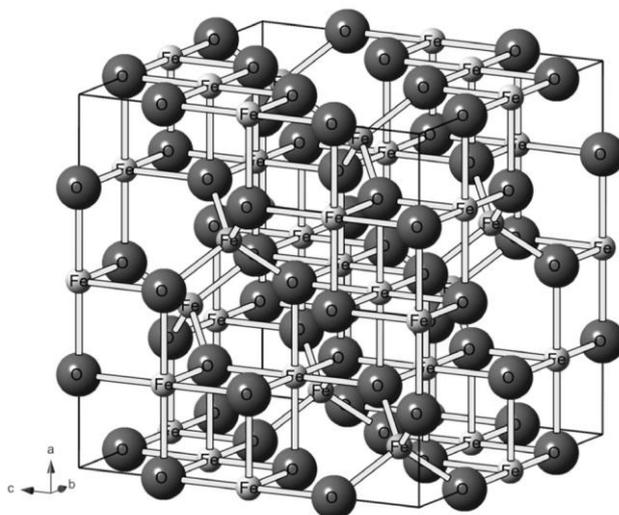
Figura 42 - Difratoformas de raios X (DRX) das amostras: (a) BCMH9h0,6g190°C; (b) BCMH24h0,6g190°C; (c) BCMH48h0,6g190°C; (d) BCMH9h0,6g230°C; (e) BCMH24h0,6g230°C; (f) BCMH48h0,6g230°C.



Fonte: Autor.

Os difratogramas indicaram que os compostos seriam constituídos por duas fases de óxido de ferro: hematita e maguemita. A presença da maguemita (Figura 43) esclarece a resposta magnética que boa parte das amostras revelou (vide seção 3.2). Vale comentar também, que o aumento da concentração de nitrato de ferro (III) possibilitou formação de maior quantidade das fases dos óxidos de ferro, uma vez que as amostras preparadas com 2,4 g e 1,2 g (Figuras 40 e 41) possuem picos mais bem definidos em comparação com as amostras contendo 0,6 g de nitrato de ferro (III).

Figura 43 - Estrutura cúbica da maguemita com os íons ferro ocupando a região central dos sítios (tetraédrico e octaédrico) com os oxigênios nos vértices.



Fonte: adaptado de Oliveira (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Para melhor análise estrutural também se utilizou do método Rietveld para refinar as estruturas de óxido de ferro. Para tal, utilizou-se o programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction) de código aberto. O refinamento foi realizado considerando a variação angular no intervalo de 20 a 65°, com o objetivo de selecionar regiões com melhor perfil de linha. Para a realização dos refinamentos inseriu-se as fichas cristalográficas das fases cristalinas. Para fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi utilizada a ficha (ICSD n° 024791): grupo espacial  $R\bar{3}c$  e simetria trigonal; parâmetros de rede,  $a = b = 5,024 \text{ \AA}$  e  $c = 13,72 \text{ \AA}$ . Já para  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizou-se a ficha cristalográfica (ICSD n° 070048): grupo espacial P4332 e simetria cúbica; parâmetro de rede,  $a = b = c = 8,34 \text{ \AA}$ . Da mesma forma que na seção 4.1.1, foram obtidos os parâmetros de qualidade do refinamento ( $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $S_{Gof}$ ). Em geral, os valores de  $S_{Gof} < 1$  indicam ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior

número de parâmetros do que o necessário. Já valores de  $S_{\text{Gof}} > 1,5$  indicam inadequação do modelo (YOUNG, *et al.*, 1995). A Tabela 6 resume os parâmetros obtidos a partir dos refinamentos de parte das amostras BCMH.

Tabela 6: Dados estruturais das fases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e parâmetros de qualidade dos refinamentos Rietveld de algumas amostras BCMH.

Amostra BCM	Parâmetros de rede (Å)		$d_m$ (nm)		Fases (%)		Parâmetros do refinamento		
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	RWP	$R_{\text{Exp}}$	$S_{\text{Gof}}$
9h1,2g190°C	a = 5,02 c = 13,75	8,36	34,8	80,0	79,5	20,5	1,53	1,35	1,13
48h1,2g190°C	a = 5,03 c = 13,71	8,34	21,3	72,2	78,0	22,0	2,13	1,44	1,48
9h1,2g230°C	a = 5,02 c = 13,74	8,36	46,0	96,5	79,4	20,6	1,5	1,35	1,11
24h1,2g230°C	a = 5,03 c = 13,73	8,38	23,0	79,0	39,9	60,1	1,74	1,47	1,18
48h1,2g230°C	a = 5,02 c = 13,75	8,38	21,4	50,0	57,3	42,7	1,66	1,35	1,23
9h2,4g190°C	a = 5,02 c = 13,70	-	21,6	-	100,0	-	1,99	1,41	1,41
24h2,4g190°C	a = 5,03 c = 13,75	8,36	21,9	80,6	95,0	5,0	1,80	1,38	1,30
48h2,4g190°C	a = 5,02 c = 13,72	8,36	25,9	79,7	91,0	9,0	1,92	1,51	1,27
9h2,4g230°C	a = 5,02 c = 13,73	8,36	36,5	56,5	76,0	24,0	1,64	1,34	1,22
24h2,4g230°C	a = 5,02 c = 13,75	8,37	35,0	56,3	41,0	59,0	1,87	1,41	1,32
48h2,4g230°C	a = 5,025 c = 13,73	8,36	20,1	38,9	74,4	25,6	1,91	1,39	1,37

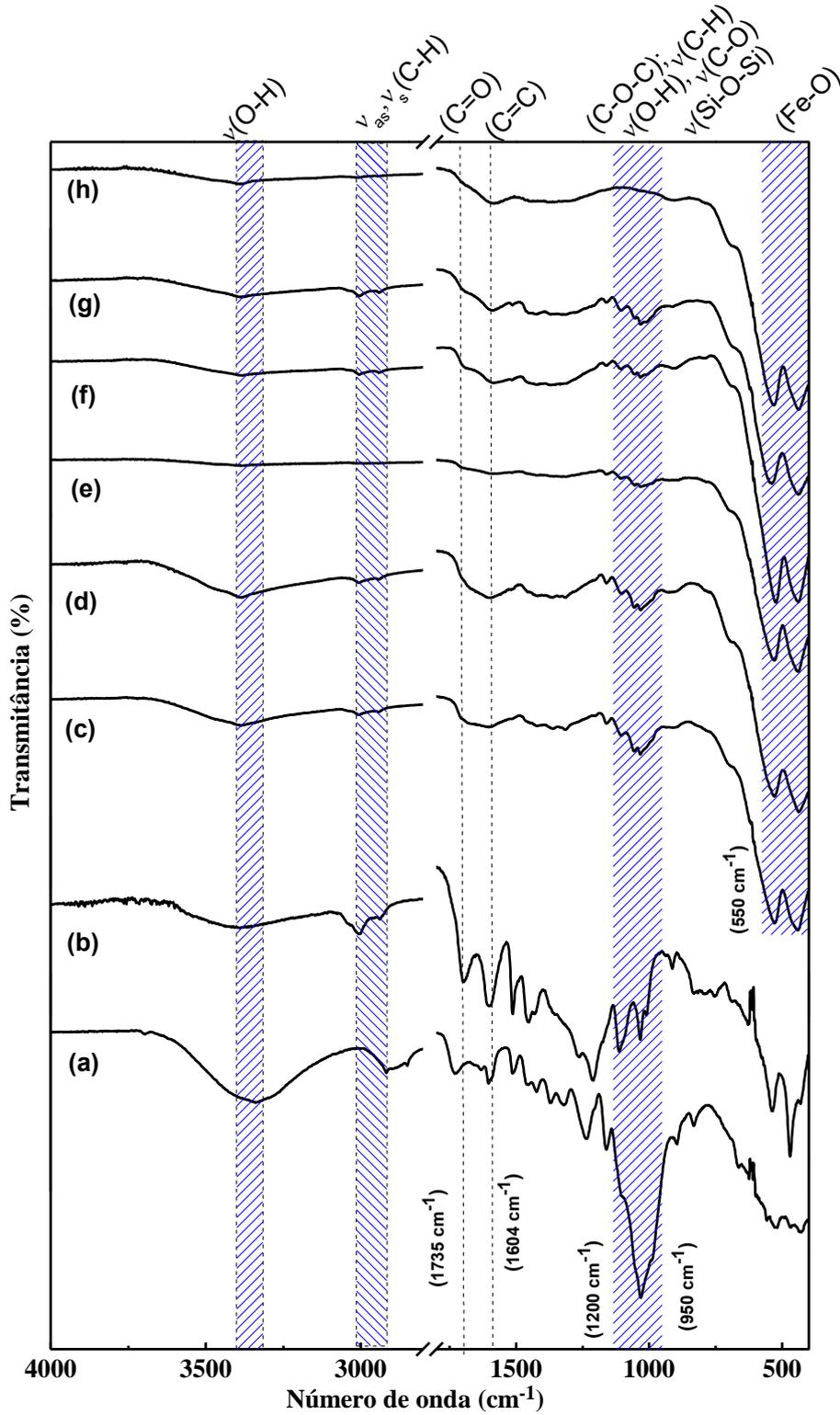
Fonte: Autor.

Verifica-se a partir da Tabela 6 que os parâmetros de rede encontrados para as amostras BCMH são compatíveis com os padrões da hematita e maguemita. Além disso, os valores dos parâmetros de qualidade do refinamento estão de acordo com os índices esperados para um bom ajuste do refinamento. Os diâmetros dos cristalitos de hematita variam entre 20 e 46 nm. Observa-se uma tendência de redução do tamanho do cristalito com o aumento do tempo de reação. Por sua vez, a fase maguemita apresenta partículas com tamanhos de cristalitos superiores ao das partículas de hematita, e variando entre 50 e 96 nm. Esse fato pode estar relacionado com a capacidade de aglomeração maguemita. Em comparação com as amostras preparadas em 230°C, àquelas produzidas à 190 °C, com maior concentração de nitrato de ferro (III), não formou a fase maguemita em quantidades que fossem detectadas pela difratometria de raios X.

Como hipótese, as fases  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  seriam originadas do oxi/hidróxido de ferro (III) ( $\text{FeOOH}$ ) que sofre desidratação completa em temperaturas próximas de 200 °C (HAMMOND, 1999). Adicionalmente, a carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar na presença do nitrato de ferro (III), diferente da carbonização utilizando glicose como precursora, também levou a formação do óxido não estequiométrico – maguemita. O difratograma da maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é similar ao da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), com alguma mudança no perfil de difração para ângulos mais altos. Porém, a fase magnetita tem em sua composição  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , esse último é mais instável e normalmente é precipitado em  $\text{pH} > 8$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004). As reações de carbonização realizadas para a obtenção dos compósitos têm pH's iniciais e finais ácidos, abaixo de 3,5 e 6,2 respectivamente. Normalmente a transformação de fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorre a partir do processo de redução do  $\text{Fe}^{3+}$  via tratamento térmico em atmosfera redutora. No capítulo anterior foi discutido que tal atmosfera redutora foi promovida pela presença de CO, oriundo da decomposição térmica do carbono hidrotérmico. Assim, para confirmar hipótese de que a fase magnética presente nos compósitos é a maguemita, faz-se necessário o uso de outras técnicas mais específicas (vide seção 3.4.7).

Nas Figuras 44, 45 e 46 são apresentados os espectros FTIR das amostras dos compósitos. Tais espectros foram medidos em modo ATR e convertidos para transmitância. Além disso, para comparação, também foram medidos os espectros ATR-FTIR das amostras de BCMH obtidas a partir da carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar na ausência do sal de ferro (BCM9h0g230°C).

Figura 44 - Espectros FTIR das amostras: (a) BC; (b) BCMH9h0g190°C; (c) BCMH9h2,4g190°C; (d) BCMH24h2,4g190°C; (e) BCMH48h2,4g190°C; (f) BCMH9h2,4g230°C; (g) BCMH24h2,4g230°C; (h) BCMH48h2,4g230°C.



Fonte: Autor.

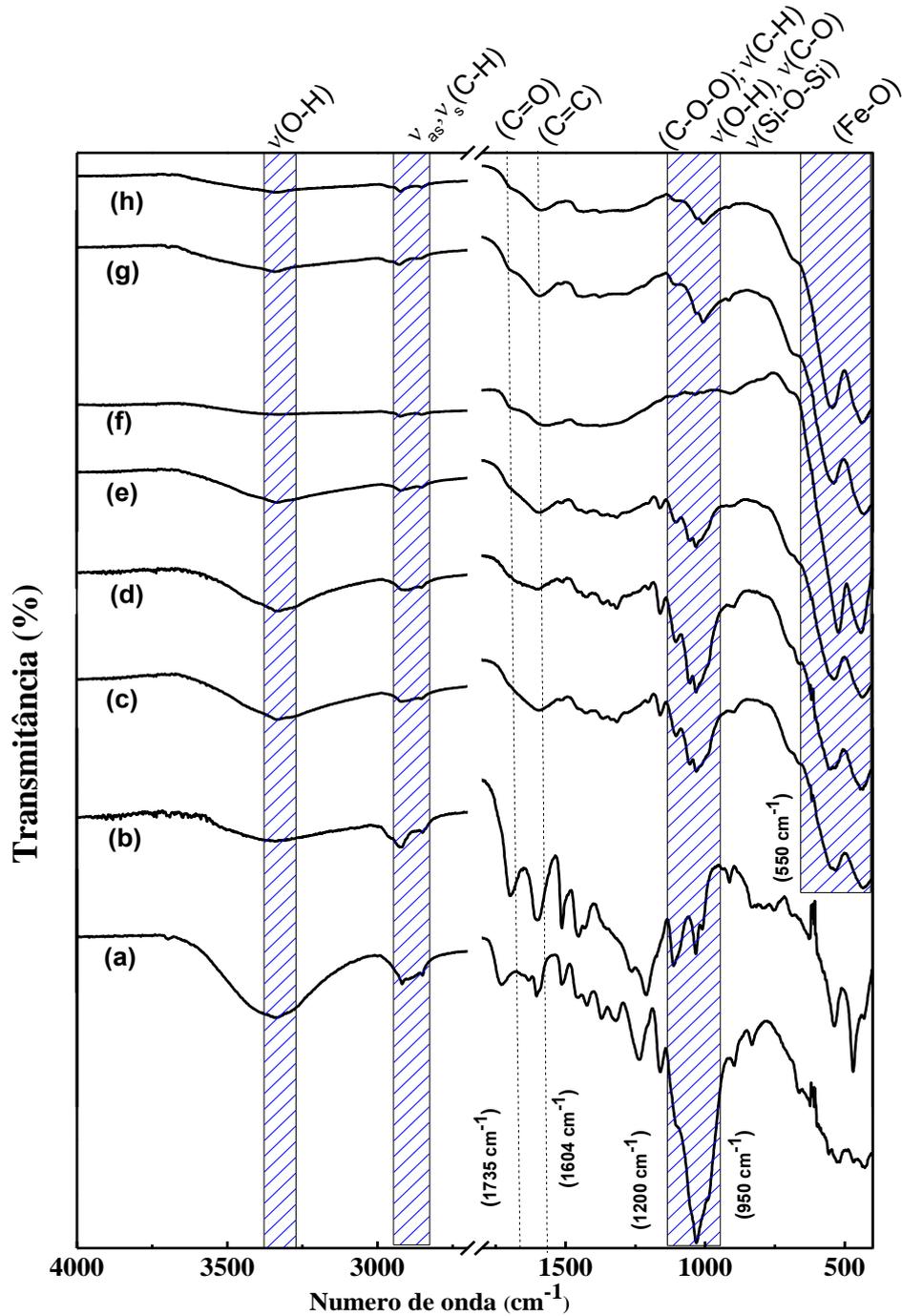
O bagaço de cana é uma matriz linocelulósica, com diferentes grupos funcionais, incluindo carbonilas (C=O) e hidroxilas (-OH). Tal precursor possui uma complexa mistura de substâncias tornando muito difícil a atribuição exata de todas as bandas presentes nos espectros. De forma geral, a banda larga e intensa em  $3340\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos grupos hidroxila (-OH) presentes na celulose, hemicelulose e lignina. As bandas de baixa intensidade na região de  $2990$  a  $2820\text{ cm}^{-1}$  seriam devido às vibrações do estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H em grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  da biomassa. A banda em  $1735\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C=O dos grupos aldeído e cetona da lignina. As bandas em  $1600$  e  $1511\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações C=C dos anéis aromáticos, presentes, principalmente na lignina. Bandas em  $1462$  e  $1377\text{ cm}^{-1}$  são resultado das vibrações de deformação da ligação C-H presentes nos radicais  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2$ . A banda larga e intensa, entre  $1200$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ , caracterizada pela superposição de várias bandas, é atribuída, principalmente, às vibrações C-O-C de cadeias de polissacarídeos da celulose, hemicelulose e lignina. Adicionalmente, tal região pode apresentar bandas devido ao estiramento C-O e/ou deformações O-H de grupos álcoois (PARSHETTI; KENT HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013). Ainda, nesta mesma região, pode haver contribuições dos modos Si-O-Si, de  $\text{SiO}_2$  presente no bagaço (YUAN; XU; ZHANG, 2011); (HANDKE; MOZGAWA, 1993). A banda em torno de  $898\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações de deformação da ligação C-H presente na região da celulose. Estas bandas também indicam a presença da vibração angular da ligação C-H fora do plano pertencente a núcleos aromáticos (POLETTO; PISTOR; ZATTERA, 2013).

Comparando o perfil espectral das amostras obtidas pelos diferentes tratamentos hidrotérmicos com aquele do bagaço de cana-de-açúcar, verificam-se alterações drásticas. Para o espectro da BCMH9h0g230°C, observa-se redução na intensidade dos modos vibracionais relacionados aos grupos O-H, C-H, C-O e C-O-C. Ainda, observa-se redução acentuada na intensidade da banda larga em  $1033\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente, devido às reações de desidratação e desoxigenação ocorridas no processo HTC.

O processo de carbonização hidrotérmica da biomassa, dependendo da temperatura em que foi realizado, promove a carbonização da hemicelulose, celulose e lignina. Na temperatura de  $230\text{ }^\circ\text{C}$ , provavelmente, tanto a hemicelulose quanto a celulose devem sofrer completa carbonização. Por outro lado, a lignina que possui maior temperatura de degradação, deve sofrer apenas carbonização parcial (PEREIRA; CARNEIRO, 2013). Vale a pena ressaltar, que as bandas em aproximadamente  $1600$  e  $1511\text{ cm}^{-1}$ , referente às ligações C=C de domínios aromáticos, presentes no carbono hidrotérmico, ganharam intensidade

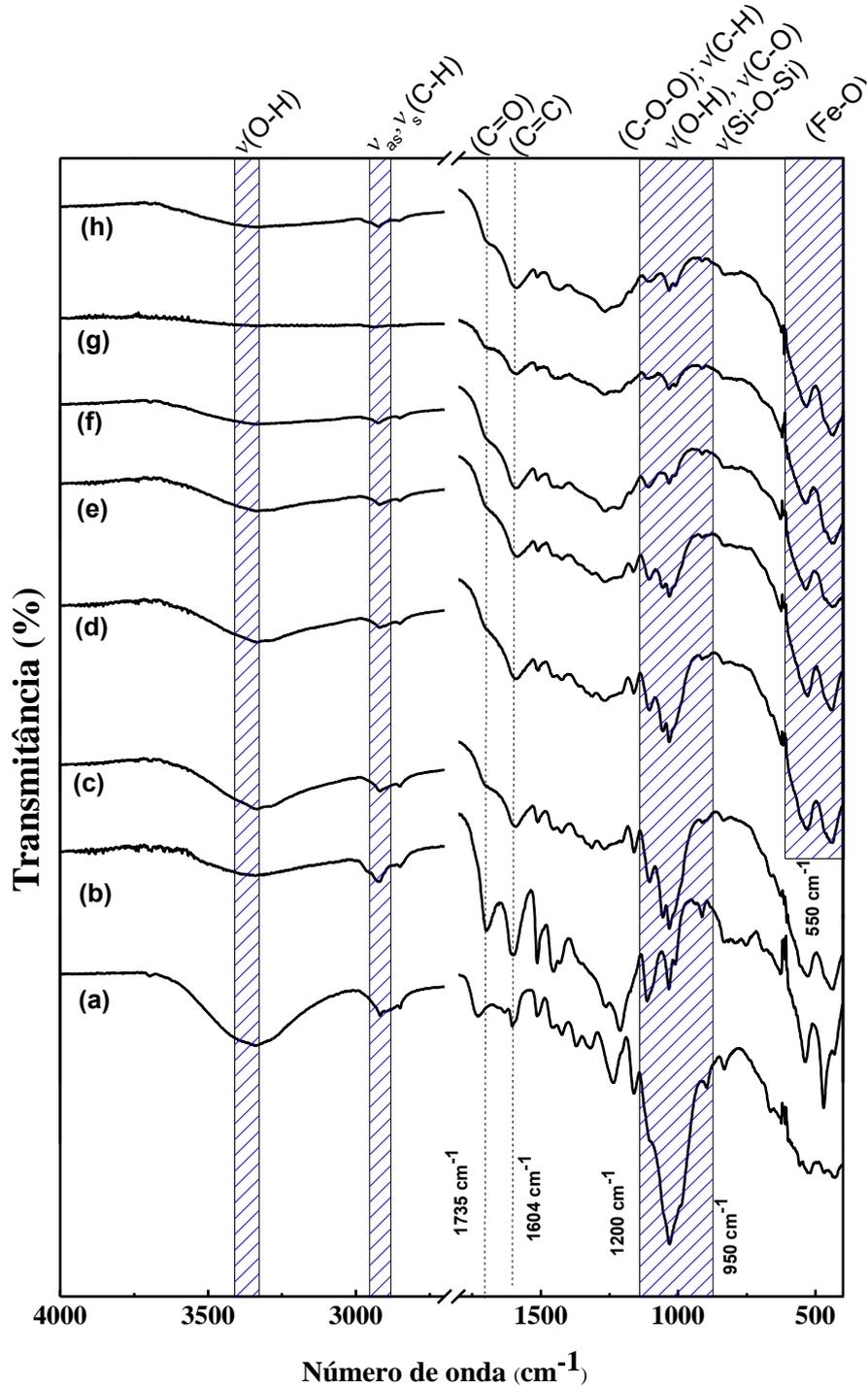
evidenciando o processo de carbonização hidrotérmica.

Figura 45 - Espectros FTIR das amostras: Espectros FTIR das amostras: (a) BC; (b) BCMH9h0g190°C; (c) BCMH9h1,2g190°C; (d) BCMH24h1,2g190°C; (e) BCMH48h1,2g190°C; (f) BCMH9h1,2g230°C; (g) BCMH24h1,2g230°C; (h) BCMH48h1,2g230°C.



Fonte: Autor.

Figura 46 - Espectros FTIR das amostras: (a) BC; (b) BCMH9h0g190°C; (c) BCMH9h0,6g190°C; (d) BCMH24h0,6g190°C; (e) BCMH48h0,6g190°C; (f) BCMH9h0,6g230°C; (g) BCMH24h0,6g230°C; (h) BCMH48h0,6g230°C.



Fonte: Autor.

Nos espectros das amostras dos compósitos preparados a 190 °C observa-se redução de intensidade das vibrações relacionados aos grupos O-H, C-H, C-O e C-O-C. Contudo, ainda pode ser constatada bandas características da matéria-prima de partida

atribuídas a lignina e celulose, mesmo que em menor intensidade, principalmente, na região de 1200 a 950  $\text{cm}^{-1}$ . Tais observações corroboram com os resultados obtidos por difratometria de raios X.

Para os compósitos preparados a 230 °C, os espectros ATR-FTIR mostraram-se com menor número de bandas, com destaque para aqueles obtidos com maior massa de nitrato de ferro (III) em sua preparação. Esta observação ratifica a hipótese de que o ferro atua como catalisador nas reações HTC promovendo maior grau de carbonização. A banda por volta de 1700  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, sendo que a formação destes grupos funcionais, no carbono hidrotérmico, poderia ter sua origem e/ou intensificação na oxidação do carbono devido ao tratamento hidrotérmico em meio ácido. A banda em torno de 1604  $\text{cm}^{-1}$ , presente em todos os compósitos, também pode ser atribuída às ligações C=C, dos domínios aromáticos do carbono hidrotérmico.

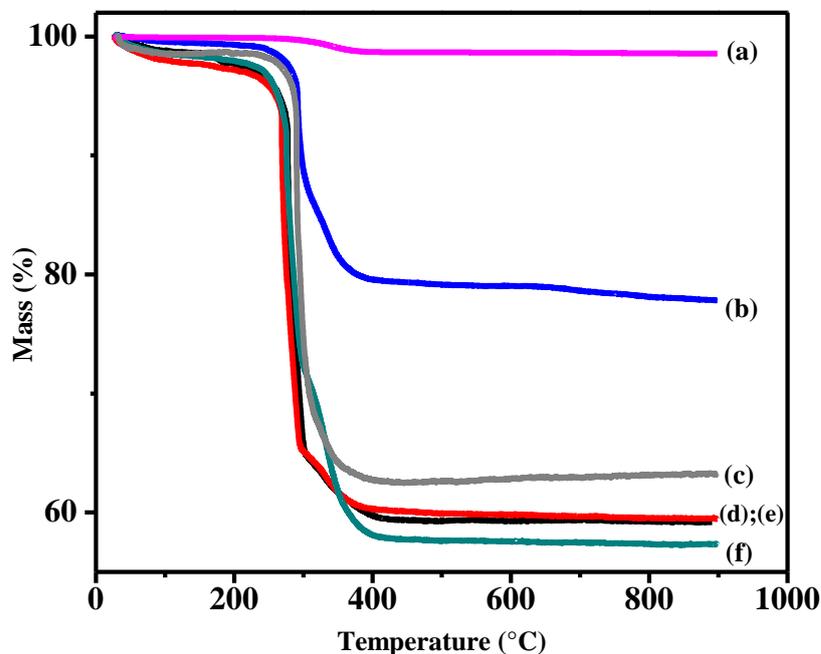
Bandas bem definidas e intensas entre 550 e 440  $\text{cm}^{-1}$  foram observadas nas amostras dos compósitos BCMH. Tais bandas foram atribuídas aos estiramentos da ligação Fe-O e observa-se aumento da intensidade destas bandas com o aumento da concentração de ferro. Esta informação corrobora com os resultados de DRX, indicam a presença das fases dos óxidos de ferro hematita e maguemita.

Nas Figuras 47, 48 e 49 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TGA) dos compósitos BCMH, na faixa de temperatura de 30 a 900 °C em atmosfera de ar sintético. Tais curvas fornecem informações a respeito da perda de massa (em porcentagem) em função da temperatura. Na legenda das figuras estão presentes os percentuais dos resíduos de cada amostra.

A Figura 47 mostra as curvas TGA das amostras BCMH preparadas com 2,4 g de nitrato de ferro (III). Tais curvas apresentaram perfis de perda de massa semelhantes, indicando que os eventos térmicos sofridos pelas amostras têm características comuns. Porém, as massas residuais finais são distintas para cada amostra, sugerindo, desta forma, os teores de óxidos de ferro são distintos nos compósitos.

O primeiro evento térmico ocorre entre 30 e 150 °C. Tal evento está relacionado com a remoção de água adsorvida nas amostras. Um segundo evento ocorre aproximadamente entre 240 e 460 °C, onde têm perdas acentuadas de massa que variaram de 20 a 41 %. Esse fato ocorre, provavelmente, em virtude da combustão do carbono hidrotérmico, restando ao final, como resíduos, os óxidos de ferro e, possivelmente, a sílica, conforme apontado pelas análises EDS. A observação descrita acima é suportada pela pequena variação de massa no intervalo de 460 a 900 °C.

Figura 47 - Curvas de TGA em ar sintético das amostras: (a) BCMH48h2,4g230°C (98,4%); (b) BCMH9h2,4g230°C (79 %); (c) BCMH48h2,4g190°C (62 %); (d) BCMH24h2,4g190°C (59,6 %); (e) BCMH9h2,4g190°C (59,4%);(f) BCMH24h2,4g230°C (57,2 %).



Fonte: Autor.

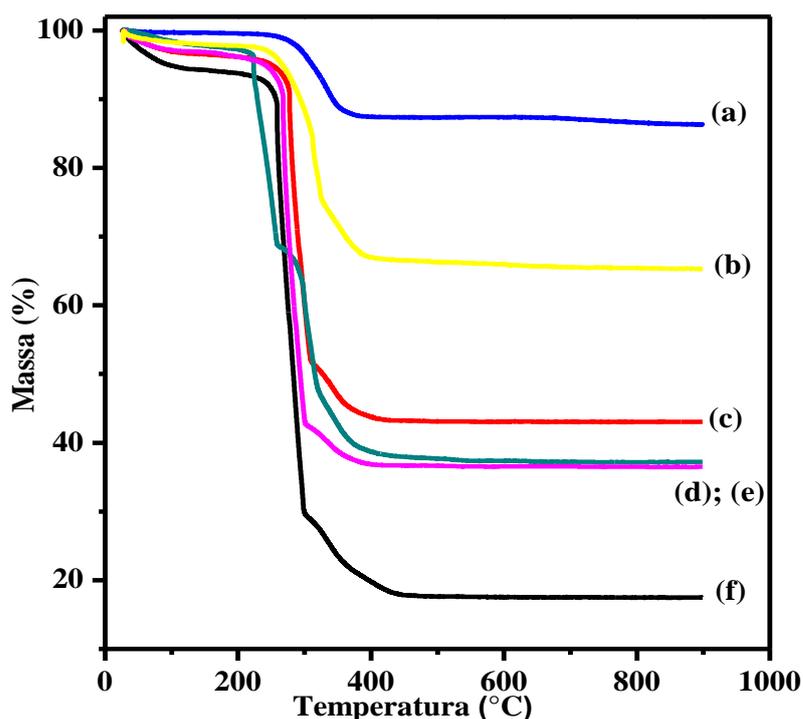
Nas amostras BCMH48h2,4g230°C e BCMH9h2,4g230°C observa-se que o resíduo final foi de 98 e 79 %, respectivamente, indicando que pouco carbono permanece no compósito. Estudos mais detalhados da preparação ainda são necessários para determinar as causas exatas desta baixa fixação de carbono, contudo, uma hipótese que poderia ser levantada seria a partir do pH do meio reacional e da temperatura. Praticamente todas as reações com 2,4 g de nitrato de ferro possuem pH inicial entre 1,3 e 1,75. No entanto, durante o processo de carbonização verifica-se uma tendência de aumento do pH final do meio reacional, sendo encontrados valores entre 4,3 e 6,2. Especificamente, para a reação BCMH9h2,4g230°C o pH final foi de 4,9, enquanto para a reação BCMH48h2,4g230°C o pH final foi de pH 6,2. As maiores porcentagens de resíduos também estão relacionadas às maiores temperaturas. Reza *et al.* (2015) relataram em seu trabalho sobre carbonização hidrotérmica de palha de trigo, que o aumento do pH em processos HTC reduz o teor de carbono fixo (REZA *et al.*, 2015). Com isso, esse aumento de pH pode estar relacionado com a redução do teor de carbono fixo nessas duas amostras. Por sua vez, o aumento do pH leva a um aumento na quantidade de FeOOH precipitado (YU *et al.*, 2015).

O baixo teor de carbono nestas amostras inviabilizaria de futuras aplicações como adsorventes, pois a presença do carbono e características específicas como, por

exemplo, superfície funcionalizada e porosidade foram prejudicadas. No entanto, a amostra BCMH24h2,4g230°C apresenta pH final de 5,5, porém, com menor resíduo em relação as demais na mesma concentração. Desta forma, novos estudos devem ser realizados para esclarecer o alto resíduo.

A Figura 48 mostra as curvas TGA para as amostras BCMH obtidas com 1,2 g de nitrato de ferro (III). Os eventos térmicos são semelhantes às dos compósitos BCMH com 2,4g de nitrato de ferro (III) (Figura 47). Contudo, em algumas curvas fica evidente um evento térmico entre 280 e 350 °C. Conforme descrito anteriormente, o bagaço de cana-de-açúcar é constituído, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina. Os dois primeiros possuem temperaturas de decomposição próximas (190 e 230 °C, respectivamente). Contudo, a lignina é mais estável termicamente. Estas diferenças nas temperaturas de decomposição podem levar a carbonos hidrotérmicos com constituição química distintas, refletindo, deste modo, em seu comportamento térmico. Os resíduos variaram entre 17 e 87,2 %, sendo que esses maiores resíduos podem ser fruto do efeito combinado do aumento de pH e da temperatura, haja vista que, as amostras BCMH9h1,2g230°C e BCMH48h1,2g230°C que detêm maiores resíduos, 87,2 e 70 %, respectivamente, possuem os maiores pH's finais (4,8 e 5,10).

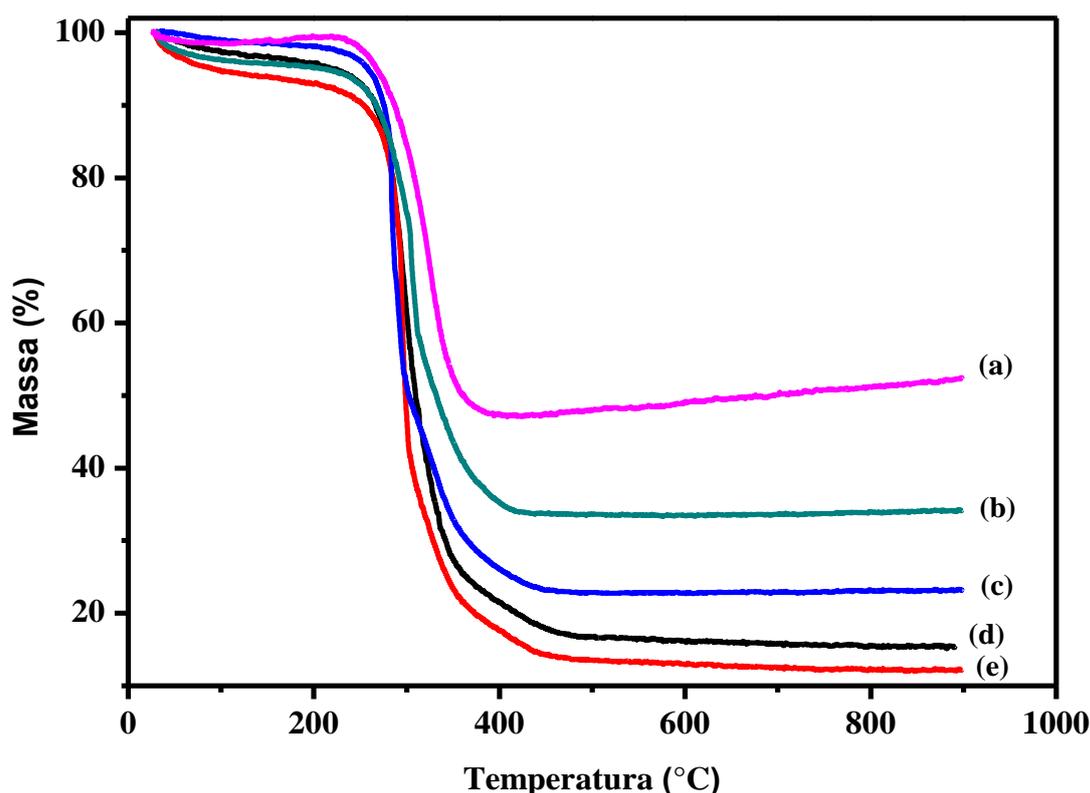
Figura 48 - Curvas de TGA em ar sintético das amostras: (a) BCMH9h1,2g230°C (87 %); (b) BCMH48h1,2g230°C (65 %); (c) BCMH48h1,2g190°C (43 %); (d) BCMH24h1,2g230°C (37 %); (e) BCMH9h1,2g190°C (36 %); (f) BCMH24h1,2g190°C (17 %).



Fonte: Autor.

Na Figura 49 estão apresentadas as curvas TGA das amostras com concentração de 0,6 g de nitrato ferro III. Os principais eventos térmicos se repetem, sendo similares aos já analisados nas Figuras 47 e 48. Porém, para este conjunto de amostras, não foram encontrados valores de resíduos tão altos quanto para os conjuntos analisados anteriormente. Para as amostras BCMH com 0,6g de nitrato de ferro (III) o pH final do meio reacional ficou praticamente constante em 4,4 ( $\pm 0,1$ ). Isso reforça a ideia de que maiores quantidades de nitrato de ferro (III) juntamente com o aumento da temperatura, influencia no aumento do pH final e, conseqüentemente, na obtenção de elevados resíduos de óxidos de ferro.

Figura 49 - Curvas de TGA em ar sintético das amostras: (a) BCMH24h0,6g230°C (47%); (b) BCMH9h0,6g230°C (34 %); (c) BCMH48h0,6g190°C (23 %); (d) BCMH9h0,6g190°C (16,2 %); (e) BCMH24h0,6g190°C (12,5 %).

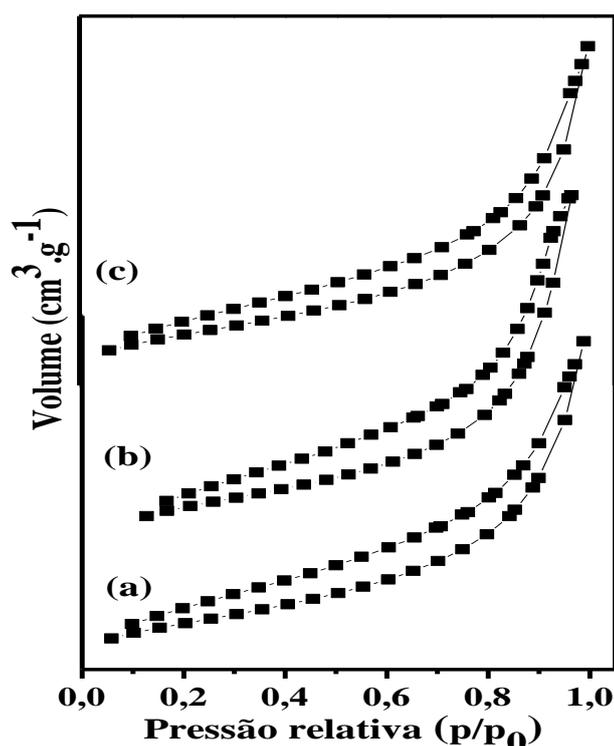


Fonte: Autor.

As propriedades texturais dos compósitos foram determinadas através das isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$ . As Figuras 50 e 51 mostram as isotermas de adsorção-dessorção dos compósitos de BCMH com 1,2 g de nitrato de ferro (III). Observa-se nas curvas uma ampla região na qual a pressão relativa varia pouco, seguida de uma região na qual o volume

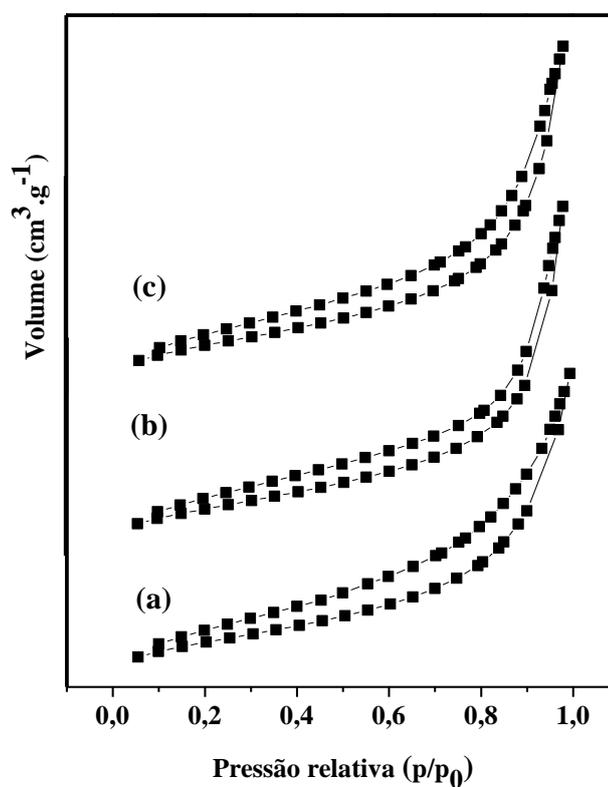
adsorvido aumenta bruscamente, caracterizando-se como isotermas do tipo IV (JIA *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2014). Tais isotermas indicam que os compósitos possuem características mesoporosas, onde seus poros possuem diâmetros variando entre 2 e 50 nm. Nessa categoria de isoterma, observa-se a formação de monocamadas podendo existir a adsorção de outras camadas de acordo com o tamanho dos poros. Observando as histereses (Figuras 50 e 51) percebe-se que o volume adsorvido aumenta suavemente gerando assim uma pequena inclinação, esse fato está relacionado com uma distribuição de tamanho de poros homogênea, que por sua vez, pode ser influenciada pela presença de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  no meio reacional, contribuindo para a formação dos poros (GUO *et al.*, 2015). A Tabela 7 resume as propriedades texturais referentes às amostras com 1,2 g de nitrato de ferro (III).

Figura 50 - Isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  das amostras: (a) BCMH9h1,2g190°C; (b) BCMH24h1,2g190°C; (c) BCMH48h1,2g190°C.



Fonte: Autor.

Figura 51 - Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras: (a) BCMH9h1,2g230°C; (b) BCMH24h1,2g230°C; (c) BCMH48h1,2g230°C.



Fonte: Autor.

Analisando os dados da Tabela 7, verifica-se o aumento da área superficial dos compósitos com aumento da temperatura e do tempo de reação. No entanto, diversos trabalhos tem mostrado que o aumento da temperatura e do tempo de reação no processo HTC tem levado a redução da porosidade dos carbonos hidrotérmicos. Zhu *et al.* (2015) estudou a carbonização hidrotérmica de uma planta nativa (*Salix psammophila*), revelando que o aumento do tempo de residência e da temperatura de reação, produz carbono hidrotérmico com menor porosidade (ZHU *et al.*, 2015). Assim, os resultados encontrados nessa Tese, apontam na direção contrária à encontrada na literatura, cabendo então estudos mais aprofundados para melhor entendimento.

Os valores de volume total e diâmetros dos poros apresentados na Tabela 7 foram obtidos pelo método BJH (Barret, Joyner and Halenda). Os valores do volume de poros cresceram com a elevação da temperatura e do tempo de carbonização, efeito também discordante com a literatura (ZHU *et al.*, 2015). A distribuição de diâmetros dos poros possui a mesma ordem de grandeza, entre 11,5 e 12,9 nm, com valores praticamente uniformes independente das condições reacionais, confirmando assim, a característica mesoporosa das

amostras.

Tabela 7: Propriedades texturais e potencial zeta dos compósitos BCMH preparados com 1,2 g de nitrato de ferro (III).

Propriedades	Área superficial BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Distribuição de diâmetros de poros (nm)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Carga superficial (mV)
BCMh9h1,2g190°C	36,8	11,7	0,11	-31,2
BCMh24h1,2g190°C	41,6	12,6	0,13	-32,4
BCMh48h1,2g190°C	54,4	11,5	0,156	-30,8
BCMh9h1,2g230°C	51,1	11,7	0,15	-33,3
BCMh24h1,2g230°C	70,6	12,9	0,23	-30,3
BCMh48h1,2g230°C	78,2	12,3	0,24	-32,6

Fonte: Autor.

Uma das principais desvantagens dos carbonos hidrotérmicos produzidos a partir de biomassa é a baixa porosidade. Porém, estas amostras BCMH apresentaram áreas superficiais superiores àquelas de outros carbonos hidrotérmicos. Zhu *et al.* (2012) prepararam um adsorvente denominado de ferro (III)-impregnado, a partir da mistura de cloreto de ferro hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), bagaço de cana-de-açúcar e brometo cetil-trimetil amônio, seguido de tratamento térmico em forno mufla a 500 °C por 4 h. Sua área superficial obtida pelo método BET foi de 32,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, com volume de poro de 0,02 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e diâmetro de poro de 12,2 nm. Em contato com solução aquosa contendo cromo (VI), a adsorção máxima obtida foi de 13,3 mg.g<sup>-1</sup> (ZHU *et al.*, 2012). Chen *et al.* (2014) prepararam nanopartículas magnéticas (carbono@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) realizando a carbonização hidrotérmica da glicose, na presença FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O e NH<sub>4</sub>OH, a 180 °C. Estes nanocompósitos apresentaram área superficial BET de 51,6 m<sup>2</sup>/g e foram usadas como adsorvente do corante congo vermelho com alta capacidade de adsorção (CHEN *et al.*, 2014). Diante do exposto, nesta Tese produziu-se materiais com propriedades texturais superiores podendo ser aplicados como adsorvente para metais pesados, corantes e outros poluentes em meios aquosos e/ou catalisadores.

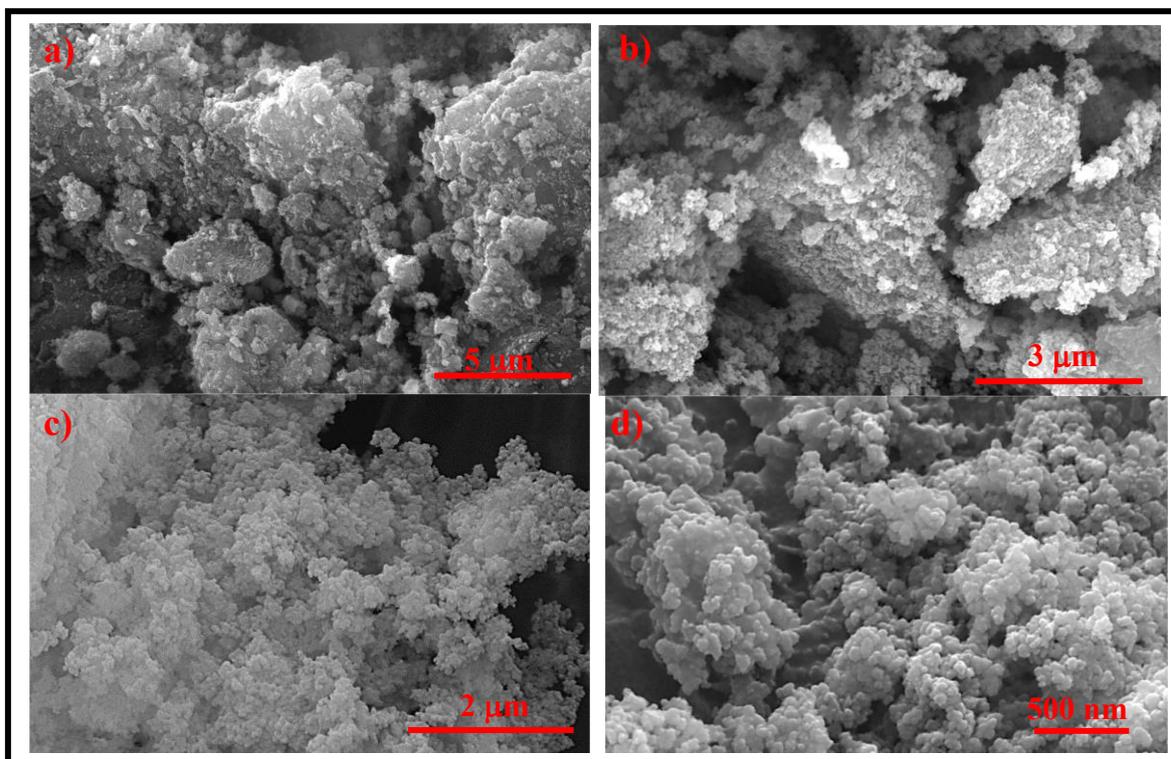
Ainda na Tabela 7 também estão descritos os resultados das medidas de potencial zeta. Todos os compósitos revelaram potenciais negativos no intervalo entre - 30,8 e -33,3

mV, sugerindo que nas condições de medida (pH 5 e concentração de 1mg/ml) a superfície é carregada negativamente. Embora, os resultados de potencial zeta das amostras BCMH com concentrações diferentes de nitrato de ferro não estejam na Tabela 7, estas possuem valores similares aos descritos. O conhecimento das cargas superficiais dos materiais é de fundamental importância para aplicações em adsorção.

#### 4.2.2 Morfologia dos compósitos BCMH

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para avaliar o tamanho e a morfologia das partículas presente nas amostras BCMH. É importante destacar que sob a incidência do feixe de elétrons, mesmo com o recobrimento de 10 nm de ouro, as amostras apresentaram superfícies bastante carregada. A Figura 52(a-d) mostra as imagens MEV das amostras BCMH obtidas com 1,2 g de nitrato de ferro.

Figura 52 - Imagens MEV revelando a morfologia das amostras: (a) BCMH24h1,2g190°C; (b) BCMH48h1,2g190°C; (c) BCMH24h1,2g230°C; (d) BCMH48h1,2g230°C;



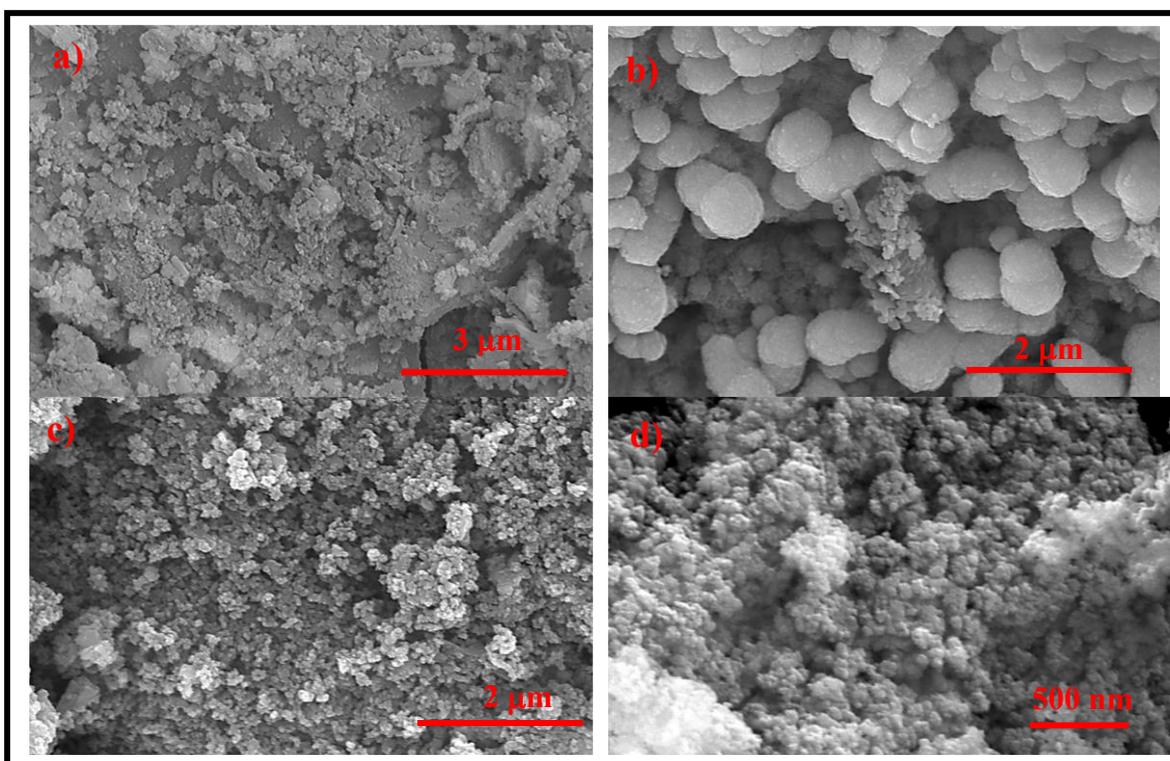
Fonte: Autor.

Em todas as imagens foi possível observar aglomerados irregulares constituídos de nanopartículas. Tais nanopartículas possuem tamanho da ordem de 50 nm. As morfologias

aqui descritas foram similares às observadas por outros autores que prepararam amostras de carbono magnético usando nitrato de ferro (III) e celulose, porém utilizando o método de pirólise. Nestes trabalhos foram usadas elevadas temperaturas (700 – 800 °C) para pirolisar a celulose e, adicionalmente, decompor os íons nitrato em  $\text{NO}_x$  com consequente, auxílio na formação dos poros (GUO *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2015).

A Figura 53 mostra as imagens MEV dos compósitos preparados a partir das massas de nitrato de ferro (III) de 0,6 e 2,4 g. Na Figura 53a, também observa-se a formação de aglomerados irregulares (e formação de placas) de nanopartículas. Isso pode ser resultado da menor quantidade de nitrato de ferro na reação com, consequentemente, redução do grau de carbonização destas amostras, ou seja, material carbonáceo ainda com elevada concentração de O e Fe, conforme indicado nas análises de TGA. Figura 53c-d, mostra a morfologia das partículas das amostras com maior quantidade de nitrato (2,4 g), revelando superfície similar às obtidas com 1,2 g de nitrato de ferro (III), ou seja, aglomerados formados por nanopartículas.

Figura 53 - Imagens MEV revelando a morfologia das amostras: (a) BCMH9h0,6g230°C; (b) BCMH9h0,6g230°C; (c) BCMH24h2,4g230°C; (d) BCMH48h2,4g230°C.



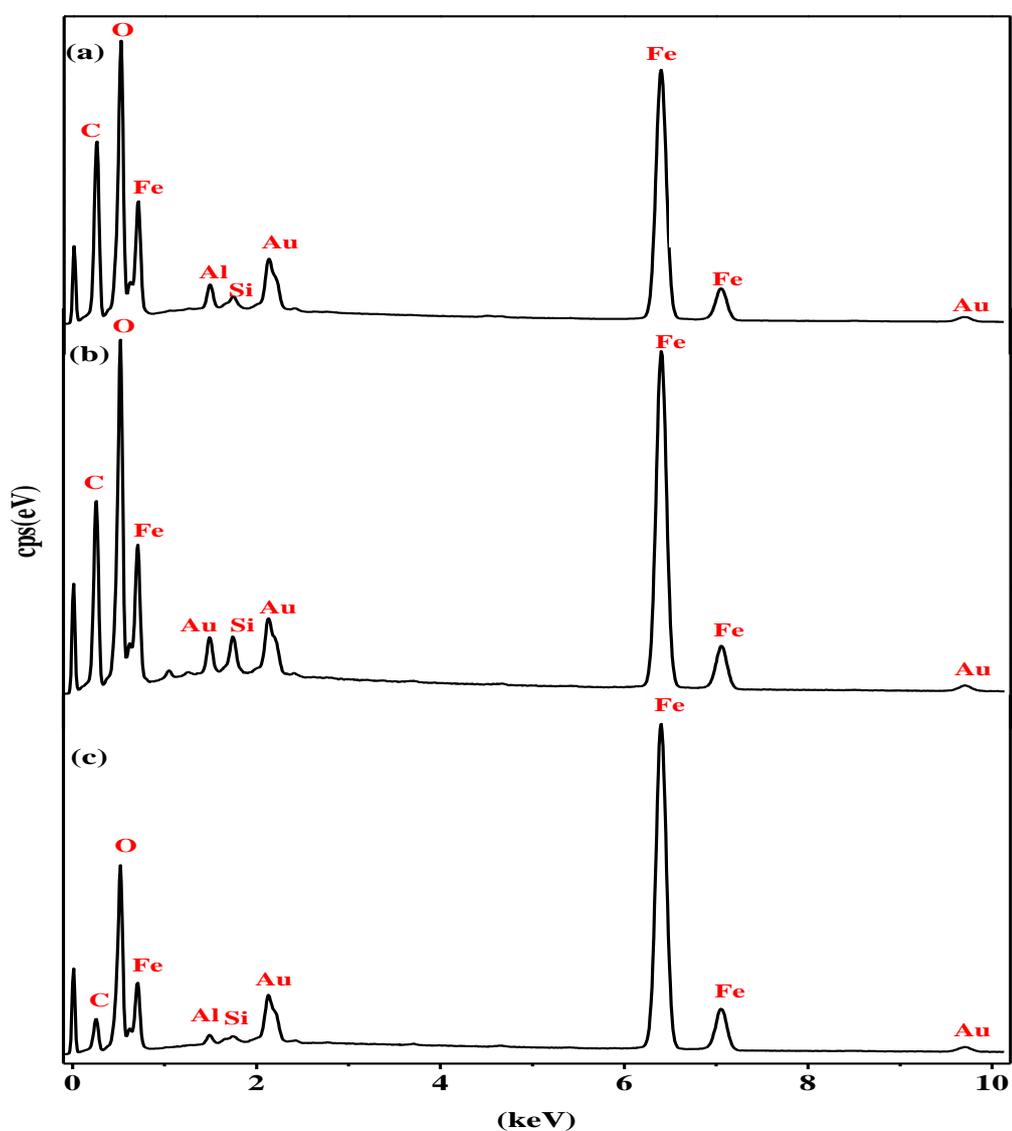
Fonte: Autor.

Em algumas regiões da amostra BCMH24h0,6g230°C, também observa-se

aglomerados com morfologia esférica. Servilla *et al.* (2009) obteve esferas de carbono hidrotérmico a partir da celulose sem a presença de sal metálico, com temperatura e tempo de reação de 230 °C e 4 h, respectivamente (SEVILLA; FUERTES *et al.*, 2009).

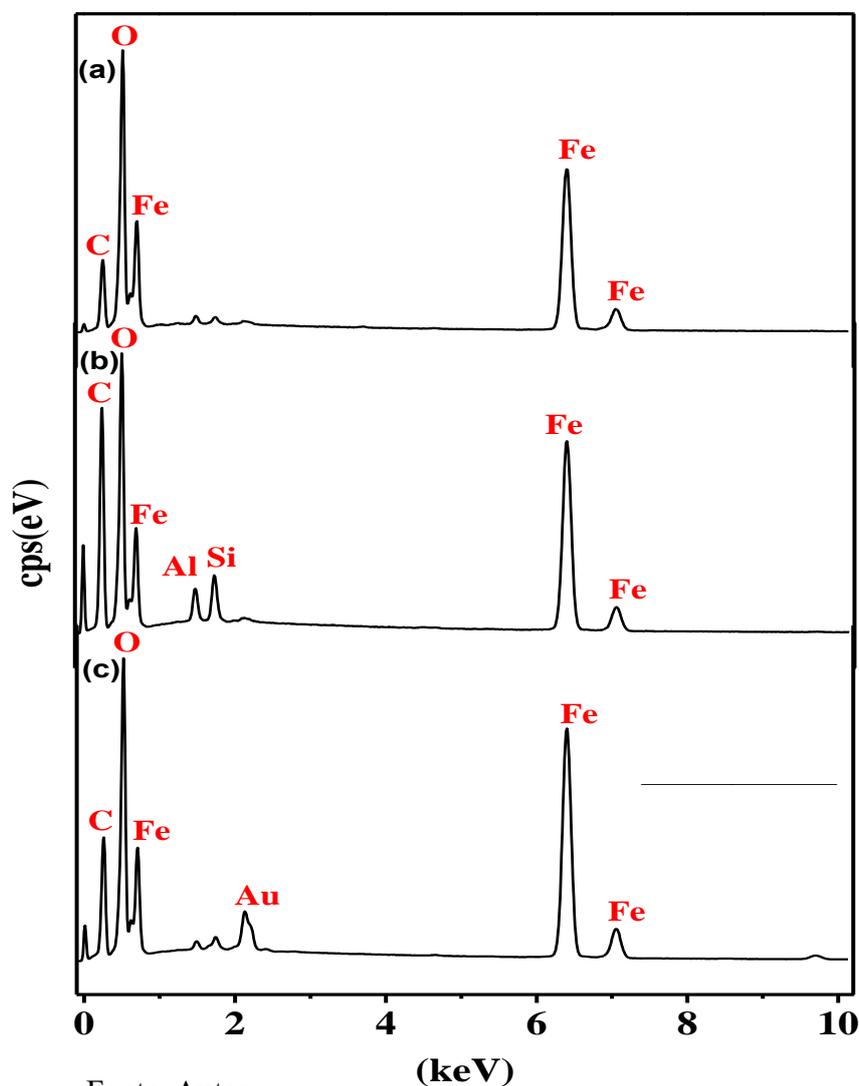
As medidas de EDS foram realizadas em algumas amostras BCMH com o objetivo de avaliar a composição das mesmas. Os espectros EDS mostrados nas Figuras 54 e 55 foram obtidos a partir do mapeamento elementar.

Figura 54 – Espectros EDS obtidos a partir de mapa elementar das amostras: (a) BCMH48h1,2g230°C; (b) BCMH24h1,2g230°C; (c) BCMH9h1,2g230°C.



Fonte: Autor.

Figura 55 - Espectros EDS obtidos a partir de mapa elementar das amostras: (a) BCMH48h2,4g230°C; (b) BCMH24h2,4g230°C; (c) BCMH9h2,4g230°C.



Fonte: Autor.

Os espectros de EDS indicaram a presença dos elementos básicos para a formação do compósito BCMH, que são Fe, O e C. O elemento Si também foi detectado pelo EDS corroborando com os resultados de DRX, que identificaram picos atribuídos a fase  $\text{SiO}_2$  (vide seção 4.2.1).

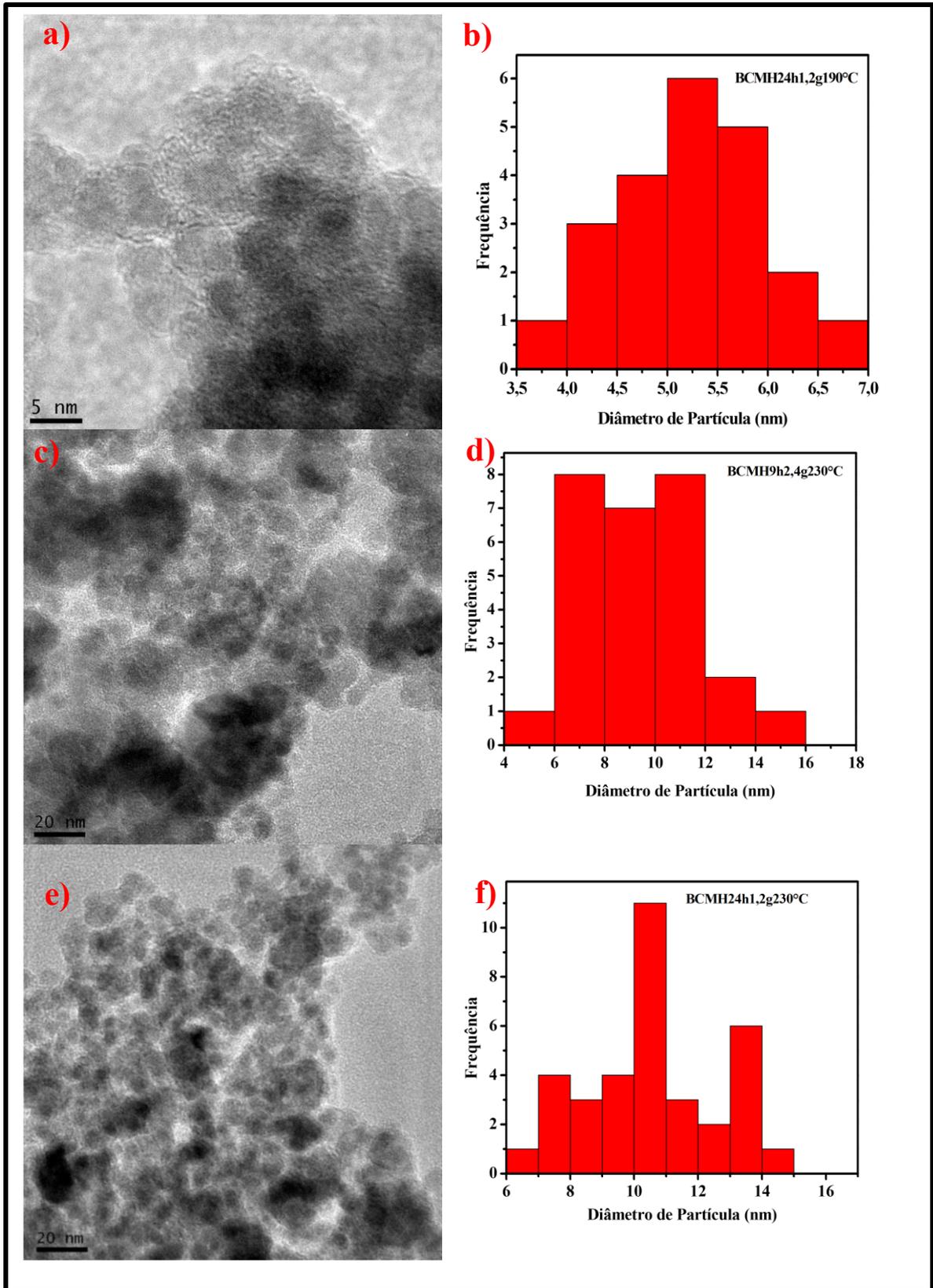
Vale ressaltar que na preparação da amostra para o MEV é colocado fita de carbono para fixar a amostra no *stub* e isso pode gerar discrepâncias nos percentuais do elemento carbono e, conseqüentemente, nos demais teores. Sendo assim, os percentuais dos elementos foram omitidos exigindo que para efeito de comparação mais rigorosa dos referidos resultados com os de TGA são necessários estudos mais aprofundados com a técnica de medida EDS, como a análise da razão entre os elementos observados. Para otimizar a caracterização dos compósitos quanto à localização do óxido de ferro e o seu diâmetro médio,

imagens MET foram obtidas.

A Figura 56 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras BCMH. Para as imagens MET as amostras foram escolhidas priorizando a resposta magnética e a variação de temperatura. A Figura 56a, mostra imagem MET das nanoestruturas presentes na amostra BCMH24h1,2g190°C, revelando uma casca externa, provavelmente, de carbono com um núcleo mais escuro formado, possivelmente, por nanopartículas de hematita ou maguemita, com diâmetro médio de 5 nm como indica o histograma (Figura 56b). A Figura 56c revela que a amostra BCMH24h1,2g230°C possui núcleos escuros com diâmetros médios variando entre 7 e 11 nm (Fig. 56d), com camadas mais claras recobrando, sugerindo que o carbono está encapsulando o óxido de ferro. A imagem de MET da amostra BCMH9h2,4g230°C retrata partículas com as mesmas características das duas primeiras, ou seja, nanopartículas de óxido de ferro com diâmetro médio em torno de 10,5 nm (Figura 56f) encapsuladas em carbono.

No geral, as imagens MET mostram nanopartículas com núcleos de óxido metálicos (óxido de ferro) revestidos com camadas de carbono assemelhando-se a um sistema “*core-shell*” (casca-carço). O diâmetro das partículas obtido por MET difere daquele obtido pelo refinamento. O refinamento a partir dos DRX revelaram diâmetros médios dos cristalitos entre 23 e 79 nm para os compósitos BCMH24h1,2g230°C e entre 36,5 e 56,5 nm para os compósitos BCMH9h2,4g230°C. Não houve êxito no refinamento do compósito BCMH24h1,2g190°C. Esses resultados discrepantes entre os diâmetros médios dos cristalitos obtidos por refinamento Rietveld e microscopia eletrônica de transmissão (MET) pode estar relacionado ao fato do background dos difratogramas estar muito alto e influenciando na largura dos picos. Além disso, observa-se uma fase amorfa que se sobrepõe a alguns picos importantes dificultando a melhoria do refinamento. Os resultados das medidas de diâmetros obtidos por MET são mais precisos por se tratar de uma medida direta. Tais diâmetros médios indicam o material como superparamagnético, podendo esta propriedade propiciar inúmeras aplicações tecnológicas para estes compósitos. Porém as medidas magnéticas são necessárias para confirmar ou não essa característica.

Figura 56 - Imagens MET e histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de óxido de ferro: (a-b) BCMH24h1,2g190°C; (c-d) BCMH24h1,2g230°C; (e-f) BCMH9h2,4g230°C.

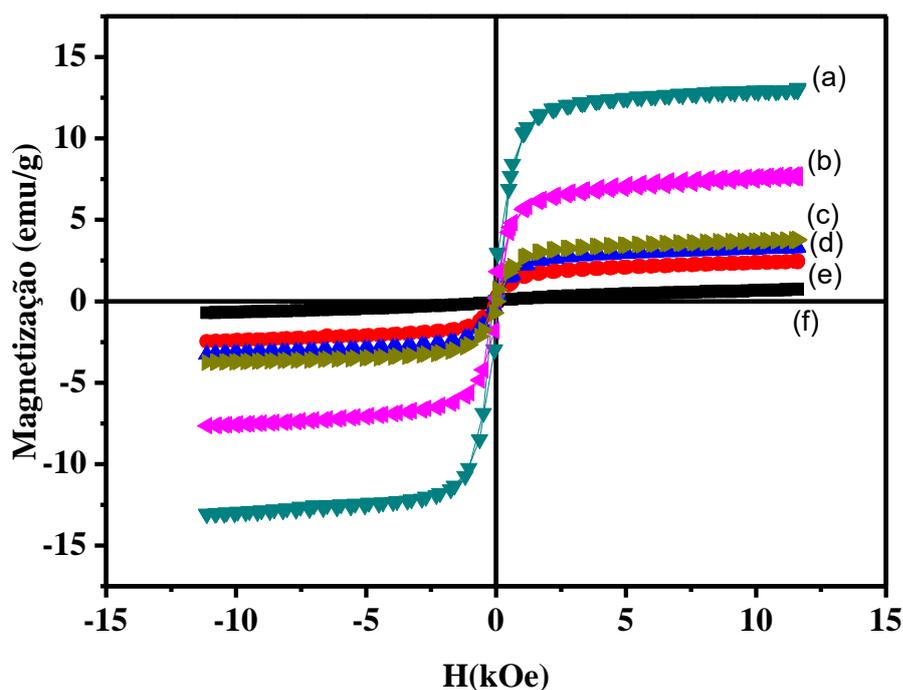


Fonte: Autor.

### 4.2.3 Medidas magnéticas dos compósitos BCMH

Na presença de um ímã, boa parte das amostras BCMH possui resposta magnética, sendo atraídas. As propriedades magnéticas foram estudadas por magnetometria de amostra vibrante (VSM). As Figuras 57, 58 e 59 mostram as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado. Tais medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Os laços estreitos simétricos sugerem boa resposta magnética na presença de um campo externo e na retirada desse campo.

Figura 57 - Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura ambiente (300 K) das amostras: (a) BCMH9h2,4g230°C; (b) BCMH24h2,4g230°C; (c) BCMH48h2,4g230°C; (d) BCMH48h2,4g190°C; (e) BCMH24h2,4g190°C; (f) BCMH9h2,4g190°C.

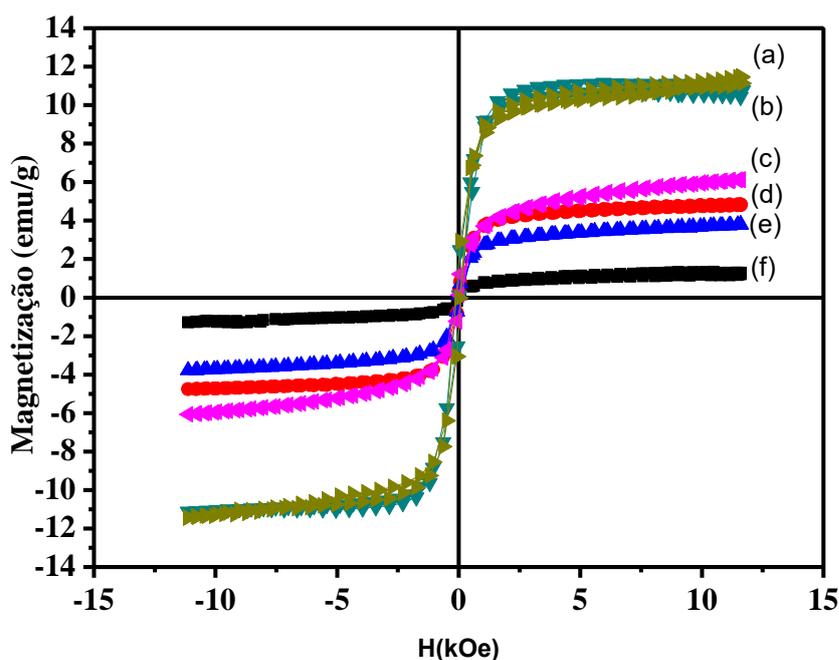


Fonte: Autor.

Na Figura 57 pode-se observar que a magnetização satura nas amostras BCMH com 2,4 g de nitrato de ferro (III). Porém, a magnetização de saturação ( $M_s$ ) cujo o valor varia entre 2,5 e 13 emu/g, está abaixo da obtida com a maguemita pura ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), com intervalo entre 50 e 76 emu/g (JIA *et al.*, 2011; NADEEM *et al.*, 2012; NAZARI *et al.*, 2014). Essa redução pode ser devido à presença de componentes paramagnéticos na

constituição dos compósitos, tais como, a hematita e o carbono, onde esse último promove efeito de blindagem (CHEN *et al.*, 2014). As amostras preparadas com maior temperatura apresentam maiores valores para magnetizações. Tal fato poderia estar relacionado com a maior quantidade da fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que é uma substância ferrimagnética, onde o alinhamento dos momentos magnéticos antiparalelos fornece o momento magnético resultante diferente de zero, responsável pela resposta magnética (CULLITY; GRAHAM, 1972). Esta maior presença de maguemita indicada a partir das curvas de histereses, está de acordo com o maior percentual dessa fase obtida a partir do refinamento Rietveld (Tabela 6).

Figura 58 - Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura ambiente (300 K) das amostras: (a) BCMH48h1,2g230°C; (b) BCMH9h1,2g230°C; (c) BCMH24h1,2g230°C; (d) BCMH24h1,2g190°C; (e) BCMH48h1,2g190°C; (f) BCMH9h1,2g190°C.



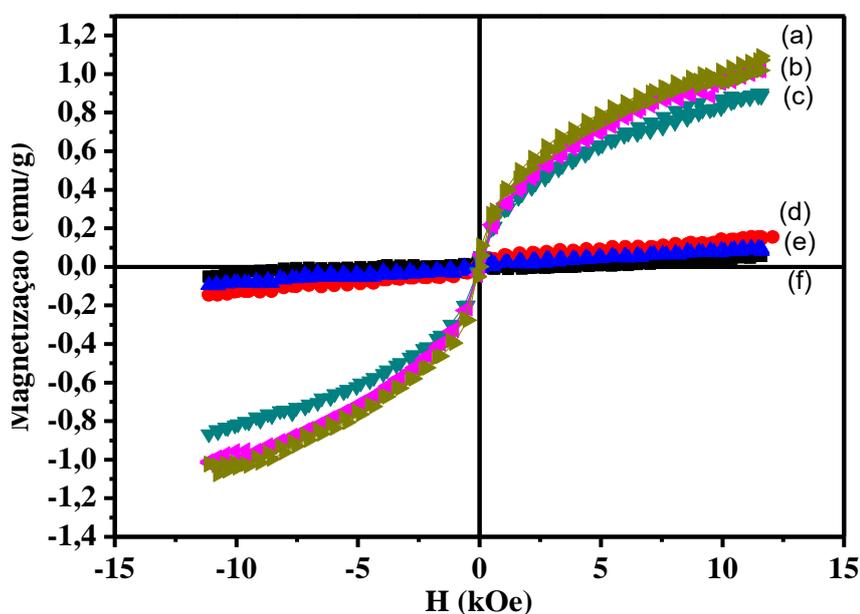
Fonte: Autor.

As amostras BCMH preparadas com 2,4 g de nitrato e temperatura de 190 °C apresentaram menores magnetizações. Este comportamento sugere menor quantidade da fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nos compósitos e, conseqüentemente, maiores quantidades de hematita. Os resultados mostrados na Tabela 6 e maior teor de carbono como indicado nas curvas TGA da Figura 47 corroboram com a observação supramencionada. A amostra BCMH9h2,4g190°C possui comportamento magnético típico de material paramagnético onde a curva  $M \times H$  é

representada por uma reta. Tal comportamento também sugere a formação apenas da hematita, conforme indicado na Tabela 6.

As amostras BCMH com 1,2 g de nitrato apresentaram curvas de magnetização similares às obtidas com 2,4 g de nitrato de ferro (Figura 58), ou seja, a magnetização (M) cresce com o aumento da temperatura de preparação das amostras. A elevação da temperatura pode provocar uma realocação dos cátions nos sítios, devido ao fornecimento de energia, interferindo nas propriedades magnéticas das amostras. A maguemita possui estrutura cúbica tipo espinélio similar à magnetita. Porém, a diferença está em que apenas o cátion  $\text{Fe}^{3+}$  encontra-se na estrutura na maguemita. Nesse caso, as propriedades magnéticas surgem devido ao aparecimento das vacâncias (defeitos pontuais). Tais defeitos podem ser criados pelo movimento dos átomos ou íons, quando há um aquecimento durante o processamento do material (ASKELAND; WRIGHT, 2015).

Figura 59 - Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura ambiente (300 K) das amostras: (a) BCMH48h0,6g230°C; (b) BCMH24h0,6g230°C; (c) BCMH9h0,6g230°C; (d) BCMH24h0,6g190°C; (e) BCMH48h0,6g190°C; (f) BCMH9h0,6g190°C.



Fonte: Autor.

As curvas de magnetização das amostras BCMH com 0,6 g de nitrato de ferro (III) (Figura 59) revelaram a necessidade de campos externos (H) mais elevados para superar

a forte presença das fases paramagnéticas e apresentar melhor magnetização. As curvas das amostras preparadas a 190 °C não tem característica de um material ferrimagnético, evidenciando ausência ou pequena quantidade de maguemita. Tal fato corrobora com a ausência de atração dessas amostras na presença de um ímã. Por sua vez, as amostras preparadas a 230 °C apresentaram uma tímida resposta magnética, reforçando a influência que a temperatura possui na transformação da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em virtude da baixa magnetização ou do caráter paramagnético dessas amostras, assim como, de outras amostras com baixa resposta magnética, suas características não foram inseridas na Tabela 8 que trata das propriedades magnéticas.

Tabela 8: Valores obtidos para a coercividade ( $H_C$ ), remanência ( $M_r$ ) e magnetização ( $M$ ) das amostras BCMH com 1,2 e 2,4 g de nitrato de ferro (III).

Amostras	$H_C$ (kOe)	$M_r$ (emu/g)	$M$ (emu/g)
BCM48h2,4g230°C	0,09	0,40	3,7
BCM24h2,4g230°C	0,10	1,1	7,7
BCM9h2,4g230°C	0,98	1,72	13
BCM48h2,4g190°C	0,06	0,2	3,3
BCM24h2,4g190°C	0,07	0,15	2,5
BCM48h1,2g230°C	0,10	1,75	11,5
BCM24h1,2g230°C	0,10	0,75	6
BCM9h1,2g230°C	0,10	1,45	11
BCM48h1,2g190°C	0,08	0,38	3,8
BCM24h1,2g190°C	0,065	0,38	4,8

Fonte: Autor.

Embora os resultados de microscopia eletrônica de transmissão tenham revelado nanopartículas com diâmetro entre 5 e 11 nm, as histereses das amostras BCMH revelaram pequenas coercividades variando entre 0,06 e 0,98 kOe (Tabela 8). Apesar de serem valores reduzidos, são suficientes para determinar que as nanopartículas de óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) não possuem caráter predominantemente superparamagnético, pois para tal deveriam possuir

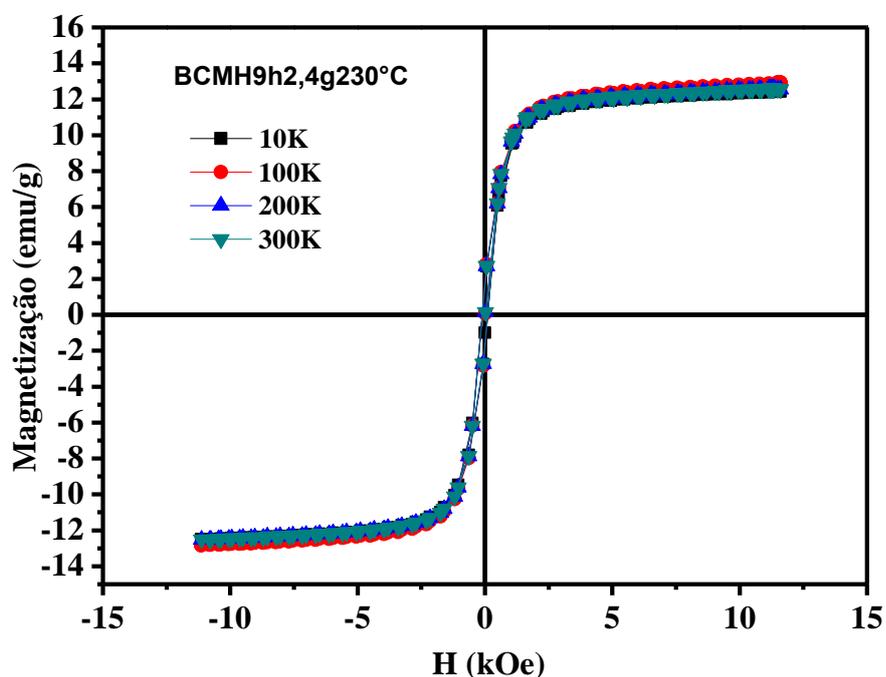
coercividade praticamente nula ( $H_C \sim 0$ ). Esse fato pode ser explicado por uma distribuição não homogênea de tamanhos, onde partículas maiores acima do diâmetro crítico superparamagnético compromete essa propriedade. No entanto, isso não invalida o uso deste material em aplicações como catálise, remediação ambiental, gravação magnética, etc. (OLIVEIRA *et al.*, 2013; JIA *et al.*, 2011).

A remanência ( $M_r$ ) é o valor da magnetização remanescente quando o campo externo ( $H$ ) retorna da magnetização de saturação para  $H = 0$  (GUIMARÃES, 2009). A remanência também é chamada de magnetização residual e no caso das amostras BCMH apresentam valores variando de 0,38 a 1,75 emu/g, que juntamente com os baixos valores de coercividade, caracteriza esse material como magneticamente mole ou macio. Isto significa que o material rapidamente se magnetiza na presença de um campo magnético externo e desmagnetiza na ausência desse campo.

Medidas de magnetização em função do campo magnético ( $H$ ) foram realizadas em baixa temperatura para algumas amostras, com o propósito de observar o comportamento magnético nestas condições. A amostra BCMH9h2,4g230°C, que apresentou maior magnetização, foi resfriada em campo  $H = 0$  (sem campo magnético externo) até a temperatura de 10 K e realizada a medida  $M \times H$  (Figura 60). Em seguida, a mesma foi aquecida com campo zero até as temperaturas de 100, 200 e 300 K e realizadas a medida de  $M \times H$  em cada temperatura.

Na Figura 60, nenhuma alteração foi observada nas histereses formadas a partir das medidas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra BCMH9h2,4g230°C, pois as curvas apresentam-se completamente sobrepostas. Tais histereses estreitas indicam que esse material é de rápida magnetização (material mole), boa magnetização ( $M$ ), boa remanência ( $M_r$ ) e baixa coercividade ( $H_c$ ). Estes resultados apontam que as propriedades magnéticas do material são estáveis e propícias para uso como adsorvente em ambientes aquáticos em diferentes temperaturas. Além disso, a temperatura de Curie para a maguemita (intervalo entre 470 e 700 °C), temperatura esta que indica quando um material ferrimagnético perde suas propriedades magnéticas (spins desordenados), confirma a ampla margem de temperaturas que um composto com este óxido ferro em sua composição pode ser usado (CULLITY; GRAHAM, 1972).

Figura 60 - Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em diferentes temperaturas (10 K, 100 K, 200 K e 300 K) para a amostra BCMH9h2,4g230°C.



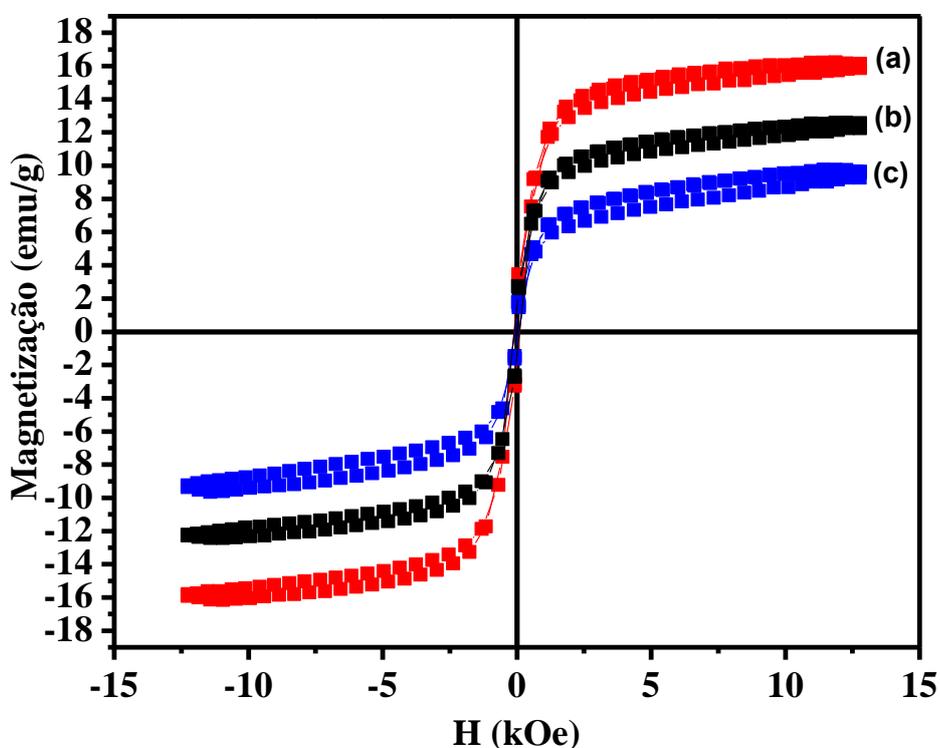
Fonte: Autor.

Tanto as medidas de DRX quanto das propriedades magnéticas têm apontado para uma mistura de fase de óxidos de ferro (III) na composição dos compósitos. É possível observar acoplamentos magnéticos entre fases diferentes dos metais de transição que possuem orbitais do subnível “d” incompletos. Os acoplamentos magnéticos através de interface núcleo-camada podem alterar drasticamente as propriedades magnéticas das nanopartículas tais como magnetização ( $M$ ), coercividade ( $H_C$ ), remanência ( $M_r$ ), dentre outras. Entre os óxidos de ferro pode haver forte acoplamento devido às suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas. Por exemplo, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) apresenta comportamento antiferromagnético (AF) abaixo de 260 K (transição de Morin) (DAR; SHIVASHANKAR, 2014) e pode se acoplar através de interações de troca a outra fase ferrimagnética como a maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Para verificar essa possibilidade foi realizada medidas de magnetização em baixa temperatura com algumas amostras resfriadas com campo de 5 kOe (0,5 T) (Figura 61).

No entanto, como para amostra resfriada em  $H = 0$  (Figura 60), não se observa mudanças significativas nas curvas de histereses da Figura 61, a não ser por uma ligeira melhora na magnetização em virtude dos momentos magnéticos estarem orientados desde o

início, devido ao resfriamento ser realizado com campo de 5 kOe e, desta forma, ocasionando um magnetismo residual. Um sinal claro do acoplamento entre fases seria um aumento da coercividade (alargamento da histerese) devido às interações de troca entre os átomos de ferro (III), onde a resistência à inversão da magnetização do material antiferromagnético (hematita) segure os momentos magnéticos do material magneticamente macio (maguemita). Porém, isso não ocorreu levando a conclusão que as fases não estão acopladas.

Figura 61 - Medidas de magnetização em função do campo magnético realizada em baixa temperatura (10 K) onde as amostras foram resfriadas com campo de 5 kOe. (a) BCMH9h2,4g230°C; (b) BCMH48h1,2g230°C; (c) BCMH24h2,4g230°C.

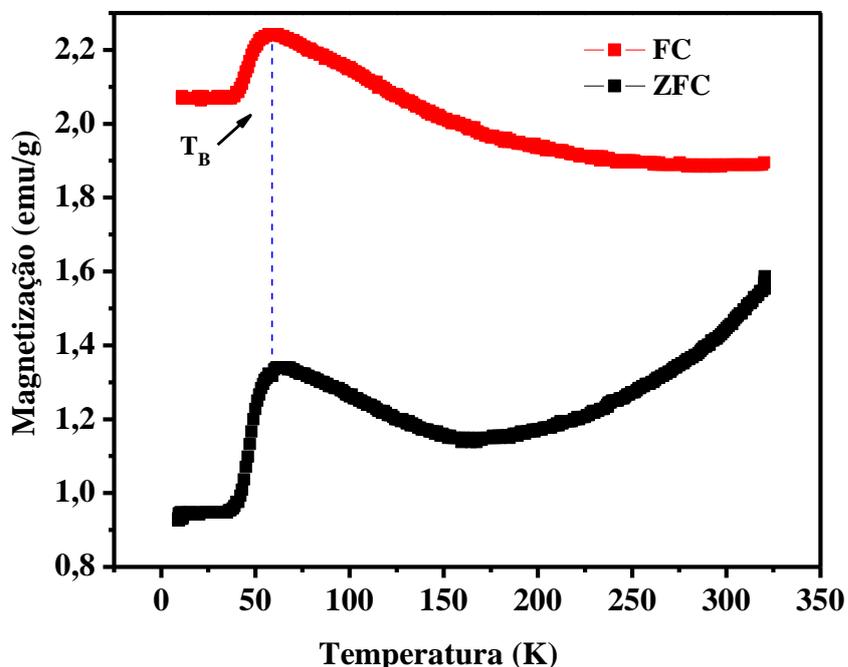


Fonte: Autor.

As Figuras 62, 63 e 64 mostram as medidas de Zero-Field-Cooling (ZFC) e Field-Cooling (FC) que tratam a variação da magnetização em função da temperatura das mesmas amostras cujos resultados estão dispostos na Figura 61. Na medida de ZFC, as amostras foram resfriadas a campo zero até a temperatura de 10 K, em seguida foram aquecidas, executando a medida sob a influência de um campo magnético externo de 100 Oe até a temperatura ambiente. Para medida de FC as amostras foram resfriadas com campo de 100 Oe até a temperatura de 10 K, em seguida foram aquecidas executando a medida sob a influência deste

mesmo campo até a temperatura ambiente.

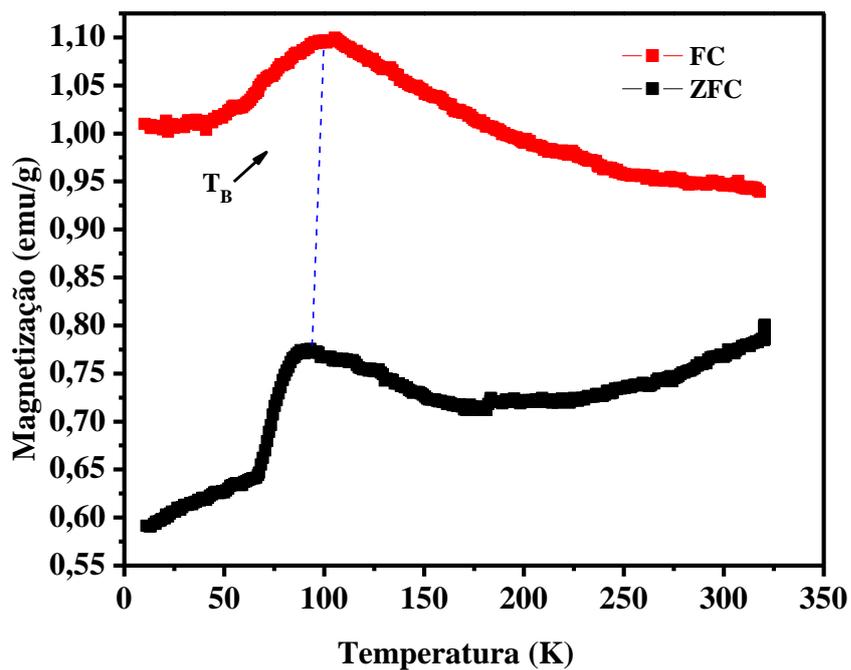
Figura 62 - Curvas de ZFC e FC da amostra BCMH9h2,4g230°C medidas com  $H = 100$  Oe.



Fonte: Autor.

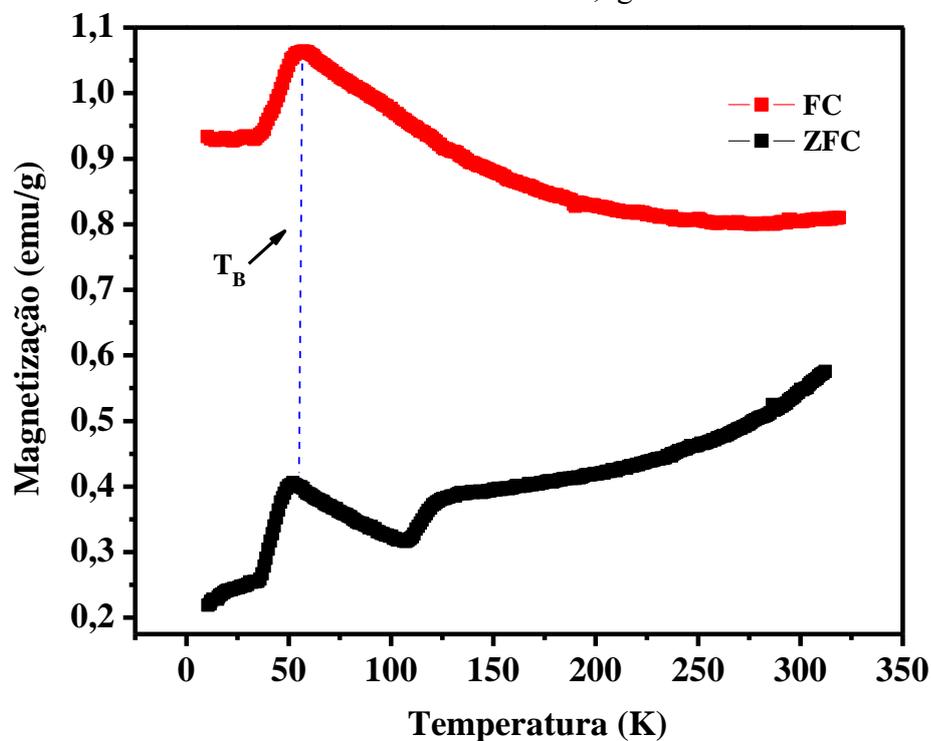
As curvas ZFC e FC mostram alterações da magnetização em função da variação de temperatura. Nestas medidas podem ser obtidas informações importantes das amostras, tais como, características das nanopartículas, mudança de fase, transição magnética, entre outras. A Figura 62 mostra as curvas ZFC e FC da amostra BCMH9h2,4g230°C. Observa-se uma alteração acentuada da curva como ponto máximo em aproximadamente 59 K. Essa temperatura é definida como a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), onde valores abaixo indicam que os momentos magnéticos das partículas estão fixos (bloqueados) numa direção. Abaixo da temperatura de bloqueio, as partículas comportam-se como partículas com um único domínio magnético (monodomínio) e acima dela o sistema apresenta comportamento superparamagnético (SPM) (CULLITY; GRAHAM, 1972). Para a maguemita, a literatura mostra que essa temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) varia entre 50 K e 130 K. Tal variação é devida à distribuição de diferentes tamanhos de partículas (NADEEM *et al.*, 2012; LEE *et al.*, 2004).

Figura 63 - Curvas de ZFC e FC da amostra BCMH24h2,4g230°C medidas com  $H = 100$  Oe.



Fonte: Autor.

Figura 64 - Curvas de ZFC e FC da amostra BCMH48h1,2g230°C medidas com  $H = 100$  Oe.



Fonte: Autor.

Nas Figuras 63 e 64 estão dispostas as curvas ZFC/FC das amostras

BCMh24h2,4g230°C e BCMh48h1,2g230°C, respectivamente. Elas são similares as encontradas para a amostra BCMh9h2,4g230°C, com temperatura de bloqueio em torno de 100 K e 55 K. A amostra BCMh48h1,2g230°C apresenta temperatura de bloqueio muito próxima da amostra BCMh9h2,4g230°C. No entanto, a amostra BCMh24h2,4g230°C possui  $T_B$  muito superior as demais. Esse fato pode estar relacionado com o tamanho de partícula destas amostras, o valor da temperatura de bloqueio da maguemita é proporcional ao diâmetro da partícula (MERCANTE *et al.*, 2012), ou seja, partículas com tamanhos maiores tendem a deslocar a temperatura de bloqueio para valores maiores, conforme Equação 10.

$$T_B = \frac{\pi K d^3}{150 k_B} \quad (10)$$

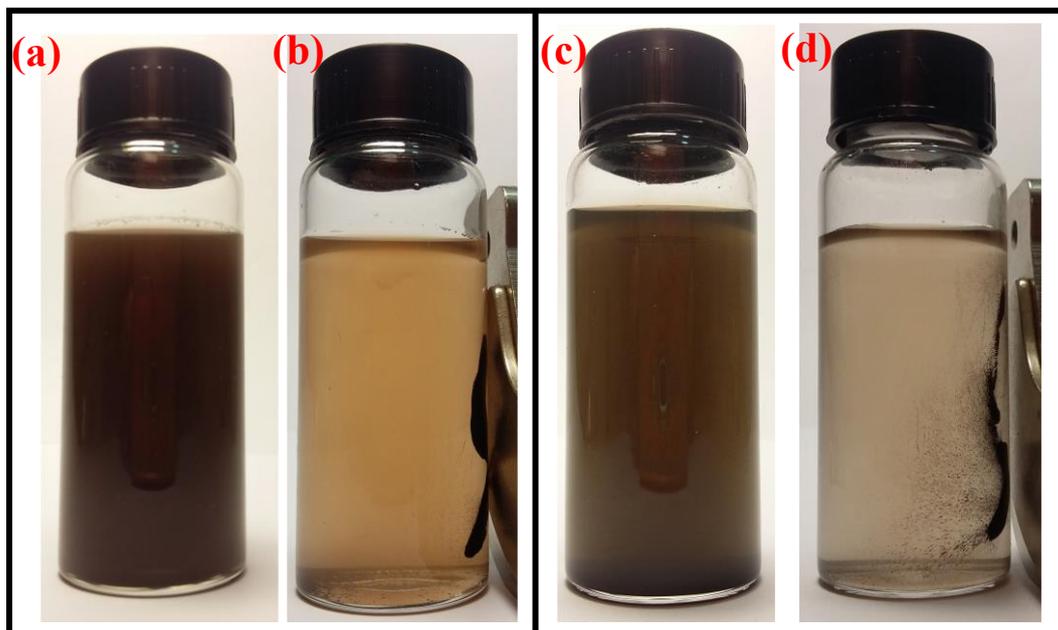
Onde  $K$  é a constante de anisotropia,  $k_B$  a constante de Boltzmann e “ $d$ ” é o diâmetro da partícula.

Usando a equação 10, pode-se estimar os valores dos diâmetros das partículas dessas amostras. Substituindo na equação acima, os valores de  $K = 1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  e  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  (MERCANTE *et al.*, 2012) e as temperaturas de bloqueio das amostras (Figuras 62, 63 e 64) encontramos os diâmetros 7,4 nm (BCMh9h2,4g230°C), 8,7 nm (BCMh24h2,4g230°C) e 7,1 nm (BCMh48h1,2g230°C). Estes tamanhos de partículas estão de acordo com a média de tamanhos observados pelas imagens TEM. Vale ressaltar, que nanopartículas de maguemita com diâmetro abaixo de 10 nm comportam-se como superparamagnéticas (NAZARI *et al.*, 2014; NADEEM *et al.*, 2012). No entanto, a coercividade ( $H_C$ ) apresentada e as mudanças na temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) sugerem distribuição de tamanhos não homogêneas, levando assim o sistema a possuir uma quantidade das partículas dentro do regime superparamagnético e outra parte não.

Observando as curvas de magnetização (Figuras 57, 58 e 59) verifica-se que a grande maioria das amostras BCMh apresenta resposta magnética. Tal fato é algo novo na literatura dos compósitos magnéticos preparados por uma única etapa a partir do método HTC, pois o que encontramos nos trabalhos até o momento foi a carbonização hidrotérmica como uma das etapas para a formação da fase magnética.

A Figura 65 estão dispostas fotografias das amostras BCMh9h2,4g230°C e BCMh48h1,2g230°C dispersas em água e, posteriormente, sendo atraído por um ímã num processo de separação magnética. O processo de separação magnética tem boa performance, recuperando a maior parte do material magnético instantaneamente e separando os compósitos da água num intervalo de tempo de 40 minutos.

Figura 65 - (a e c) Amostras BCMH9h2,4g230°C e BCMH48h1,2g230°C dispersas em água; (b e d) Separação magnética das amostras BCMH9h2,4g230°C e BCMH48h1,2g230°C ao aproximar um ímã.



Fonte: Autor.

As amostras BCMH preparadas a partir de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes concentrações de nitrato de ferro (III) a partir do método de carbonização hidrotérmica (HTC), são constituídas em sua maioria de uma mistura de fase de óxidos de ferro III ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com carbono hidrotérmico recobrimo-as. As propriedades tais como, porosidade, hidroflicidade e resposta magnética, candidatam estes compósitos magnéticos como novos adsorventes de poluentes de águas residuais e catalisadores para diferentes processos catalíticos.

### 4.3 Preparação de carbono hidrotérmico (CH) a partir da mistura de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar

Como um dos maiores produtores mundiais de etanol a partir da cana-de-açúcar, a indústria sucroenergética do Brasil enfrenta grande problema ambiental devido à geração de milhões de litros de vinhaça (aproximadamente 13 L de vinhaça para cada litro de etanol) e toneladas de bagaço de cana (aproximadamente 280 kg de bagaço de cana para cada tonelada de cana) (KARP *et al.*, 2013). A vinhaça é um efluente líquido rico em matéria orgânica (carbono orgânico 42 - 85 g.L<sup>-1</sup> g) e contém grandes quantidades de cátions e ânions, tais como nitrato (0,1-1,2 g.L<sup>-1</sup>), sulfato (1,1- 4,2 g.L<sup>-1</sup>) e potássio (2,3 - 5,1 g.L<sup>-1</sup>), dentre outros (MORAES *et al.*, 2015).

Atualmente, a vinhaça é empregada em uma prática chamada fertiirrigação (vinhaça aplicada aos solos). Tal prática pode causar, ao longo do tempo, problemas de contaminação em águas subterrâneas e superficiais, caso seja amplamente aplicada no mesmo local, em virtude da rápida disponibilidade de nutrientes (MARONEZE *et al.*, 2014). Contudo, mesmo com a fertiirrigação, o volume armazenado de vinhaça é enorme, e os tratamentos biológicos e químicos são economicamente inviáveis. Em alguns casos, a vinhaça pode ser concentrada na indústria por um processo de evaporação para reutilizar a água e reduzir volume facilitando sua aplicação como fertilizante.

O bagaço de cana gerado após o processo de moagem é essencialmente constituído de celulose (26,6-54,3%), hemicelulose (14,3-24,4%) e lignina (22,7-29,7%) (LOH *et al.*, 2013). Este resíduo é usado para cogeração de energia através da queima em caldeiras, sendo que essa energia é consumida pela própria indústria e, em alguns casos, vendida para as empresas concessionárias de distribuição de energia. No entanto, ainda existe quantidade substancial de bagaço de cana armazenado nas usinas. Assim, os resíduos da indústria sugroenergética (bagaço de cana e da vinhaça) poderiam ser submetidos a tratamentos mais favoráveis ao ambiente, em comparação aos tratamentos tradicionais, além de economicamente viável, promovendo usos mais nobres.

O processo de carbonização hidrotérmica (HTC) tem sido estudado como uma alternativa ambientalmente sustentável e para a conversão de diferentes tipos de biomassa e outros resíduos (secos ou úmidos) para um produto sólido que é rico em carbono – carbono hidrotérmico (LIBRA *et al.*, 2011; TITIRICI *et al.*, 2012). Como dito anteriormente (vide seção 1.3.1) dependendo das características físico-químicas do carbono hidrotérmico, a sua aplicação tem sido diversificada, por exemplo, para gerar energia (combustível), para remover

contaminantes orgânicos e inorgânicos e para usar como condicionador de solo (ROMAN *et al.*, 2012; XUE *et al.*, 2012; BARGMANN *et al.*, 2014; CERNANSKY *et al.*, 2015).

Vários estudos sobre HTC utilizando diferentes tipos de biomassas têm sido conduzidos para compreender as propriedades físico-químicas e os mecanismos envolvidos nos processos de conversão (TITIRICI *et al.*, 2012; SABIO *et al.*, 2016). Há um consenso em todos os estudos sobre HTC, apontando o grande potencial que o método possui para agregar valor a biomassa ou resíduos de biomassa. Contudo, poucos estudos têm abordado na preparação de carbono hidrotérmico a partir da biomassa da indústria da cana (CHEN *et al.*, 2012; HOEKMAN *et al.*, 2013). Chen *et al.* (2012) utilizaram o bagaço de cana, com 39 % (% em peso) de C (homogeneizado em água e ácido sulfúrico diluído) num processo hidrotérmico associado com o aquecimento por microondas. Estes autores observaram mudanças significativas no valor calorífico do carbono hidrotérmico produzido (aumento de 20%), agregando valor ao resíduo de bagaço de cana para aplicações como combustível (CHEN *et al.*, 2012). Hoekman *et al.* (2013) usaram três matérias-primas lenhosas e herbáceas, incluindo o bagaço de cana, numa reação HTC e concluiu que os carbonos hidrotérmicos sólidos produzidos por HTC têm um maior conteúdo de energia, que é de 20-40% maior do que obtido com as matérias-primas brutas (HOEKMAN *et al.*, 2013). Em ambos os estudos, a temperatura é uma variável importante para carbonização da matéria-prima lignocelulósica.

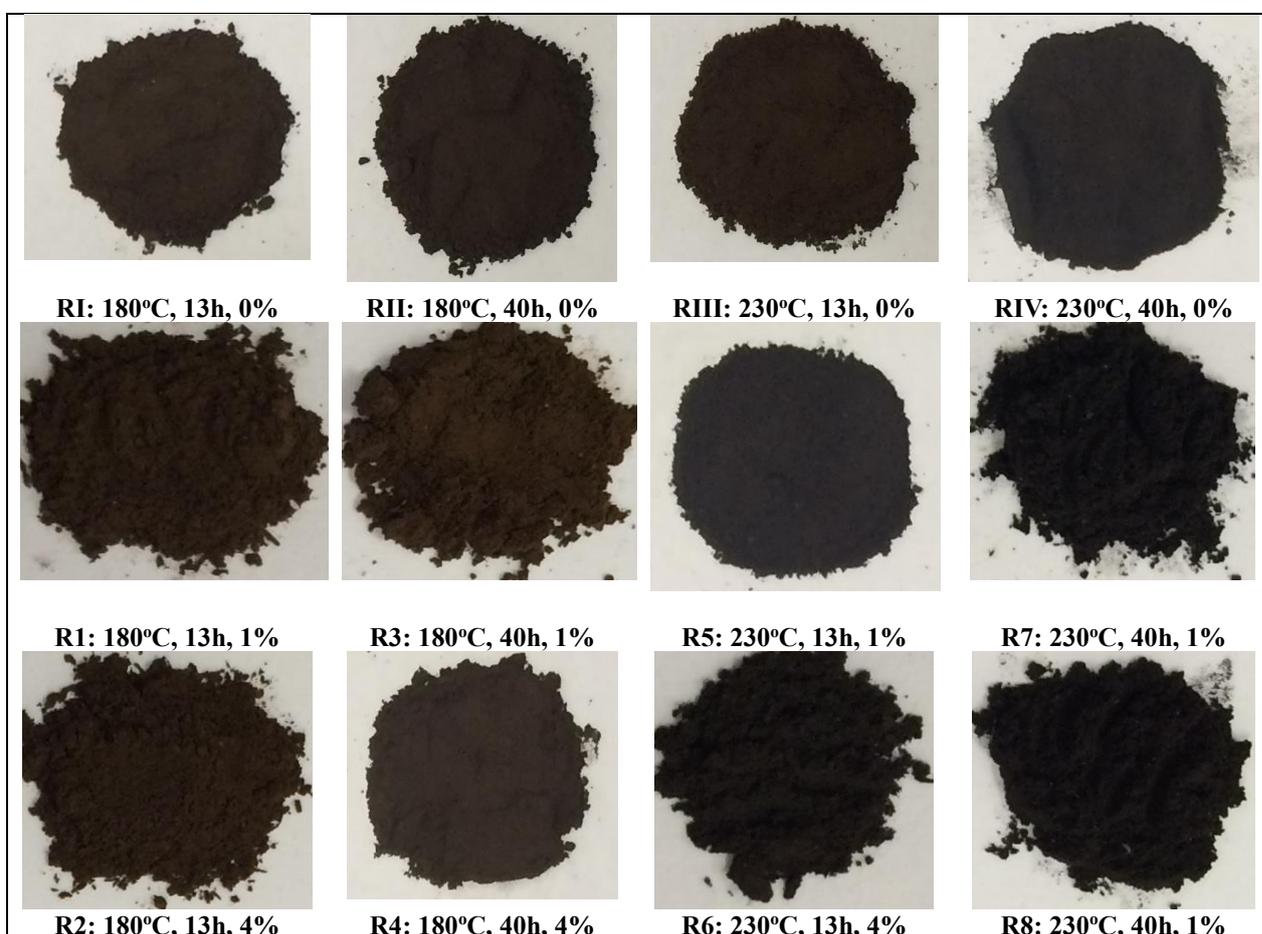
A motivação deste estudo foi empregar uma mistura dos resíduos bagaço de cana e vinhaça (contendo altas concentrações de matéria orgânica e macronutrientes tais como, N, Ca, K, entre outros), juntamente com o ácido fosfórico, visando avaliar o ácido como catalisador no processo HTC e imobilizar fósforo e os demais nutrientes presentes na vinhaça no material carbonáceo final.

Além disso, a novidade desta investigação foi o uso de vinhaça, que permite a substituição da água pura no processo HTC. Portanto, propôs-se um tratamento ambientalmente adequado para ambos os resíduos, agregando valor aos produtos finais com uma possível aplicação futura aos solos para melhorar a fertilidade.

### 4.3.1 Características físico-químicas dos carbonos hidrotérmicos (CH)

Os carbonos hidrotérmicos (CH) obtidos apresentaram cores diferentes, dependendo das temperaturas do tratamento hidrotérmico. Material carbonáceo de cor marrom foi obtido a 180 °C e de cor preta quando o tratamento hidrotérmico foi realizado a 230 °C (Figura 66). Em todas as reações, quando o reator foi aberto, um odor característico de café queimado com açúcar caramelizado foi sentido. Outros autores também descreveram esse odor característico na carbonização hidrotérmica de biomassa e também observaram diferentes cores para o carbono hidrotérmico em função da temperatura (HE *et al.*, 2013).

Figura 66 - Fotografias digitais mostrando as cores dos carbonos hidrotérmicos.

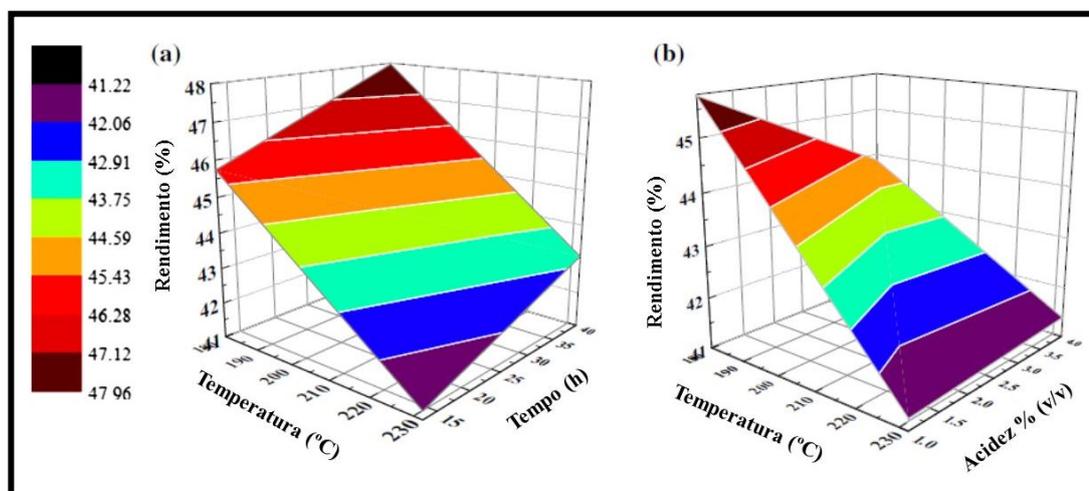


Fonte: Autor.

A Figura 67 apresenta os rendimentos dos carbonos hidrotérmicos obtidos no processo HTC a partir da mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça na presença de ácido fosfórico. Os rendimentos aumentaram ligeiramente com o aumento percentual de ácido fosfórico variando entre 40 e 48 %. O ácido fosfórico pode precipitar fosfatos inorgânicos

(vide a análise de DRX, seção 4.3.2.2), aumentando a massa final do produto reacional quantificada como carbono hidrotérmico e, conseqüentemente, aumentando o rendimento (Figura 67b). Por outro lado, o rendimento diminui com o aumento de temperatura e redução do tempo de reação.

Figura 67 - Rendimentos dos carbonos hidrotérmicos produzidos a partir da mistura de bagaço de cana e vinhaça em função dos parâmetros reacionais: (a) temperatura *versus* tempo de reação; (b) temperatura *versus* acidez.



Fonte: autor.

A Tabela 9 lista os valores de pH dos carbonos hidrotérmicos, as concentrações de C, H, N, S e O, assim como os teores de cinzas para os precursores e os produtos da carbonização hidrotérmica (HTC). O pH dos carbonos hidrotérmicos ficou entre 5,11 e 3,27. No entanto, em todos os casos, o pH dos carbonos hidrotérmicos produzidos a partir de 4 % (v/v) de ácido fosfórico foi menor do que os valores obtidos a partir de 1 %. Além disso, os carbonos hidrotérmicos preparados com ácido fosfórico mostraram valores de pH mais baixos do que os obtidos na ausência de ácido.

Tabela 9: Os valores de pH, análise elementar CHNS e teor de cinzas dos carbonos hidrotérmicos produzido por HTC a partir da mistura bagaço de cana e vinhaça.

<b>Amostras</b>	<b>pH</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>O<sup>a</sup> (%)</b>
<b>Vinhaça (seca)</b>	<b>4,61</b>	<b>10,0</b>	<b>19,40</b>	<b>35,21</b>	<b>6,1</b>	<b>2,99</b>	<b>0,94</b>	<b>39,33</b>
<b>Bagaço de cana</b>	<b>5,05</b>	<b>4,65</b>	<b>6,49</b>	<b>37,20</b>	<b>5,75</b>			<b>50,8</b>
<b>RI (180 °C;13 h;0 %)</b>	<b>4,97</b>	<b>2,59</b>	<b>10,18</b>	<b>60,53</b>	<b>6,06</b>	<b>4,6</b>	<b>2,4</b>	<b>16,23</b>
<b>R1 (180 °C;13 h;1 %)</b>	<b>4,29</b>	<b>1,97</b>	<b>15,38</b>	<b>54,35</b>	<b>6,27</b>	<b>3,3</b>	<b>0,23</b>	<b>21,19</b>
<b>R2 (180 °C; 13 h; 4 %)</b>	<b>3,27</b>	<b>2,26</b>	<b>11,40</b>	<b>57,02</b>	<b>6,77</b>	<b>3,15</b>	<b>0,23</b>	<b>22,73</b>
<b>RII (180 °C; 40 h; 0 %)</b>	<b>4,62</b>	<b>1,77</b>	<b>10,81</b>	<b>64,72</b>	<b>6,12</b>	<b>4,97</b>	<b>1,98</b>	<b>11,40</b>
<b>R3 (180 °C; 40 h; 1 %)</b>	<b>3,71</b>	<b>1,71</b>	<b>17,04</b>	<b>56,58</b>	<b>6,51</b>	<b>3,21</b>	<b>0,22</b>	<b>17,37</b>
<b>R4 (180 °C; 40 h; 4 %)</b>	<b>3,29</b>	<b>1,90</b>	<b>14,74</b>	<b>60,71</b>	<b>6,25</b>	<b>3,31</b>	<b>0,26</b>	<b>14,61</b>
<b>RIII (230 °C; 13 h; 0 %)</b>	<b>5,11</b>	<b>1,39</b>	<b>11,68</b>	<b>66,47</b>	<b>6,4</b>	<b>5,11</b>	<b>2,19</b>	<b>8,15</b>
<b>R5 (230 °C; 13h; 1 %)</b>	<b>4,83</b>	<b>1,82</b>	<b>22,48</b>	<b>61,2</b>	<b>7,25</b>	<b>3,99</b>	<b>0,19</b>	<b>9,27</b>
<b>R6 (230 °C; 13 h; 4 %)</b>	<b>3,54</b>	<b>1,83</b>	<b>24,39</b>	<b>58,2</b>	<b>7,05</b>	<b>3,54</b>	<b>0,17</b>	<b>14,64</b>
<b>RIV (230 °C; 40 h; 0 %)</b>	<b>4,79</b>	<b>3,72</b>	<b>8,45</b>	<b>68,4</b>	<b>6,89</b>	<b>4,93</b>	<b>1,52</b>	<b>9,81</b>
<b>R7 (230 °C; 40 h; 1 %)</b>	<b>4,81</b>	<b>1,56</b>	<b>26,72</b>	<b>62,23</b>	<b>7,16</b>	<b>4,04</b>	<b>0,18</b>	<b>7,5</b>
<b>R8 (230 °C; 40 h; 4 %)</b>	<b>3,53</b>	<b>1,60</b>	<b>22,75</b>	<b>59,15</b>	<b>5,51</b>	<b>3,04</b>	<b>0,23</b>	<b>11,14</b>

a:  $O = 100 - (C + H + N + S + \text{cinzas})$ ; c: não detectável;

Os resultados médios são apresentados para experiências replicadas ( $n = 2$ ) e análise ( $n = 3$ ); O desvio padrão relativo = 5%.

Fonte: Autor.

Estes valores de pH poderiam ser atribuídos à dissociação parcial dos grupos de ácidos carboxílicos na superfície externa e/ou nos poros dos carbonos hidrotérmicos, o que lhes daria característica ligeiramente ácida. De acordo com os espectros FTIR, grupos ácidos carboxílicos estão presentes nos carbonos hidrotérmicos produzidos, principalmente na presença de ácido fosfórico. Assim, os valores inferiores de pH dos carbonos hidrotérmicos obtidos a partir de ácido fosfórico 4%, deve-se a um maior grau de oxidação nestes materiais com conseqüente aumento do número de grupos de ácidos carboxílicos. As características ácidas dos carbonos hidrotérmicos são de certa forma importantes, porque os principais nutrientes são solúveis em pH mais baixos, incluindo o fósforo (P) que é disponível em argissolo, por exemplo, num pH de cerca de 4,5 e quando esse pH aumenta para 6,0, a sorção diminui em até 34 % (SATO; COMERFORD, 2005).

#### *4.3.1.1 Comparação das características físicas e químicas dos carbonos hidrotérmicos (CH) preparados com e sem ácido fosfórico*

Tipicamente, no processo HTC, quando a biomassa é convertida para carbono hidrotérmico, o teor de matéria volátil diminui devido a reações de desidratação e de desoxigenação, enquanto que o teor de cinzas se mantém constante ou aumenta (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Os carbonos hidrotérmicos produzidos sem ácido fosfórico têm teor de umidade menor do que no bagaço de cana-de-açúcar. Porém, em todos os carbonos hidrotérmicos o teor de umidade foi da mesma ordem de grandeza. Por outro lado, o teor de cinzas aumentou na presença de ácido fosfórico em relação ao carbono hidrotérmico produzidos sem o ácido. Este resultado indica que fosfatos inorgânicos foram precipitados (confirmado por DRX e análise EDS).

As elevadas porcentagens de cinzas observadas nestes carbonos hidrotérmicos são altamente significativas e interessantes para a direção de futuras aplicações, por exemplo, como um fertilizante. A elevada fração inorgânica presente nos carbonos hidrotérmicos foi uma das principais vantagens de utilizar vinhaça neste estudo.

O processo de carbonização hidrotérmica de biomassas leva a um sólido rico em carbono e com baixos níveis de oxigênio e hidrogênio (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Quando a celulose pura, lignina ou madeira foram usadas em HTC, os produtos obtidos foram observados com um grau superior de carbonização, conseqüentemente, com uma diferença mais evidente entre os teores de C, H e O em comparação com os precursores (KANG *et al.*, 2012). Entretanto, quando os resíduos, tais como lamas de esgotos e resíduos agrícolas foram

usados em HTC à diferença entre os teores de C, O e H foram menores, sugerindo um menor grau de carbonização (DANSO-BOATENG *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2013). Assim, a biomassa utilizada no processo de HTC pode influenciar diretamente o grau de carbonização, representada pela composição final de C, H e O.

Para carbonos hidrotérmicos (CH) produzidos sem o ácido fosfórico, o teor de carbono foi mais elevado e os teores de hidrogênio e oxigênio foram menores do que àqueles para os carbonos hidrotérmicos produzidos na presença de ácido fosfórico (Tabela 9). Este comportamento sugere que o ácido fosfórico atua principalmente para precipitar compostos inorgânicos e não efetivamente converter ou carbonizar a biomassa, sendo assim, os valores de cinzas são maiores para carbonos hidrotérmicos (CH) produzidos sob estas condições.

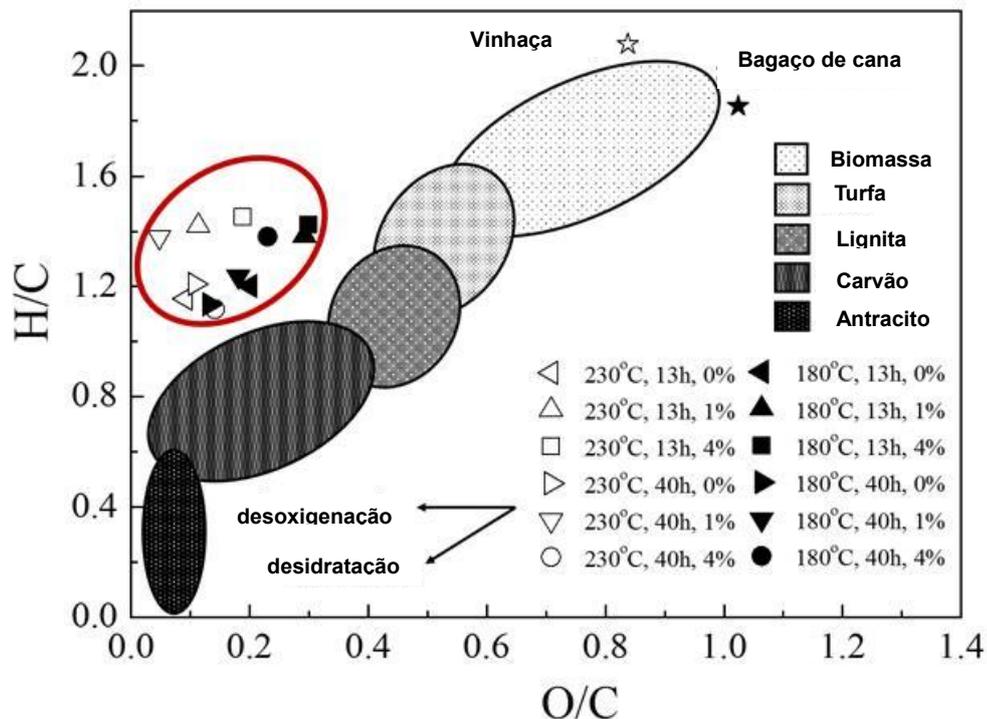
Os teores de nitrogênio e enxofre nos carbonos hidrotérmicos tendem a diminuir quando a carbonização hidrotérmica foi realizada na presença do ácido fosfórico. O Nitrogênio parece se dissolver na fase aquosa na presença do ácido. Por sua vez, o teor de enxofre nos carbonos hidrotérmicos sem ácido fosfórico possui um valor expressivo em comparação com carbonos hidrotérmicos com ácido fosfórico. O enxofre provém da vinhaça e permanece apenas em carbonos hidrotérmicos sem ácido fosfórico, muito provavelmente na forma de sulfatos inorgânicos sólidos. Ao que parece, o sulfato se mantém na fase aquosa nas reações com ácido fosfórico, possivelmente, devido à formação de outros sólidos inorgânicos como fosfatos, que geralmente têm produtos de solubilidades menores do que os sulfatos.

A concentração de carbono aumenta à medida que, o tempo e a temperatura de reação aumentam, em contraste, o teor de oxigênio diminuiu. Assim, o aumento da temperatura e do tempo de reação promoveu maior grau de carbonização. O teor de nitrogênio aumenta ligeiramente e a concentração de enxofre diminuiu à medida que a temperatura aumenta. He *et al.* (2013) observaram que 2,2 % de nitrogênio e 3,9 % de enxofre permaneceram em carbonos hidrotérmicos obtidos a partir das lamas de esgoto que foram carbonizadas hidrotermicamente a 200 °C com tempo de residência variando entre 4 e 12 h (HE *et al.*, 2013). Outros autores descobriram que tanto a concentração de N quanto de S decresceram em altas temperaturas (INOUE *et al.*, 1997; RAMSURN *et al.*, 2011). Quando as lamas de esgoto foram sujeitas a liquefação entre 100-300 °C durante 1 h, a concentração de N diminuiu devido à degradação das proteínas acima de 150 °C (INOUE *et al.*, 1997). No que diz respeito ao enxofre, a dessulfuração foi observada quando foram carbonizadas gramíneas hidrotermicamente a 300 °C durante 30 min (RAMSURN *et al.*, 2011). Em nosso estudo, N está presente principalmente como  $\text{NO}_3^-$  na vinhaça, e não como nitrogênio-orgânico, como o que está presente nas proteínas citadas. Como resultado, verifica-se que N é retido na

estrutura do carbono hidrotérmico, e este comportamento é favorecido em temperaturas mais elevadas. A diminuição de H e O nos carbonos hidrotérmicos (CH) seria devido às reações de desidratação e/ou de desoxigenação da biomassa. Por conseguinte, o aumento em C é explicado pelas reações de condensação.

O diagrama de Van Krevelen foi construído visando obter melhor comparação dos níveis de carbonização nos carbonos hidrotérmicos em função dos parâmetros reacionais (Figura 68). A primeira observação no gráfico é a diferença entre as razões molares H/C e O/C das biomassas e dos carbonos hidrotérmicos. Nos carbonos hidrotérmicos (CH), estas razões decresceram substancialmente. Menores razões H/C indicam carbonos hidrotérmicos mais carbonizados, o que significa maior número de domínios aromáticos presentes nos materiais carbonáceos, aproximando-se assim da composição de carvão e antracito. Além disso, a razão O/C indica o ganho ou perda de funções químicas oxigenadas e quanto menor estes valores, mais desoxigenados estão os carbonos hidrotérmicos.

Figura 68 - Diagrama de Van Krevelen das matérias-primas e dos carbonos hidrotérmicos (CH). Biomassa, turfa, lignita, carvão e antracito são mostrados para comparação.

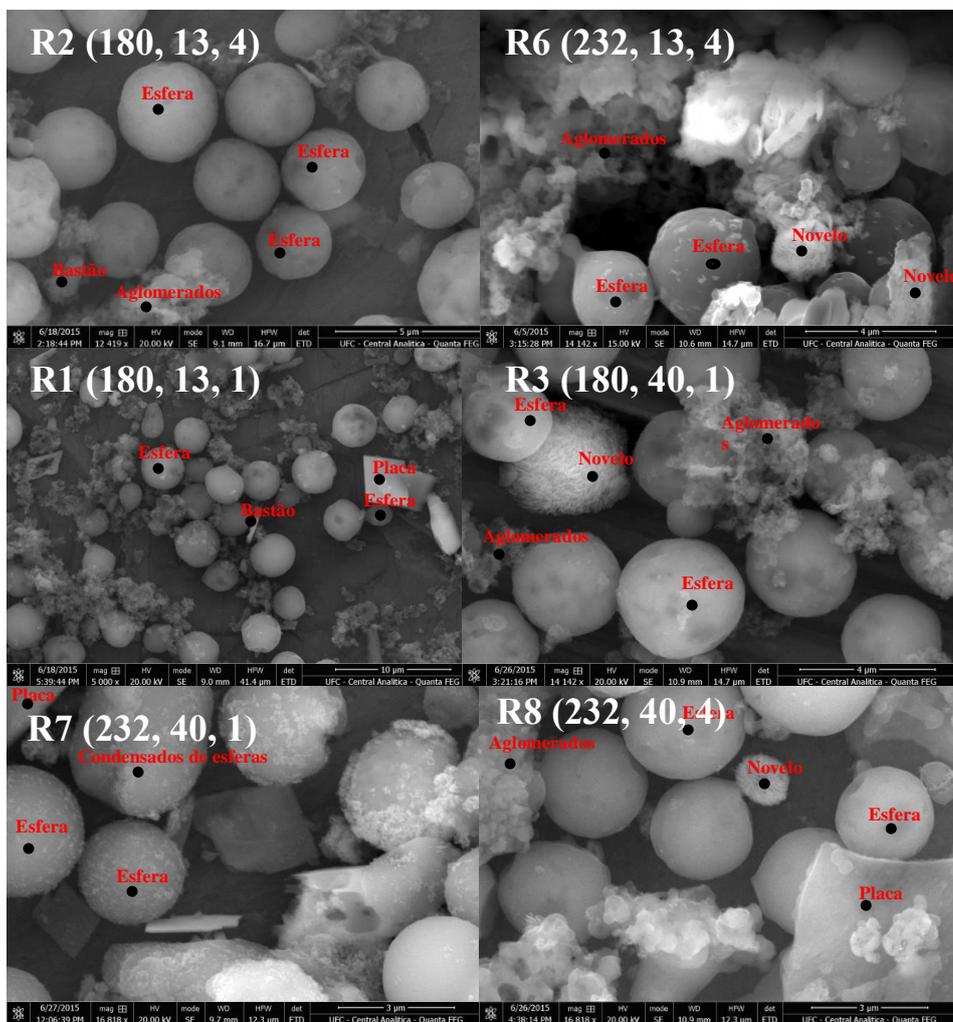


Fonte: Autor.

Em geral, os carbonos hidrotérmicos (CH) produzidos na ausência de  $H_3PO_4$  possuem menores razões H/C e O/C em relação aos produzidos na presença de  $H_3PO_4$ . Assim, no processo HTC conduzido sem ácido fosfórico observa-se uma desoxigenação e aromatização mais pronunciada. Embora, todos os carbonos hidrotérmicos produzidos na presença de ácido fosfórico tenham quase a mesma razão H/C (1,3), suas razões O/C encontram-se no intervalo de 0,05 a 0,3. Isto sugere que o ácido fosfórico atua, principalmente, na oxidação dos carbonos hidrotérmicos, ao invés de desidratá-los. Com temperaturas mais elevadas e maiores tempos de reação, ambas as razões H/C e O/C diminuíram, mostrando assim, maior grau de carbonização para estes materiais carbonáceos. Após a realização da carbonização hidrotérmica todos os carbonos hidrotérmicos (CH) (sem e com ácido) apresentaram razões molares H/C entre 1,00 e 1,50. Tais razões são muito próximas àquelas de turfa e lignitas. Por outro lado, as razões molares O/C encontram-se entre 0,05 e 0,3. Estas razões molares são similares às encontradas em lignita e carvão. Este comportamento também foi observado por Basso *et al.* (2016) utilizando HTC, que produziu carbono hidrotérmico a partir de resíduos agroindustrial (bagaço de uva) (BASSO *et al.*, 2016). Estas constatações são importantes para as futuras aplicações dos carbonos hidrotérmicos, uma vez que lignitas podem ser usadas na melhoria da qualidade do solo (BEKELE *et al.*, 2013).

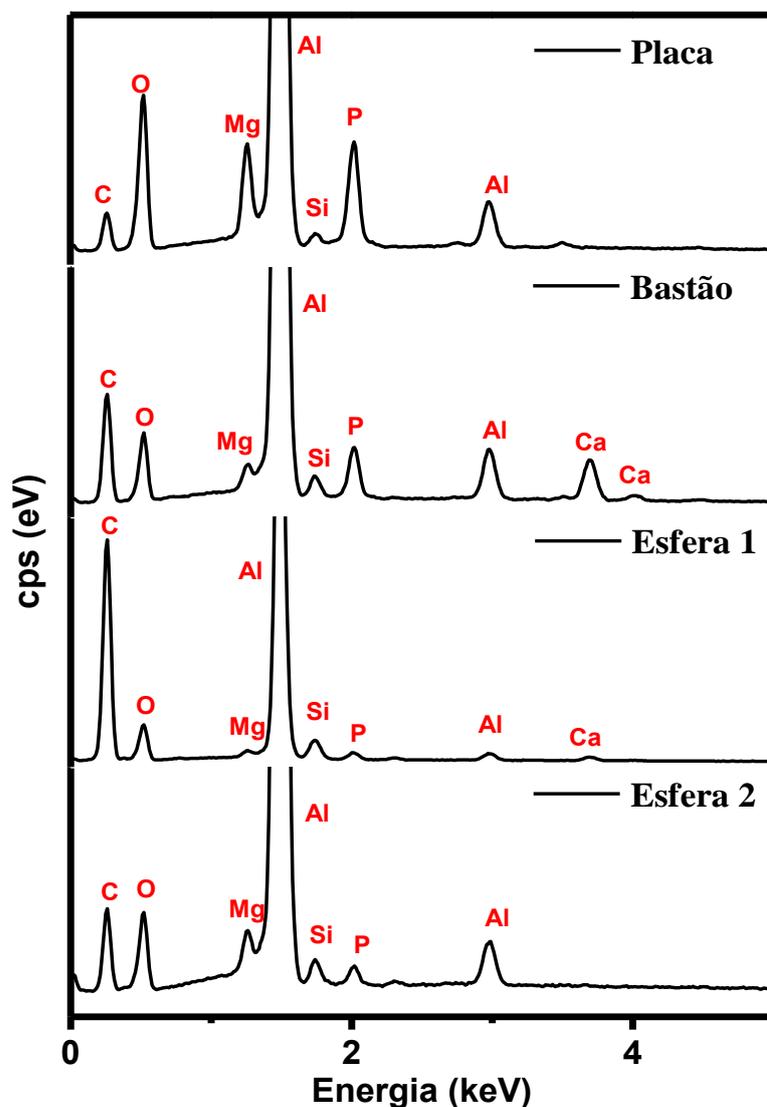
Análises de EDS foram realizadas em partículas de diferentes morfologias do carbono hidrotérmico conforme indicado na Figura 69 e usadas para investigar qualitativamente os elementos presentes nestas amostras (Figura 70 e Tabela 10). Primeiramente, os elementos C, O, Si, Ca, S e K foram detectados nos carbonos hidrotérmicos produzidos na ausência de ácido fosfórico. Na presença de ácido foram detectados os elementos C, O, Si, Mg, Ca e P (Figuras 69 e 70). Este resultado confirma a imobilização de P a partir do ácido fosfórico. Para todas as morfologias analisadas, a principal diferença encontrada quanto às composições elementares foi a presença de S para os carbonos hidrotérmicos obtidos sem ácido fosfórico, enquanto P foi observado para os produtos das reações realizadas na presença de ácido. Estes dados estão de acordo com a análise elementar do CHNS (Tabela 9), que indicou teor mais elevado de S para carbonos hidrotérmicos preparado usando apenas vinhaça e bagaço de cana. Assim, os resultados sugerem a ocorrência de reação de precipitação entre sulfato e cátions, tal como  $Ca^{2+}$  presente na vinhaça, quando as reações foram realizadas sem ácido.

Figura 69 - Imagens MEV dos carbonos hidrotérmicos R1, R2, R3, R6, R7 e R8. As regiões indicadas foram aquelas analisadas por EDS e descritas na Tabela 10. As medidas de EDS indicam que morfologias idênticas em cada amostra têm composições químicas elementares semelhantes.



Fonte: Autor.

Figura 70 - Espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) para a amostra R1. A composição elementar para cada morfologia está descrita na Tabela 10. Medidas semelhantes de EDS foram realizadas para todas as amostras. A presença de Al é devido ao *stub* usado nas análises.



Fonte: Autor.

No entanto, para melhorar a identificação dos elementos mais importantes nos carbonos hidrotérmicos produzidos na presença de ácido fosfórico, mesmo em baixas concentrações, medidas de EDS foram realizadas nas cinzas obtidas após a calcinação. Assim, foi possível confirmar a presença dos seguintes elementos nos carbonos hidrotérmicos produzidos com ácido fosfórico: P, Ca, Mg, K, Fe e Si (Tabela 10).

Tabela 10: Composição elementar obtida por EDS nas diferentes morfologias observadas nas imagens MEV dos carbonos hidrotérmicos e de suas cinzas.

Amostra	Morfologias	Composição dos Carbonos (CH)	Composição das cinzas
RI (180°C,13h,0%)	Esferas	C, O, K, Si, Ca, S	-
	Aglomerados	C, O, K, Si, Ca, S	
	Placas	C, O, K, Si, Ca, S	
RIII (230°C;13h;0%)	Esferas	C, O, K, Si, Ca, S	-
	Aglomerados	C, O, K, Si, Ca, S	
	Placas	C, O, K, Si, Ca, S, Fe	
R2 (180°C;13h;4%)	Esferas	C, O, Si, Mg	O, Si, P, Ca, Mg, K, Fe
	Aglomerados	C, O, Si, Mg	
	Bastões	C, O, Si, Mg	
R6 (230°C;13 h;4 %)	Esferas	C, O, N, Si	O, P, K, Mg, Ca, Si, Fe
	Aglomerados	C, O, Ca, P, Si	
	Novelos	C, O, Ca, P, Si, Mg	
R1 (180°C;13h;1%)	Esferas	C, O, Si, Mg	O, P, Ca, Mg, Si, K, Fe
	Placas	C, O, Mg, P, Si	
	Bastões	C, O, P, Mg, Si	
RII (180°C,40h,0%)	Esferas	C, O, K, Si, Ca, S	-
	Aglomerados	C, O, K, Si, Ca, S	
	Placas	C, O, K, Si, Ca, S, Fe	
RIV (230°C,40h,0%)	Esferas	C, O, K, Si, Ca, S	-
	Aglomerados	C, O, K, Si, Ca, S, Mg, Na	
	Placas	C, O, K, Si, Ca, S	
R3 (180°C;40h;1%)	Esferas	C, O, Si, Mg	O, P, Mg, Si, Ca, K, Fe
	Bastões	C, O, Si, Ca, Mg	
	Aglomerados	C, O, Si, Mg, Ca	
R7 (230°C;40h;1%)	Esferas	C, O, Ca, Mg, P, Si, K	O, P, Mg, Si, K, Ca, Fe
	Aglomerados	C, O, Mg, Si, P, Ca, K	
R8 (230°C;40h;4%)	Esferas	C, O, Si, P	O, Si, P, K, Mg, Ca
	Aglomerados	C, O, Si, Ca, Mg	
	Novelos	C, O, Ca, P, Mg, Si	

Fonte: Autor.

Devido aos elementos Ca, K, Mg e P serem considerados macronutrientes, esses elementos foram determinados quantitativamente. A Tabela 11 apresenta as concentrações de Ca, K, Mg e P nas matérias-primas e carbonos hidrotérmicos (CH). É evidente que todos os elementos foram concentrados nos carbonos hidrotérmicos em comparação com o bagaço de cana inicial, exceto para P e K nas amostras produzidas sem a adição de ácido. Além disso, existem diferenças significativas nas concentrações de P, Mg e K, quando as reações foram realizadas utilizando ácido fosfórico. Estes carbonos hidrotérmicos mostraram concentração muito mais elevada para P, K e Mg em comparação àqueles que foram preparados sem adição de ácido, principalmente a 230 °C.

É possível que K e Mg sejam precipitados na forma de “estruvita K” ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ), quando o ácido fosfórico está presente (XU *et al.*, 2015). Embora a precipitação de estruvita ocorra num pH mais elevado, a temperatura parece contribuir

substancialmente para a imobilização destes nutrientes nos carbonos hidrotérmicos. A concentração de cálcio é semelhante ou ligeiramente mais baixa para os carbonos hidrotérmicos preparados na presença de ácido. Assim, estas observações fornecem evidências adicionais de reações de precipitação entre o fosfato, advindo do ácido fosfórico, e cátions como  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  da vinhaça, quando estas reações foram realizadas na presença de ácido, e entre o Ca e o sulfato quando as reações foram realizadas na ausência de ácido.

Tabela 11: Concentrações de fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) presentes na vinhaça, bagaço de cana e nos carbonos hidrotérmicos (CH);

Amostras	P (g.kg <sup>-1</sup> )	K (g.kg <sup>-1</sup> )	Ca (g.kg <sup>-1</sup> )	Mg (g.kg <sup>-1</sup> )
Vinhaça (g.L <sup>-1</sup> )	0,7	21,7	2,7	1,2
Bagaço de cana	1,7	1,9	1,1	0,7
RI (180 °C;13 h;0 %)	0,2	1,2	14,9	2,6
R1 (180 °C;13 h;1 %)	17	3,3	18,8	7,1
R2 (180 °C; 13 h; 4 %)	10,1	3,4	4,4	3,4
RII (180 °C; 40 h; 0 %)	0,4	0,9	13,9	2,9
R3 (180 °C; 40 h; 1 %)	21,7	3,0	13,1	14,1
R4 (180 °C; 40 h; 4 %)	40,2	2,8	11	13,3
RIII (230 °C; 13 h; 0 %)	0,3	0,9	14,3	2,9
R5 (230 °C; 13h; 1 %)	24,3	6,9	27	10,7
R6 (230 °C; 13 h; 4 %)	21,1	12,6	8,1	12,9
RIV (230 °C; 40 h; 0 %)	0,3	0,7	22,2	6,0
R7 (230 °C; 40 h; 1 %)	28	9,9	29	16,8
R8 (230 °C; 40 h; 4 %)	32,8	19,1	13,9	18,3

Os resultados são médias de duas replicadas (n = 2) e análises em triplicada (n = 3).

O desvio padrão relativo = 10%.

Fonte: Autor.

Portanto, utilizando o processo HTC, os principais elementos de vinhaça e ácido fosfórico foram concentrados nos carbonos hidrotérmicos. O balanço de massa mostra que cerca de 40 % de P adicionado no processo HTC permanece nos carbonos hidrotérmicos, enquanto que cerca de 90 % do Ca e Mg foram imobilizados. Na temperatura de 230 °C e 40 h, as concentrações de nutrientes alcançaram os valores máximos. Adicionalmente, a acidez pode influenciar nas concentrações de nutrientes. Para o caso do Ca, em todas as reações com

4 % de ácido fosfórico, a concentração diminuiu em 2,5 vezes em comparação com reações usando 1 %. Para o P, os carbonos hidrotérmicos obtidos a partir das reações realizadas com 4 % de ácido e 40 h, contém mais fósforo do que aqueles obtidos a partir das reações realizadas com 1 % e 13 h. Este comportamento sugere que foi possível produzir um carbono hidrotérmico com características específicas, dependendo das condições reacionais empregadas.

#### **4.3.2 Propriedades estruturais e morfológicas dos carbonos hidrotérmicos (CH)**

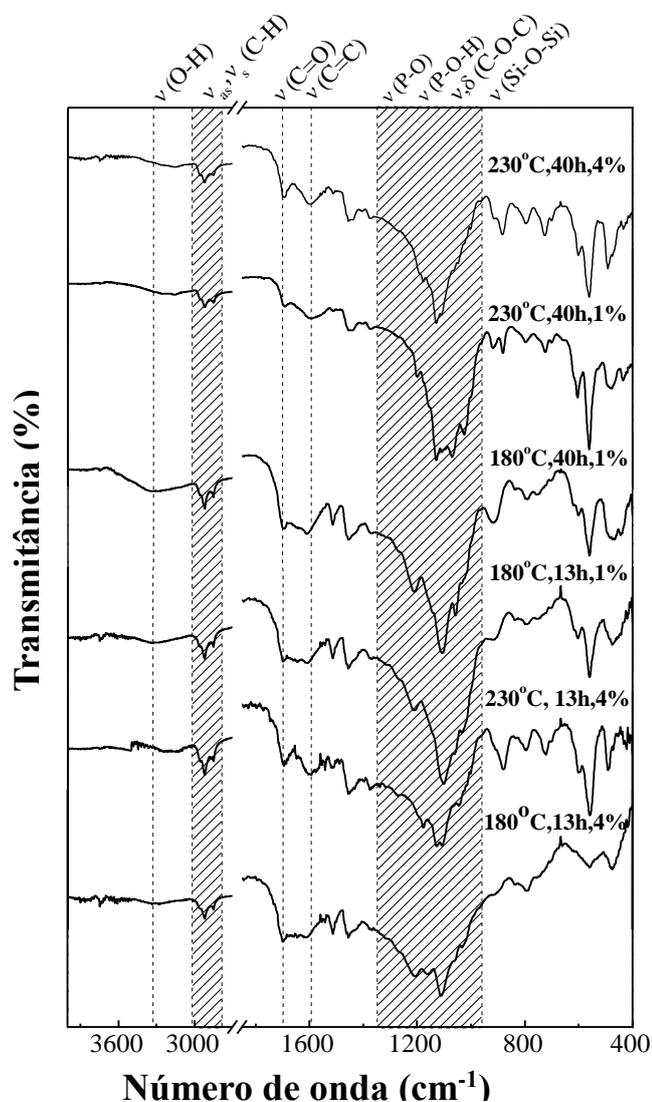
Para uma melhor interpretação dos efeitos dos parâmetros de reação empregados sobre a estrutura e morfologia dos carbonos hidrotérmicos produzidos, foram realizados estudos a partir de técnicas como FTIR, DRX e MEV.

##### **4.3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros FTIR dos carbonos hidrotérmicos e matérias-primas são mostrados nas Figuras 71, 72 e 73. O bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça são constituídos de misturas complexas de substâncias, tornando muito difícil a atribuição exata de todas as bandas presentes nos espectros FTIR dessas matérias-primas (Figura 71). No espectro FTIR do bagaço de cana, de forma geral, foi possível identificar grupos químicos tais como O-H (banda larga entre 3400-3000  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos O-H), C-H (bandas de baixa intensidade entre 2900 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1400 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo aos modos vibracionais de estiramento assimétricos e simétricos C-H e deformação C-H, respectivamente), e C-O-C (uma banda larga e intensa entre 1200 e 950  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída principalmente às vibrações das cadeias de polissacarídeos), que são características da celulose, hemicelulose e lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar (PARSHETTI *et al.*, 2013). Grupos como C=O (banda em 1735  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo de estiramento do grupo carbonila presente em aldeídos e cetonas) e C=C (banda em 1635  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo ao modo de vibração C=C dos anéis aromáticos) característicos da lignina, também foram identificados no espectro FTIR do bagaço de cana-de-açúcar. A banda larga entre 1200 e 950  $\text{cm}^{-1}$ , com maior intensidade no espectro FTIR do bagaço de cana-de-açúcar centrada em 1035  $\text{cm}^{-1}$ , também pode ter contribuições dos modos de estiramento Si-O-Si (YUAN *et al.*, 2011; HANDKE *et al.*, 1993). A presença de  $\text{SiO}_2$  neste resíduo foi confirmada pelas medidas de DRX (Figura 74).

No espectro FTIR da vinhaça, de forma geral, bandas típicas de grupos OH (larga entre 3400-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) e C-H (bandas de baixa intensidade entre 2900 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ ) também foram observadas. Além disso, a banda larga e intensa centrada em 1035  $\text{cm}^{-1}$  resulta, possivelmente de contribuições vibracionais C-O-C de compostos orgânicos. Contudo, esta banda também pode apresentar contribuições dos modos vibracionais S-O de íons sulfato e Si-O-Si de  $\text{SiO}_2$ . Adicionalmente, a banda em 1395  $\text{cm}^{-1}$  no espectro FTIR da vinhaça pode ser atribuída aos modos de vibração de íons  $\text{NO}_3^-$ . A presença destes ânions também foi confirmada por medidas de raios X (Figura 74).

Figura 71 - Espectros FTIR dos carbonos hidrotérmicos produzidos na presença de ácido fosfórico.

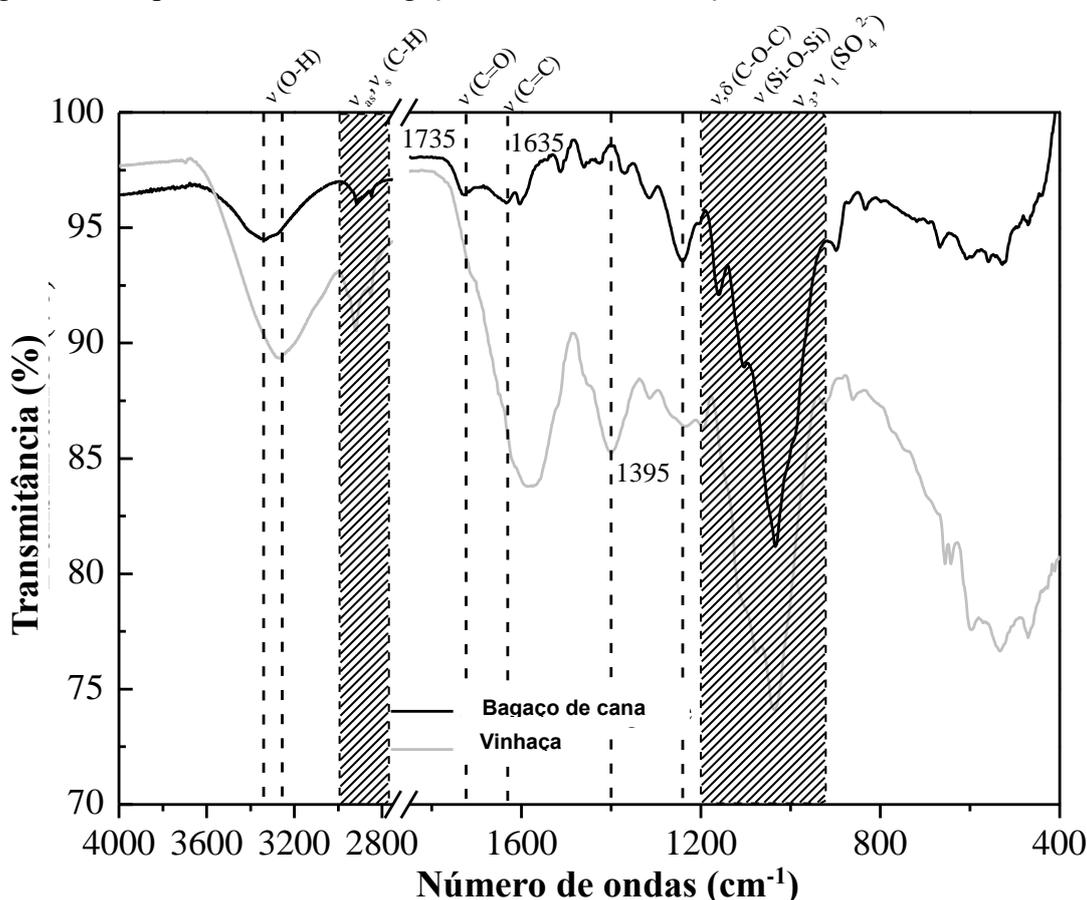


Fonte: Autor.

Em geral, nos espectros FTIR dos carbonos hidrotérmicos, espera-se uma

diminuição na intensidade das bandas relacionadas aos modos de vibração O-H, C-H, C-O e C-O-C devido às reações de desidratação e desoxigenação durante a carbonização hidrotérmica da biomassa. Este comportamento pode ser observado através da comparação dos perfis espectrais dos carbonos hidrotérmicos com os das matérias-primas (Figuras 71, 72 e 73). Além disso, os perfis espectrais de ambos os carbonos hidrotérmicos produzidos na presença e ausência de ácido foram semelhantes, mostrando bandas típicas destes materiais carbonáceos. Entretanto, no intervalo espectral que pode conter contribuições de compostos inorgânicos (abaixo de  $1250\text{ cm}^{-1}$ ), os espectros das amostras produzidas sem e com ácido fosfórico mostraram perfis distintos.

Figura 72 - Espectros FTIR do bagaço de cana e da vinhaça seca.

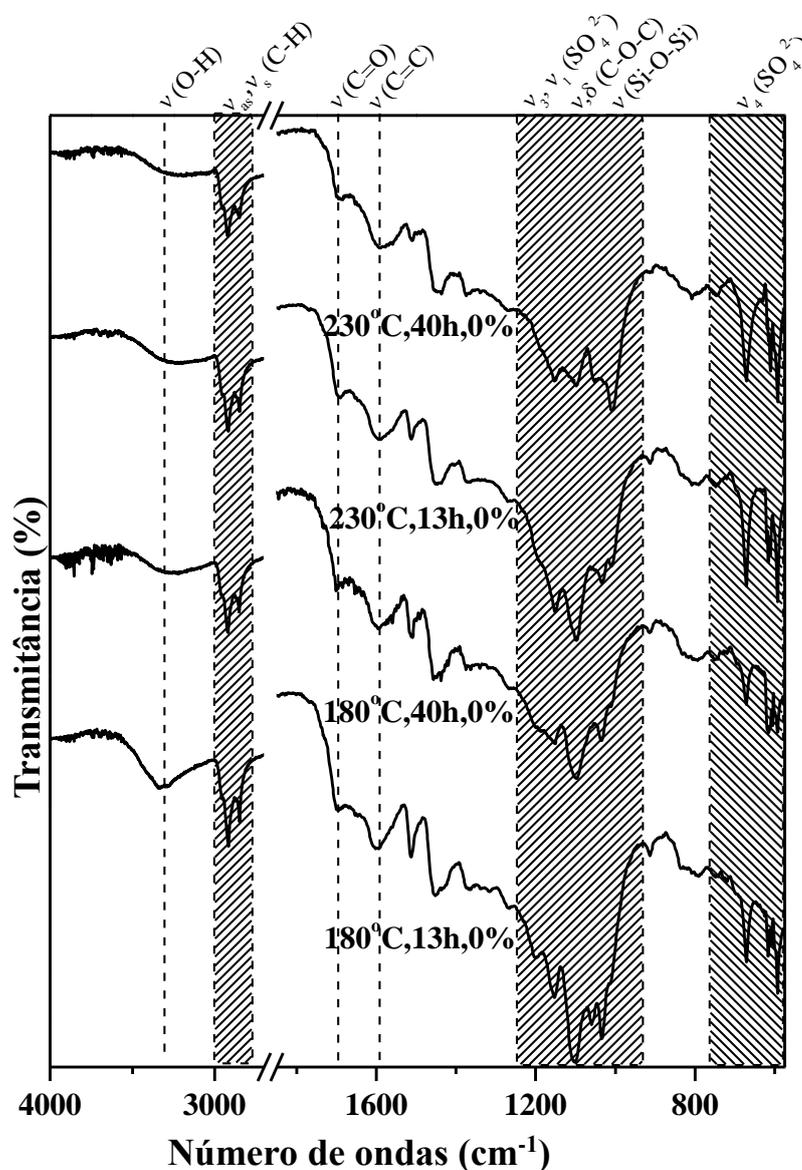


Fonte: Autor.

Mais especificamente, é possível observar drástica diminuição na intensidade da banda larga atribuída ao modo de estiramento O-H entre  $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  em todos os espectros FTIR de ambos os carbonos hidrotérmicos preparados com (Figura 71) e sem (Figura 73) ácido fosfórico, sugerindo a eliminação de grande parte dos grupos hidroxilas

presentes nas matérias primas. No entanto, observa-se no espectro da amostra a 180 °C e 13 h (sem ácido) banda atribuída aos estiramentos O-H mais intensa do que nas demais amostras de carbono hidrotérmico, indicando, neste caso, menor grau de carbonização. Em aproximadamente 2955, 2918 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  bandas, correspondentes aos modos assimétricos e simétricos de estiramento C-H (em grupos  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2$ ) também podem ser observados em todos os espectros FTIR. Assim, embora exista uma diminuição do número de grupos O-H nos carbonos hidrotérmicos, a permanência das bandas C-H indica carbonização incompleta, corroborando com os resultados da análise elementar CHNS (Tabela 9).

Figura 73 - Espectros FTIR dos carbonos hidrotérmicos produzido sem ácido fosfórico.



Fonte: Autor.

Em todos os espectros dos carbonos hidrotérmicos a banda em  $1700\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento C=O do ácido carboxílico. Estes grupos funcionais podem ser formados devido à oxidação do carbono na superfície em contato com o meio reacional ácido. Além disso, as novas bandas largas e assimétricas no intervalo de  $1610\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às ligações C=C presente em anéis aromáticos, revelando assim, a aromatização dos carbonos hidrotérmicos. Para os carbonos hidrotérmicos (CH) preparados a  $230\text{ °C}$  e  $180\text{ °C}$ , com a adição de ácido fosfórico (Figura 71), as bandas de C=C podem ser observadas em  $1600$  e  $1610\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para os carbonos hidrotérmicos preparados sem ácido (Figura 73) as bandas de C=C são observadas em aproximadamente  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Estas diferentes frequências para as vibrações C=C podem representar domínios aromáticos distintos nos carbonos hidrotérmicos. Contudo, para determinações mais precisa da natureza destas unidades, são necessários estudos mais específicos como, por exemplo, de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN).

Nos carbonos hidrotérmicos preparados na presença de ácido fosfórico, a  $230\text{ °C}$ , as bandas em  $1700$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Figura 71) são mais pronunciadas do que aquelas nas amostras preparadas a  $180\text{ °C}$ , indicando um processo mais eficiente de carboxilação e aromatização. Note-se que as intensidades relativas das bandas atribuídas a C=O e C=C para os carbonos hidrotérmicos preparados em ácido fosfórico são semelhantes. No entanto, estas bandas apresentam intensidades diferentes quando os carbonos foram preparados sem ácido, com a banda C=C ligeiramente mais intensa do que a banda C = O. Esta observação pode indicar que os carbonos hidrotérmicos preparados na presença do ácido fosfórico possuem superfície mais oxidada.

A análise da região espectral abaixo de  $1250\text{ cm}^{-1}$  (Figuras 71 e 73) revelaram claramente alterações nos perfis de bandas em comparação com as matérias-primas iniciais (Figura 72). Esta região espectral é diferente para carbonos hidrotérmicos produzidos com e sem ácido fosfórico. Contudo, os perfis das bandas são muito complexos, uma vez que estas podem conter informações tanto de cadeias de carbono quanto das fases inorgânicas presentes nos carbonos hidrotérmicos. Por exemplo, as bandas largas e intensas entre  $1250$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  mostrando vários ombros (sobreposição de bandas não resolvidas), poderiam conter contribuições dos modos vibracionais C-O-C das cadeias presentes nos carbonos hidrotérmicos. Kabyemela *et al.* (1999) também atribuíram esta banda ao modo de estiramento C-O e sugeriram que a diminuição na intensidade desta banda seria devida à transformação dos grupos funcionais oxigenados de biomassa durante a carbonização hidrotérmica (KABYEMELA *et al.*, 1999). Em contraste, He *et al.* (2013), observaram um

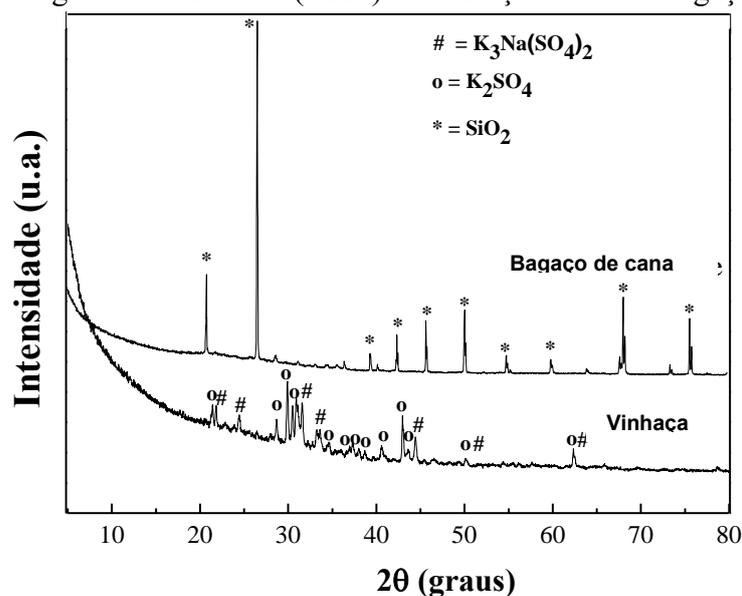
aumento drástico na intensidade relativa da banda de  $1030\text{ cm}^{-1}$  nas amostras de HTC e atribuíram tal fato, ao alto teor de cinzas presentes como compostos inorgânicos (HE *et al.*, 2013).

Neste estudo, devido ao uso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  no processo HTC, provavelmente, ocorreu reações de precipitação envolvendo o fosfato e cátions presentes na vinhaça, tais como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . As medidas de DRX confirmam a presença de fases cristalinas de fosfato (Figura 75). Portanto, a banda intensa entre  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  também pode conter contribuições de vibrações P-O e P-O-H de unidades  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , respectivamente (Figura 71). Além disso, bandas abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$  também podem ter contribuições de outros modos de vibração de P-O (NAKAMOTO *et al.*, 2009). Quando as reações foram conduzidas sem ácido fosfórico, as bandas nos espectros FTIR destes carbonos hidrotérmicos, na região de  $1170\text{ a }1015\text{ cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico do ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figura 73). Os padrões de DRX destas amostras indicaram a presença de  $\text{CaSO}_4$  (fase anidrita, vide Figura 76). Bandas típicas de ânions de sulfato, também podem ser observadas em  $670, 617\text{ e }592\text{ cm}^{-1}$  para todos os espectros na Figura 73 (MAKRESKI *et al.*, 2005).

#### 4.3.2.2 Difratomia de raios X (DRX).

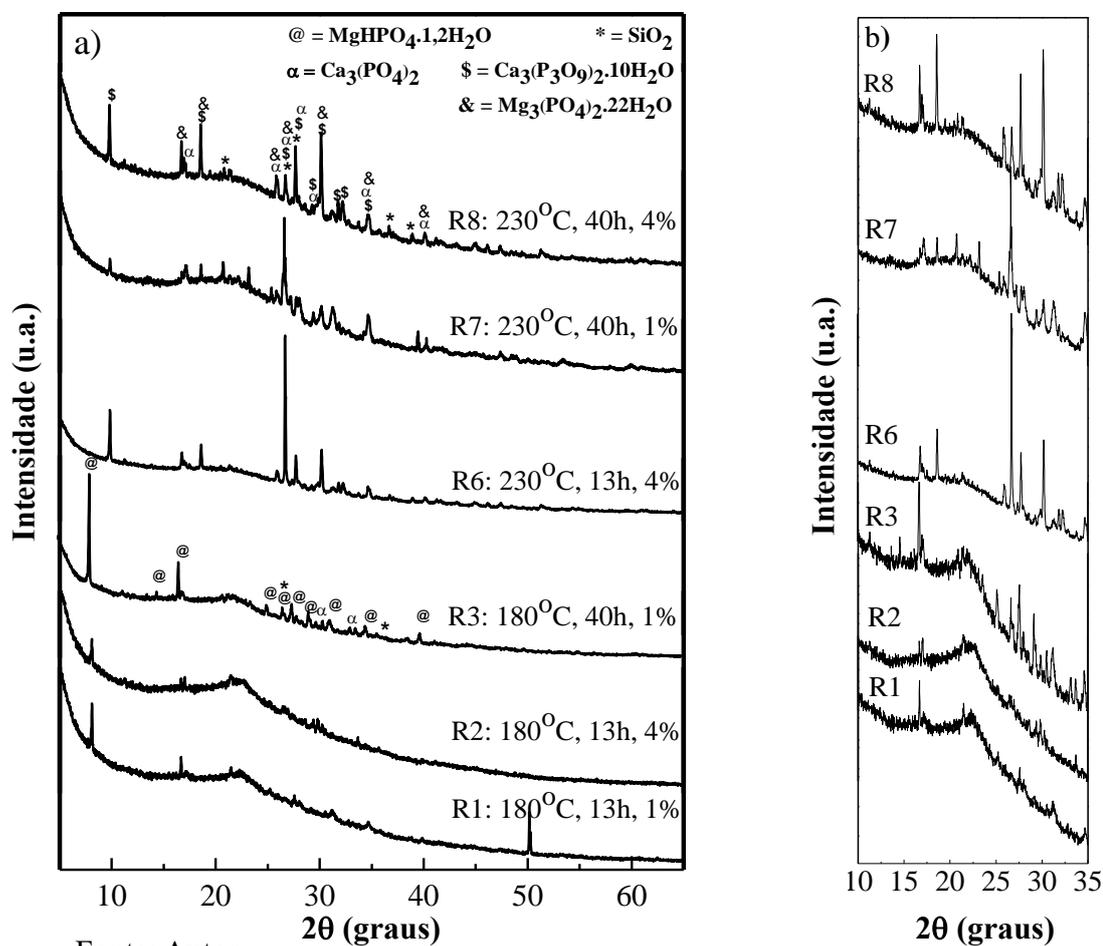
Considerando o difratograma da vinhaça (Figura 74), após a evaporação da água ocorrida a  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , observa-se o perfil de difração típico de compostos cristalinos, cujos principais picos podem ser indexados às fases  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (JCPDS 72-0354) e  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  (JCPDS 74-1742). Adicionalmente, o difratograma do bagaço de cana também mostra picos de fases cristalinas, podendo ser indexados, principalmente, ao  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 82-1576) (Figura 74). Os padrões de difração de raios X para os carbonos hidrotérmicos produzidos na presença e na ausência de ácido fosfórico estão dispostos nas Figuras 75 e 76, respectivamente.

Figure 74 - Difratomogramas de raios X (DRX) da vinhaça seca e do bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Autor.

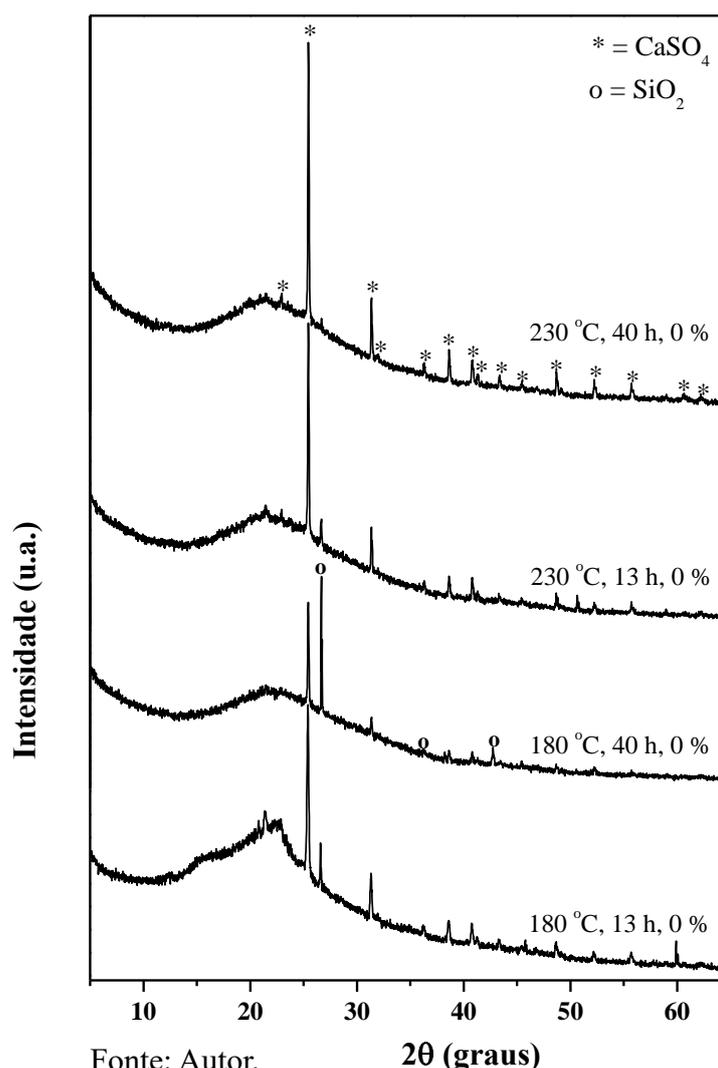
Figura 75 - Difratomogramas de raios X (DRX) dos carbonos hidrotérmicos. (a) produzidos com ácido fosfórico. (b) Difrátograma no intervalo de  $10^\circ$ - $35^\circ$ , evidenciando o pico largo centrado aproximadamente entre  $21$  e  $23^\circ$  ( $2\theta$ ).



Fonte: Autor.

Para todos os carbonos hidrotérmicos (Figuras 75 e 76), os perfis de difração sugerem uma mistura complexa de fases cristalinas e amorfas, caracterizadas por picos estreitos e intensos sobrepostos a um pico largo e de baixa intensidade. O pico largo observado em todos os difratogramas dos carbonos hidrotérmicos centrado entre 21 e 23° (2θ) pode estar relacionado a presença de carbono de baixa ordem estrutural, similar ao carbono amorfo (Figura 75b). Assim, a matéria orgânica presente na vinhaça e no bagaço de cana foi transformada em material carbonáceo com características de carbono amorfo. Kang *et al.* (2012), também observaram nos difratogramas de raios X picos localizados entre 10 e 30° (2θ) para carbonos hidrotérmicos obtidos a partir de xilose, lignina e madeira e atribuíram ao carbono amorfo (KANG *et al.*, 2012).

Figura 76 - Difratogramas de raios X (DRX) dos carbonos hidrotérmicos produzidos na ausência de ácido fosfórico.



Particularmente, para os carbonos hidrotérmicos produzidos a 180 °C e 13 h sem ácido fosfórico (Figura 75) é possível observar ombros sobrepostos ao pico largo entre 15,6 e 22,5° (2θ). Tais ombros podem ser atribuídos à celulose que não foi completamente transformada em carbono amorfo. Este comportamento não foi evidenciado em carbonos hidrotérmicos preparados a 180 °C obtidos na presença do ácido fosfórico.

Através das medidas de DRX também se pôde identificar as fases cristalinas presentes nos carbonos hidrotérmicos preparados com e sem ácido fosfórico, como mostrado nas Figuras 75 e 76, respectivamente. Em primeiro lugar, em todos os carbonos hidrotérmicos produzidos na ausência de ácido fosfórico (Figura. 76), as fases cristalinas podem ser atribuídas ao CaSO<sub>4</sub> (anidrita, JCPDS 37-1496) e ao SiO<sub>2</sub> (JCPDS 05-0490). Por outro lado, quando as reações foram conduzidas na presença de ácido fosfórico, os padrões de difração de raios X podem ser atribuídos a fosfatos de cálcio, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (JCPDS 70-0364) e Ca<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O (JCPDS 40-0008), fosfatos de magnésio, MgHPO<sub>4</sub>·1.2H<sub>2</sub>O (JCPDS 49-0752) e Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·22H<sub>2</sub>O (JCPDS 83-1486) e SiO<sub>2</sub> (JCPDS 87-2096 e 88-2487) (Figura 75a). Não foi possível identificar a fase “estruvita K”, provavelmente, devido à complexidade dos difratogramas multifásicos ou porque este composto apresenta-se com baixo ordenamento estrutural. Assim, é evidente que o ácido fosfórico é essencial para a imobilização do fósforo nos carbonos hidrotérmicos quando a vinhaça é utilizada como meio para promover a carbonização hidrotérmica. Este processo poderia ocorrer através da reação de precipitação entre os cátions Ca, Mg e K da vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar e fosfato do ácido fosfórico. Nas reações conduzidas na ausência de ácido, o CaSO<sub>4</sub> seria formado pela reação entre cálcio e sulfato presentes na vinhaça/bagaço de cana-de-açúcar (vide Tabelas 9 e 11 e Figura 74). Estas fases inorgânicas contribuem para o elevado teor de cinzas observado nos carbonos hidrotérmicos (Tabela 9). As fases cristalinas detectadas nas medidas de DRX estão de acordo com a análise elementar e com as medidas de EDS das cinzas (Tabela 10).

As diferentes fases cristalinas de fosfato observadas nos produtos foram atribuídas às diferentes condições hidrotérmicas sob as quais estas reações foram realizadas. Assim, as análises de DRX indicaram que a temperatura desempenha um papel chave na formação das fases de fosfato. Os perfis de difração para os carbonos hidrotérmicos obtidos a 230 °C são distintos dos obtidos a 180 °C, mostrando que os fosfatos de cálcio e fosfatos de magnésio formados em cada caso, têm estruturas cristalinas diferentes (Figuras 75a). Este é um ponto importante porque pode representar maior ou menor disponibilidade desses elementos em futuras aplicações como, por exemplo, fertilizante, devido à distinta solubilidade dos

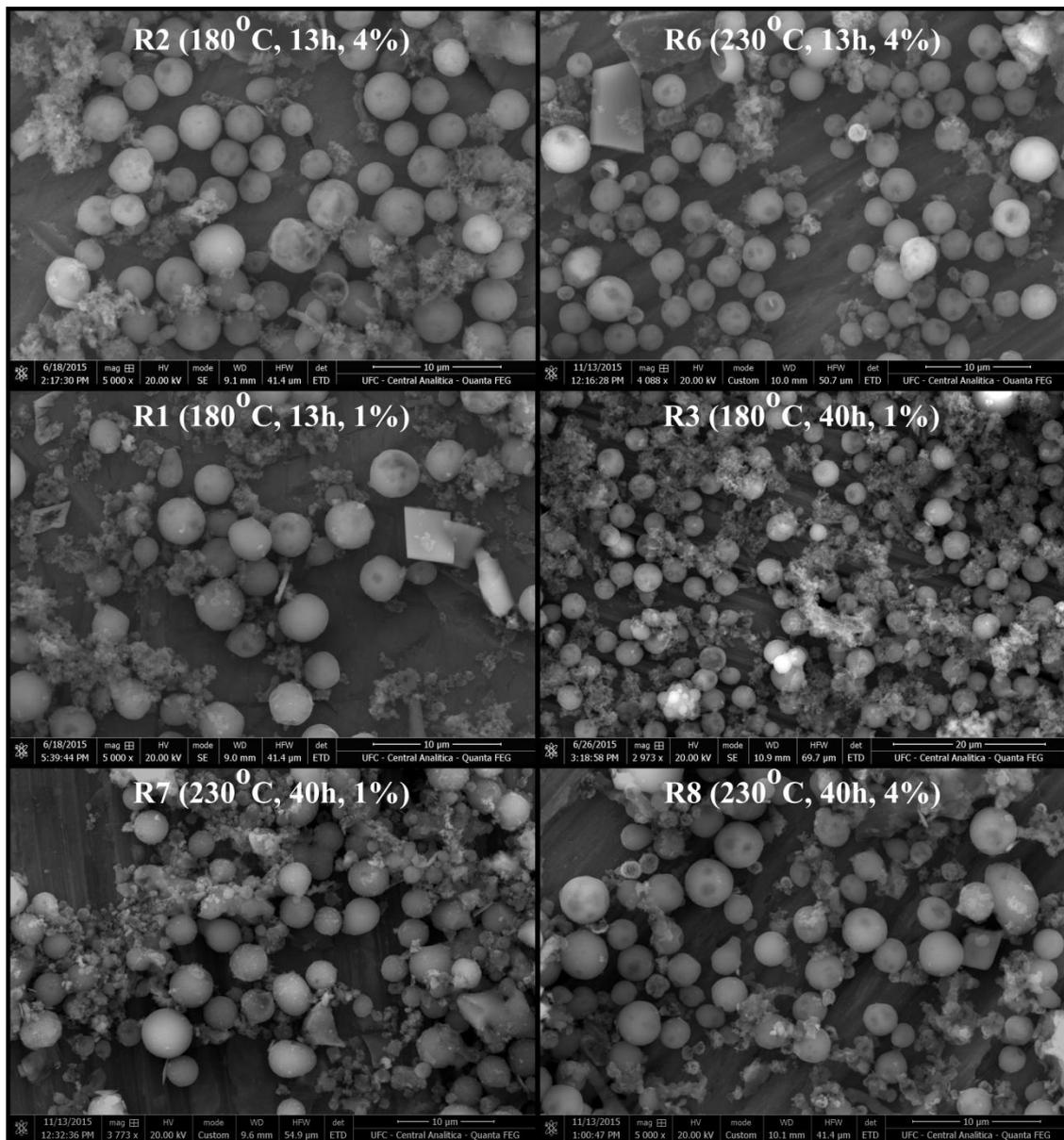
compostos de fósforo. Considerando os tempos de reação, em uma mesma temperatura, não foi possível identificar diferenças substanciais nos difratogramas.

#### 4.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Do ponto de vista morfológico, todos os carbonos hidrotérmicos produzidos na presença e ausência de ácido fosfórico apresentaram partículas com morfologias semelhantes (esferas, bastões, placas e aglomerados com formas irregulares) sob diferentes temperaturas e tempos de reação (Figuras 77 e 78). No entanto, o número de esferas observadas nas amostras produzidas com ácido é maior do que o produzido sem ácido fosfórico. Isso provavelmente está associado à capacidade catalítica que a acidez exerce na carbonização. Os subprodutos ácidos como, o ácido levulínico e o ácido fórmico, exercem uma função autocatalítica na carbonização por fornecer prótons adicionais para o meio reacional. A utilização de ácidos oxidantes favorece rendimentos mais elevados no processo HTC e produtos carbonáceos com maior grau de carbonização (REICHE *et al.*, 2015).

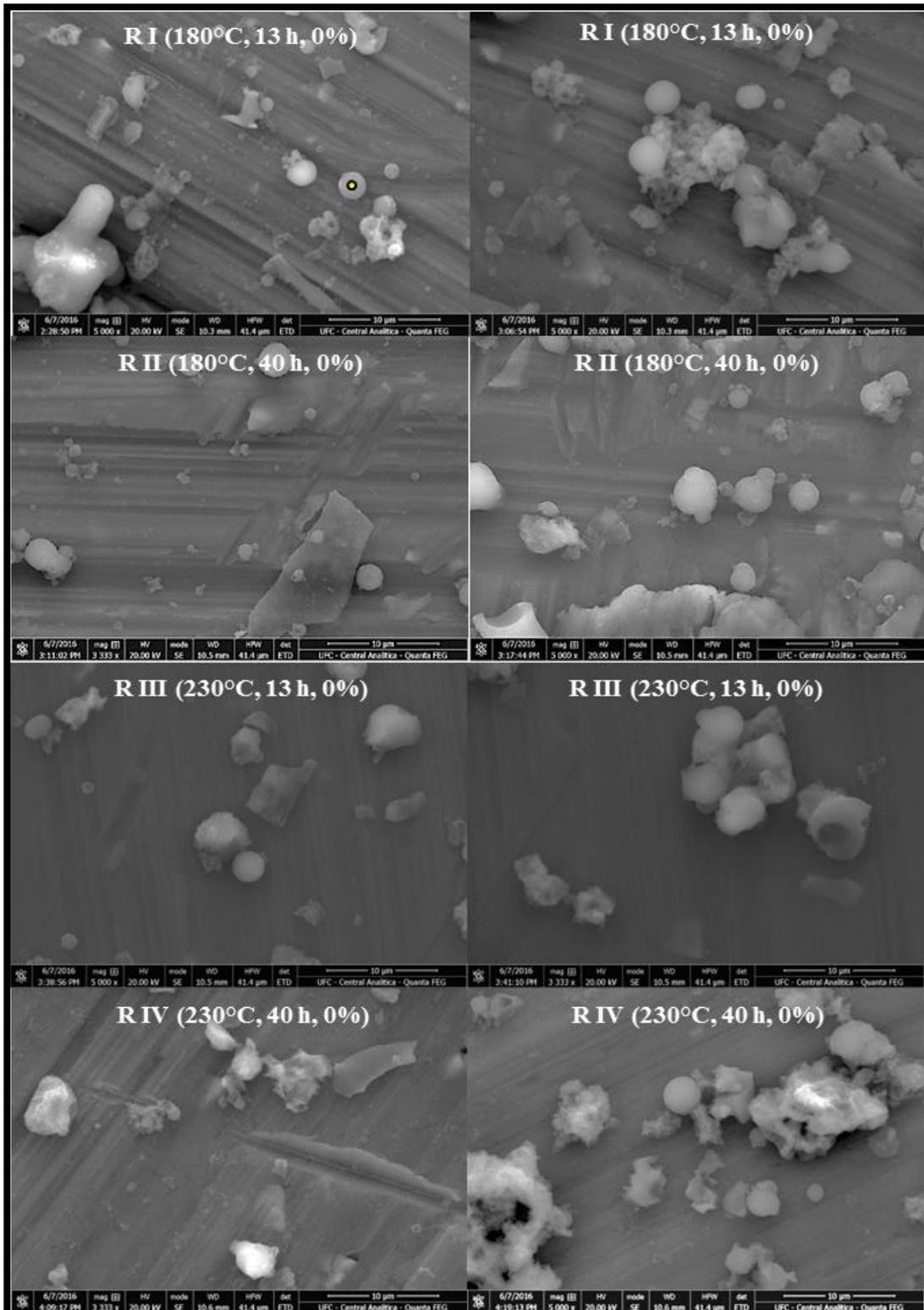
A Tabela 10 resume as morfologias observadas nos carbonos hidrotérmicos. Especificamente, para amostras preparadas com ácido, quando a temperatura aumentou para 230 °C, o número de partículas com morfologia esférica também aumentou. O diâmetro médio das esferas foi de aproximadamente 3 µm. Adicionalmente, as esferas apresentam macroporos na sua superfície. Estes poros poderiam ser formados quando, por exemplo, uma partícula inorgânica foi expelida durante a formação da esfera. Gao *et al.* (2016) descreveram que as nano/microesferas se originam da decomposição de hemicelulose e celulose (GAO *et al.*, 2016). A literatura também sugere que morfologias irregulares observadas no carbono hidrotérmico podem ser atribuídas a lignina menos degradada (SOUTO; CALADO, 2015; XU *et al.*, 2015). Contudo, nesta Tese, tais morfologias também poderiam estar associadas às fases inorgânicas.

Figura 77 - Imagens MEV dos carbonos produzidos na presença de ácido fosfórico.



Fonte: Autor.

Figura 78 - Imagens MEV dos carbonos hidrotérmicos produzidos sem ácido fosfórico.



Fonte: Autor.

## CONCLUSÃO:

Nesta Tese foram preparados sistemas inorgânicos-carbono pelo método de carbonização hidrotérmica (HTC) em condições moderadas, variando parâmetros reacionais como temperatura, tempo de residência e concentração dos reagentes.

Compósitos  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  foram preparados pelo método HTC adicionando diferentes quantidades de nitrato de ferro (III) (0,3, 0,6 e 1,2g) à glicose (massa fixa) mantendo constantes os parâmetros temperatura (190 °C), tempo de residência (9 h) e taxa de aquecimento (10 °C/min). A concentração nominal de ferro foi de aproximadamente 11, 23 e 46 % de ferro em relação à massa de carbono presente no precursor. Em etapa posterior, o compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$  foi tratado termicamente em 500 °C sob fluxo contínuo de  $\text{N}_2$  promovendo a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  resultando no compósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ . Esse último apresentou partículas com morfologia esféricas de ordem micrométrica, no intervalo de 0,8 – 4,6  $\mu\text{m}$ . Além disso, nanopartículas de magnetita com diâmetros variando entre 8 e 11 nm foram identificadas nestes compósitos. Tais compósitos reúnem propriedades interessantes para aplicação em remediação ambiental tais como: superfície funcionalizada com grupos oxigenados, área superficial média, variando de 71,54 a 162,63  $\text{m}^2/\text{g}$  em função do teor de carbono e boa magnetização (13,1 para 34,3  $\text{emu/g}$ ) crescendo com o aumento de teor de magnetita. Os experimentos de adsorção de Cr(VI) com os compósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$  indicaram que a maior parte do cromo foi adsorvida nas primeiras horas de contato e a capacidade máxima de adsorção cresceu com o aumento da concentração de ferro nos compósitos variando entre 826 a 1508  $\mu\text{g/g}$ .

Compósitos óxido de ferro@carbono também foram preparados por HTC adicionando diferentes massas de nitrato de ferro (III) (0,6, 1,2 e 2,4g) em uma massa fixa (1,0 g) bagaço de cana-de-açúcar. As reações foram conduzidas variando os parâmetros temperatura (190 e 230 °C), tempo de residência (9, 24 e 48 h), além da massa de nitrato de ferro. Esses compósitos são formados por camadas de carbono encapsulando nanopartículas de óxidos de ferro formados por hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), com diâmetros variando entre 5 e 11 nm. Na temperatura de 230 °C observou-se maior grau de carbonização da biomassa, conforme evidenciado pelo aumento da intensidade das bandas em aproximadamente 1600 e 1511  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros FTIR referente às ligações C=C de domínios aromáticos. As amostras preparadas com maiores quantidades de nitrato de ferro (III) e na maior temperatura (230 °C) apresentaram elevados resíduos de óxidos de ferro. Tal fato pode estar relacionado com o aumento do pH final da reação. Os compósitos apresentam

resposta magnética devida à presença de maguemita em sua constituição. Estes compostos apresentaram-se como aglomerados irregulares constituídos por micro e nanopartículas.

A carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça foi realizada na presença de ácido fosfórico com concentração variando de 0 a 4 % (v/v), temperatura de 180 ou  $230 \pm 10$  °C e tempo de residência de 13 e 40 h. No intervalo de concentração utilizado para o ácido não foi possível identificar contribuição significativa para o grau de carbonização nos carbonos hidrotérmicos. Por outro lado, o ácido fosfórico tem papel chave na formação das fases inorgânicas que favorecem o aumento do rendimento. Considerando os carbonos hidrotérmicos (CH), estes materiais têm uma quantidade substancial de material carbonáceo, sendo sua natureza influenciada, sobretudo, pela temperatura. O meio reacional ácido promove a oxidação de carbono superficial a ácido carboxílico em todos os tratamentos realizados, contudo na presença do ácido fosfórico tal oxidação foi mais intensa. A presença deste grupo funcional químico é um ponto importante devido à sua capacidade de interagir com moléculas hidrofílicas e cátions. Além disso, os teores de carbono e nitrogênio aumentaram quando a temperatura aumentou de 180 para 230 °C.

Os carbonos hidrotérmicos são estruturalmente amorfos e composicionalmente semelhantes à lignita, de acordo com os resultados de DRX e análise elementar CHNS. O tratamento hidrotérmico de ambos os resíduos na presença de ácido fosfórico também promoveu a precipitação de macronutrientes da vinhaça como fases de fosfato, tais como  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $MgHPO_4 \cdot 1,2H_2O$ ,  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$  e  $Ca_3(P_3O_9)_2 \cdot 10H_2O$ . Devido à presença destes compostos os teores de cinzas dos carbonos hidrotérmicos foram muito elevados (acima de 10%). Assim, carbonos hidrotérmicos preparados a partir de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça mostraram conter elementos como N, P, Ca, Mg, K e C e grupos funcionais orgânicos em suas respectivas composições, sugerindo grande potencial para uso como fertilizante para melhorar a qualidade do solo.

**REFERÊNCIAS:**

- ALIAHMAD, M.; NASIRI MOGHADDAM, N. Synthesis of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles. **Materials Science-Poland**, v. 31, n. 2, p. 264–268, 2013.
- AROGUZ, A. Z.; SAYILI, G. The synthesis of silica-coated magnetic nanoparticles and using as adsorbent. **Polymer Bulletin**, p. 1–20, 2016.
- ARRUEBO, M. *et al.* Magnetic nanoparticles Controlled release of drugs from nanostructured functional materials. **Review Literature And Arts Of The Americas**, v. 2, n. 3, p. 22–32, 2007.
- ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. *Ciência e engenharia dos materiais*. **Cengage Learning**, 3ª edição, 2015.
- BACCILE, N. *et al.* Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS  $^{13}\text{C}$  NMR investigations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 9644–9654, 2009.
- BARGMANN, I. *et al.* Hydrochar and biochar effects on germination of spring barley. **Journal of Agronomy and Crop Science**, v. 199, n. 5, p. 360–373, 2013.
- BARGMANN, I. *et al.* Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 1, p. 48–58, 2014.
- BASSO, D. *et al.* Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. **Waste Management**, v. 47, p. 114–121, 2016.
- BEKELE, A. *et al.* Use of biochar and oxidized lignite for reconstructing functioning agronomic topsoil: effects on soil properties in a greenhouse study. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 95, p. 269–285, 2015.
- BERGE, N. D. *et al.* Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.
- BERGIUS, F. Chemical Reactions under High Pressure. n. January 18th, 2016, 1932.
- BERGIUS, F. Beitrage zur Theorie der Kohleentstehung. **Die Naturwissenschaften**, v. 6, 1928.
- BIZETO, M. A. Materiais híbridos. Disponível em: [http://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimicaviva\\_materiaishibridos](http://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimicaviva_materiaishibridos). Acesso: 21/09/2016.
- BOYLES, M. S. P. *et al.* Chitosan functionalisation of gold nanoparticles encourages particle uptake and induces cytotoxicity and pro-inflammatory conditions in phagocytic cells, as well as enhancing particle interactions with serum components. **Journal of nanobiotechnology**, v.

13, p. 84, 2015.

BOUSSARSAR, H.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Optimization of sugarcane bagasse conversion by hydrothermal treatment for the recovery of xylose. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6537–6542, 2009.

CAO, C. *et al.* In situ preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanoparticles via a novel reduction-precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. **Powder Technology**, v. 260, p. 90–97, 2014.

CARRIER, M. *et al.* Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 24–32, 2012.

CHEN, T. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of carbon@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with high adsorption capacity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 3, p. 1381–1387, 2014.

CHEN, W. H.; YE, S. C.; SHEEN, H. K. Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 195–203, 2012.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. Second ed., 2004.

CUI, X.; ANTONIETTI, M.; YU, S. H. Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates. **Small**, v. 2, n. 6, p. 756–759, 2006.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction Magnetic Materials**. 1 st ed., 1972.

CUNHA, T. J. F. *et al.* Soil organic matter and fertility of anthropogenic dark earths (Terra Preta de Índio) in the Brazilian Amazon basin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 1, p. 85–93, 2009.

DANSO-BOATENG, E. *et al.* Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 318–327, 2015.

DAR, M. I.; SHIVASHANKAR, S. A. Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity. **RSC Advances**, v. 4, n. 8, p. 4105–4113, 2014.

DONADEL, K. *et al.* Synthesis and characterization of the iron oxide magnetic particles coated with chitosan biopolymer. **Materials Science and Engineering C**, v. 28, n. 4, p. 509–514, 2008.

EPA: Soil and waste pH. Method 9045D. Environmental Protection Agency, Washington, DC (2004).

- FAHMI, A. *et al.* Functional hybrid materials. **Materials Today**, v. 12, n. 5, p. 44–50, 2009.
- FALCO, C. *et al.* Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. **Carbon**, v. 62, p. 346–355, 2013.
- FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M.-M. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. **Green Chemistry**, v. 13, p. 3273, 2011.
- FARIA, R.N.;LIMA,L.F.C.P. Introdução ao Magnetismo dos Materiais. **Livraria da Física**, São Paulo, 2005.
- FEI, H. *et al.* Preparation of carbon-coated iron oxide nanoparticles dispersed on graphene sheets and applications as advanced anode materials for lithium-ion batteries. **Nano Research**, v. 7, n. 4, p. 1–9, 2014.
- FUERTES, A. B.; SEVILLA, M. High-surface area carbons from renewable sources with a bimodal micro-mesoporosity for high-performance ionic liquid-based supercapacitors. **Carbon**, v. 94, p. 41–52, 2015.
- FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Society of Chemical Industry**, v. 4, p. 160-177, 2010.
- GAO, Y. *et al.* Physicochemical, pyrolytic, and combustion characteristics of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of biomass. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 4113–4133, 2016.
- GILL, C. S.; PRICE, B. A.; JONES, C. W. Sulfonic acid-functionalized silica-coated magnetic nanoparticle catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 145–152, 2007.
- GOMEZ-ROMERO, P.; SANCHEZ, C. Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials. **New Journal of Chemistry**, v. 29, p. 57, 2005.
- GONG, Y. *et al.* An Efficient Way To Introduce Hierarchical Structure into Biomass- Based Hydrothermal Carbonaceous Materials. 2014.
- GU, J. *et al.* In situ carbon template-based strategy to fabricate ferrite hollow spheres and their magnetic property. **Journal of Crystal Growth**, v. 320, n. 1, p. 46–51, 2011.
- GUIMARAES, A.P.; Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos.**edusp**, São Paulo, 2009.
- GUO, S. *et al.* Characteristic evolution of hydrochar from hydrothermal carbonization of corn stalk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 116, p. 1–9, 2015.

- HAUL, R. Das Portrait: Freidrich Berguis (1884-1949). **Chemie in unserer Zeit**, v. 19, n. 2, p. 59–67, 1985.
- HAGURA, N. *et al.* Characterization of silica-coated silver nanoparticles prepared by a reverse micelle and hydrolysis-condensation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 200–205, 2010.
- HANDKE, M.; MOZGAWA, W. Vibrational spectroscopy of the amorphous silicates. **Vibrational Spectroscopy**, v. 5, n. 1, p. 75–84, 1993.
- HAMMOND, C. R. **The Elements**. v. 245, n. June, 1999.
- HE, C.; GIANNIS, A.; WANG, J. Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. **Applied Energy**, v. 111, p. 257–266, 2013.
- HOEKMAN, S. K. *et al.* Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 3, n. 2, p. 113–126, 2013.
- HU, B. *et al.* Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. **Advanced Materials**, v. 22, n. 7, p. 813–828, 2010.
- INOUE, S. *et al.* Behaviour of nitrogen during liquefaction of dewatered sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, v. 12, n. 6, p. 473–475, 1997.
- JIA, Z. *et al.* Preparation and application of novel magnetically separable ??-Fe 2O<sub>3</sub>/activated carbon sphere adsorbent. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 11, p. 861–865, 2011.
- JIANG, W. *et al.* Preparation and mechanism of magnetic carbonaceous polysaccharide microspheres by low-temperature hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 22, p. 2741–2747, 2011.
- JOSÉ, N. M.; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, L. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.
- KABYEMELA, B. M. *et al.* Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 2888–2895, 1999.
- KALDERIS, D. *et al.* Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. **Solid Earth**, v. 5, n. 1, p. 477–483, 2014.
- 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 and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 9023–9031, 2012.
- KARP, S. G. *et al.* Pretreatment strategies for delignification of sugarcane bagasse: A Review. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 56, n. 4, p. 679–689, 2013.
- KICKELBICK, G. **Introduction to hybrid materials. Hybrid materials.** [s.l: s.n.].
- KLUCHOVA, K. *et al.* Superparamagnetic maghemite nanoparticles from solid-state synthesis - Their functionalization towards peroral MRI contrast agent and magnetic carrier for trypsin immobilization. **Biomaterials**, v. 30, n. 15, p. 2855–2863, 2009.
- (KOBAYASHI *et al.*, 2005) KOBAYASHI, Y. *et al.* Silica coating of silver nanoparticles using a modified Stöber method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 2, p. 392–396, 2005.
- KREULEN D.; VAN SELMS F. Thermische zersetzung van lignin and humin bei relativ niedrigen temperaturen. **Brennstoff Chemie**, v. 38, p. 49-54, 1957.
- KRSTIC, S. *et al.* Structural properties of carbon microspheres obtained by hydrothermal treatment of fructose. **Zastita materijala**, v. 56, n. 2, p. 155–158, 2015.
- LEE, J. *et al.* Simple synthesis of functionalized superparamagnetic magnetite/silica core/shell nanoparticles and their application as magnetically separable high-performance biocatalysts. **Small**, v. 4, n. 1, p. 143–152, 2008.
- LEE, S. J. *et al.* Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 282, n. 1–3, p. 147–150, 2004.
- LEHMANN, J. *et al.* Biochar effects on soil biota - A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 2011.
- LI, Y. *et al.* Fabrication of carbon/SiO<sub>2</sub> composites from the hydrothermal carbonization process of polysaccharide and their adsorption performance. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 320–328, 2016.
- LI, J.; LIU, C. Carbon-coated copper nanoparticles: synthesis, characterization and optical properties. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 7, p. 1474, 2009.
- LI, T. *et al.* Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water. **Applied Clay Science**, v. 93-94, p. 48–55, 2014.
- 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.

- LIBRA, J. A *et al.* Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 2011.
- LIU, H. *et al.* Magnetic mesoporous clay adsorbent: Preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 194, p. 72–78, 2014.
- LIU, F.; GUO, M. Comparison of the characteristics of hydrothermal carbons derived from holocellulose and crude biomass. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 4, p. 1624–1631, 2015.
- LOH, Y. R. *et al.* Review Sugarcane bagasse - The future composite material: A literature review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 75, p. 14–22, 2013.
- LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 2007.
- LU, X. *et al.* Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 180–190, 2013.
- MA, D. *et al.* Multifunctional Nano-Architecture for Biomedical Applications. n. 6, p. 1920–1927, 2006.
- MAKRESKI, P. *et al.* Minerals from Macedonia: XIV. Identification of some sulfate minerals by vibrational (infrared and Raman) spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 39, n. 2, p. 229–239, 2005.
- MARONEZE, M. M. *et al.* A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.
- 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.
- MERCANTE, L. A. *et al.* Magnetic properties of nanoscale crystalline maghemite obtained by a new synthetic route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 19, p. 3029–3033, 2012.
- MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 1–19, 2010.
- MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane

ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, 2015.

MOHAN, D. *et al.* Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 191–202, 2014.

NADEEM, K. *et al.* Spin-glass freezing of maghemite nanoparticles prepared by microwave plasma synthesis. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 11, p. 1–7, 2012.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part A**. Sixth ed., 2009.

NAZARI, M. *et al.* Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 99, 2014.

OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* Magnetic zeolites: A new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. **Water Research**, v. 38, n. 17, p. 3699–3704, 2004.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma Revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 123–130, 2013.

OLIVEIRA, I. *et al.* Hydrothermal carbonization of agricultural residues. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 138–146, 2013.

PARSHETTI, G. K.; KENT HOEKMAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 683–689, 2013.

PAULA, M. O. DE *et al.* Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 353–357, 2009.

PEHLIVAN, E. *et al.* Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As(V) from aqueous solutions. **Food Chemistry**, v. 138, n. 1, p. 133–138, 2013.

PEREIRA, B.; CARNEIRO, A. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA DE Eucalyptus ATRAVÉS DE TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA. **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, p. 567–576, 2013.

POLETTI, M.; PISTOR, V.; ZATTERA, A. J. Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose. **Cellulose – Fundamental Aspects**, p. 45–68, 2013.

QI, Y. *et al.* Mechanism for the formation and growth of carbonaceous spheres from sucrose

by hydrothermal carbonization. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 6, n. 25, p. 20814–20823, 2016.

QIU, B. *et al.* Cellulose derived magnetic mesoporous carbon nanocomposites with enhanced hexavalent chromium removal. **Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability**, v. 2, p. 17454–17462, 2014.

QIU, B. *et al.* Cr(VI) removal by magnetic carbon nanocomposites derived from cellulose at different carbonization temperatures. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 18, p. 9817–9825, 2015.

RAMSURN, H. *et al.* Enhancement of biochar gasification in alkali hydrothermal medium by passivation of inorganic components using Ca(OH)<sub>2</sub>. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2389–2398, 2011.

RANJITHKUMAR, V.; SANGEETHA, S.; VAIRAM, S. Synthesis of magnetic activated carbon/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 273, p. 127–135, 2014.

REDDY, D. H. K.; LEE, S. M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 201-202, p. 68–93, 2013.

REGIEL-FUTYRA, A. *et al.* Development of noncytotoxic chitosan-gold nanocomposites as efficient antibacterial materials. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 2, p. 1087–1099, 2015.

REICHE, S. *et al.* Influence of synthesis pH and oxidative strength of the catalyzing acid on the morphology and chemical structure of hydrothermal carbon. **ChemPhysChem**, v. 16, n. 3, p. 579–587, 2015.

REZA, M. T. *et al.* Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. **Applied Bioenergy**, v. 1, n. 1, p. 11–29, 2014.

REZA, M. T. *et al.* Production, characterization, and biogas application of magnetic hydrochar from cellulose. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 34–43, 2015.

REZA, M. T. *et al.* Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 352–361, 2014.

ROMÁN, S. *et al.* Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 103, p. 78–83, 2012.

RUYTER, P. Coalification model. **Fuel**, v. 61, p. 1182–1187, 1982.

SABIO, E. *et al.* Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables. **Waste Management**, v. 47, p. 122–132,

2016.

SANCHEZ, C. *et al.* Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3559–3592, 2005.

SATO, S.; COMERFORD, N. B. Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid Brazilian Ultisol. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 29, n. 5, p. 685–694, 2005.

SCHNEIDER, D. *et al.* Characterization of biochar from hydrothermal carbonization of bamboo. **International Journal of Energy and Environment**, v. 2, n. 4, p. 647–652, 2011.

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

SINGH, R. *et al.* Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: An ecological perspective. **Ecological Engineering**, v. 77, p. 324–347, 2015.

SOUTO, F.; CALADO, V. Fibras de carbono a partir de lignina : uma revisão da literatura Carbon fiber from lignin : a literature review. **Revista Matéria**, v. 20, n. 1, p. 100–114, 2015.

STOLTZENBERG, D. Fritz Haber, Carl Bosch und Friedrich Bergius—Protagonisten der Hochdrucksynthese. **Chemie in unserer Zeit**, 1999.

SUN, D. *et al.* Cr(VI) removal by magnetic carbon nanocomposites derived from cellulose at different carbonization temperatures. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 9817–9825, 2015.

SUN, M. *et al.* Dual-Color Fluorescence Imaging of Magnetic Nanoparticles in Live Cancer Cells Using Conjugated Polymer Probes. **Scientific Reports**, v. 6, n. February, p. 22368, 2016.

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.

TITIRICI, M. M. Hydrothermal Carbonisation: A Sustainable Alternative to Versatile Carbon Materials. **Doctoral Thesis**, p. 1–351, 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. 103–116, 2010.

TITIRICI, M. M. *et al.* Sustainable carbon materials. **Chemical Society reviews**, v. 44, p. 250–290, 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, 2012.

UCHIMIYA, M. *et al.* Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 935–940, 2010.

US EPA. Soil and waste pH. **Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015**, n. November, p. 1–5, 2015.

US EPA. Method 3050B - Acid digestion of sediments, sludges, and soils. **1996**, n. December, p. 12, 1996.

WALFORD, S. Sugarcane bagasse: how easy is it to measure its constituents? **Proceedings of the 81st Annual Congress of the South**, p. 266–273, 2008.

WANG, L. *et al.* Low-temperature hydrothermal synthesis of  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for fast Congo red removal. **Dalton transactions**, v. 42, n. 7, p. 2572–9, 2013.

WANG, J. *et al.* Synthesis of Fe/Fe<sub>3</sub>C nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped carbon with single-source molecular precursor for the oxygen reduction reaction. **Carbon**, v. 75, p. 381–389, 2014.

WU, W. *et al.* Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 23501, 2015.

XIAO, L. P. *et al.* Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 118, n. August, p. 619–623, 2012.

XU, G. *et al.* Recent Advances in Biochar Applications in Agricultural Soils: Benefits and Environmental Implications. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 40, n. 10, p. 1093–1098, 2012.

XU, K. *et al.* The precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate for P and K recovery from synthetic urine. **Water Research**, v. 80, p. 71–79, 2015.

XUE, Y. *et al.* Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 673–680, 2012.

YANG, H. *et al.* Synthesis of a carbon@Rectorite nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of methylene blue and neutral red from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-13, 2015.

YU, G. *et al.* Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>@C spheres as an excellent catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 3, p. 935–937, 2010.

YUAN, J. H.; XU, R. K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3488–3497, 2011.

ZHANG, M. *et al.* Ultrafast/stable lithium-storage electrochemical performance of Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

- 4 /carbon nanocomposites as lithium-ion battery anode. **Materials Letters**, v. 185, p. 282–285, 2016.
- ZHANG, Q. *et al.* Ag/TiO<sub>2</sub> and Ag/SiO<sub>2</sub> composite spheres: synthesis, characterization and antibacterial properties. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 3, n. 25, p. 9739, 2013.
- ZHANG, Z. *et al.* Assembly of magnetic nanospheres into one-dimensional nanostructured carbon hybrid materials. **Langmuir**, v. 26, n. 9, p. 6676–6680, 2010.
- ZHANG, J.; WANG, L.; ZHANG, Q. Hydrothermal carbonization synthesis of BaZn<sub>2</sub>F<sub>16</sub>O<sub>27</sub>/carbon composite microwave absorbing materials and its electromagnetic performance. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 4, p. 2538–2543, 2015.
- ZHAO, N. *et al.* One-pot synthesis of uniform Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals encapsulated in interconnected carbon nanospheres for superior lithium storage capability. **Carbon**, v. 57, p. 130–138, 2013.
- ZHAO, X. *et al.* Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1188, n. 2, p. 140–147, 2008.
- ZHENG, J. *et al.* One-step solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C core – shell nanoparticles with tunable sizes. **Materials Letters**, v. 23, p. 197–201, 2012.
- ZHENG, W. Using Biochar as a Soil Amendment for Sustainable Agriculture. **The Sustainable Agriculture**, v. 7276, n. December, 2010.
- ZHOU, X. *et al.* Hydrothermal synthesis of magnetic carbon microspheres for effective adsorption of Cd(II) in water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 7, p. 1051–1059, 2014.
- ZHU, J. *et al.* Mesoporous magnetic carbon nanocomposite fabrics for highly efficient Cr(VI) removal. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 7, p. 2256–2265, 2014.
- ZHU, Q.; TAO, F.; PAN, Q. Fast and selective removal of oils from water surface via highly hydrophobic core-shell Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C nanoparticles under magnetic field. **American Chemical Society Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 11, p. 3141–3146, 2010.
- ZHU, X. *et al.* Facile fabrication of magnetic carbon composites from hydrochar via simultaneous activation and magnetization for triclosan adsorption. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 10, p. 5840–5848, 2014.
- ZHU, X. *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, X. *et al.* Novel and high-performance magnetic carbon composite prepared from waste hydrochar for dye removal. **American Chemical Society Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 4, p. 969–977, 2014.

ZHU, X. *et al.* Environmental performances of hydrochar-derived magnetic carbon composite affected by its carbonaceous precursor. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 75, p. 60713–60722, 2015.

ZHU, Y. *et al.* Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by the iron (III)-impregnated sorbent prepared from sugarcane bagasse. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 9, p. 463-472, 2012.