



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

MÁRCIO JUSTI LARANJA

Reaproveitamento de subprodutos da indústria sucroenergética para o desenvolvimento de materiais carbonáceos (magnéticos) e aplicação como novos adsorventes de contaminantes ambientais

São José do Rio Preto - SP

2024

MÁRCIO JUSTI LARANJA

Reaproveitamento de subprodutos da indústria sucroenergética para o desenvolvimento de materiais carbonáceos (magnéticos) e aplicação como novos adsorventes de contaminantes ambientais

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

FAPESP- Processo 2021/09126-3

Orientador: Prof^a. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti

Coorientadores: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira

São José do Rio Preto
2024

L318r

Laranja, Márcio Justi

Reaproveitamento de subprodutos da indústria sucroenergética para o desenvolvimento de materiais carbonáceos (magnéticos) e aplicação como novos adsorventes de contaminantes ambientais / Márcio Justi Laranja. -- São José do Rio Preto, 2024

154 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Márcia Cristina Bisinoti

Coorientador: Odair Pastor Ferreira

1. Carbonização hidrotérmica. 2. Contaminantes ambientais. 3. Ativação termoquímica. 4. Bagaço de cana. 5. Carvão magnético. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Márcio Justi Laranja

Reaproveitamento de subprodutos da indústria sucroenergética para o desenvolvimento de materiais carbonáceos (magnéticos) e aplicação como novos adsorventes de contaminantes ambientais

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES
FAPESP- Processo 2021/09126-3

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto
Orientadora

Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi
UEM – Maringá/PR

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
UEL – Londrina/PR

Prof. Dr. Émerson Rodrigues de Camargo
UFSCar – São Carlos/SP

Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida
UEM – Maringá/PR

São José do Rio Preto
08 de fevereiro de 2024

DEDICATÓRIA

- À Deus, acima de todas as coisas, agradeço por ter me guiado e protegido durante toda a minha caminhada, concedendo-me entendimento, saúde e forças para me manter firme na busca dos meus objetivos.
- À minha eterna companheira e amor da minha vida, Nathália, por todo o carinho, apoio, dedicação e compreensão em diversos momentos durante essa jornada.
- Ao meu querido companheirinho de 4 patas, meu gatinho Heisenberg, por todos os momentos de felicidade, ronronados e brincadeiras durante todos esses 35 meses em que está comigo.
- À minha mãe, Rosimeire, por todo o amor e apoio incondicional que tem me dado em todos esses anos de estudo, sempre me incentivando em todos os meus projetos e sonhos.
- Ao meu irmão, Fabiano, pela amizade, pelos ricos diálogos sobre o mundo, me ensinando sempre a olhar as coisas sob diferentes óticas.
- À minha vó, Isaura, por todo o amor e apoio, além dos deliciosos almoços de Domingo, onde nos reunimos em família em momentos de confraternização.
- À CETESB, pela oportunidade de fazer um estágio nesta etapa final, e a todos os técnicos que dedicaram uma parte do tempo para dividir seu conhecimento na área ambiental. Também agradeço à Anna, Sabrina e Vitória, pela amizade e ótimos papos durante o almoço.

AGRADECIMENTOS

- À minha orientadora, professora Márcia, ao meu coorientador, professor Odair e ao professor Altair, por todas as discussões enriquecedoras em que aprendi muito, acompanhando todo o meu progresso, e contribuindo em diferentes etapas para o desenvolvimento desse trabalho.
- Aos professores Andrelson, César, Emerson e Vitor por terem aceitado o convite para compor a banca de defesa desta Tese, por todas as contribuições e considerações que foram feitas para a melhoria do texto e todas as discussões levantadas para avançar nessa pesquisa.
- À Universidade Estadual Paulista (UNESP), ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE) e ao programa de pós-graduação em Química (PPG Química), por toda a infraestrutura fornecida para o desenvolvimento desse doutorado.
- O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço pela bolsa de estudos que recebi durante 4 anos do doutorado. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento do Laboratório, o que possibilitou a aquisição de reagentes e manutenção dos equipamentos imprescindíveis ao desenvolvimento dessa pesquisa.
- Aos docentes e técnicos do Departamento de Química e Ciências Ambientais (DQCA), que sempre foram muito prestativos e me deram muito apoio, tanto em termos de conhecimento nas aulas, quanto em suporte nos experimentos, especialmente à técnica Daniela que me deu todo o suporte nas análises de HPLC-DAD e na extração SPE.
- Ao Prof. Dr. Maurício Boscolo, pela possibilidade de realizar as análises de TG, DRX, FTIR para caracterização dos materiais desenvolvidos nesta Tese. Agradeço também à Universidade Federal do Ceará (UFC), Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN) e Universidade Estadual de Londrina (UEL), pelas análises de MEV-EDS, VSM e BET realizadas para complementar a caracterização desses materiais. Em especial, agradeço ao Francisco Holanda por todo o apoio dado nessas análises.
- Aos editores e revisores das revistas científicas que contribuíram para o aperfeiçoamento dos artigos científicos desenvolvidos durante a pesquisa.
- A todos os meus amigos do LECA pelo apoio no dia-a-dia e os bons momentos de risada e descontração que tornaram mais leve o ambiente.
- À querida amiga Gabriela, que tive o prazer de coorientar durante o doutorado, tornando-se uma amiga de grande confiança, com a qual pude contar nos mais diversos momentos e que me ajudou nos experimentos realizados.
- Enfim, gostaria de agradecer imensamente a todas as pessoas, que direta ou indiretamente, contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal, cada um de vocês é responsável por colocar um tijolo para pavimentar o caminho que trilhei.

“Tudo o que temos de decidir é o que fazer
com o tempo que nos é dado.”

Gandalf

O Senhor dos Anéis – A Sociedade do Anel – J.R.R.Tolkien (1954)

RESUMO

O bagaço de cana e a vinhaça, biomassas obtidas como subprodutos da cadeia produtiva do etanol e do açúcar, têm instigado pesquisas no intuito de fazer seu reaproveitamento. Nesse contexto, a carbonização hidrotérmica (CHT) permite o seu emprego na produção de materiais ricos em carbono e nutrientes – carvão hidrotérmico (CH) – com aplicação como condicionante de solos. A CHT também é usada na síntese de nanocompósitos - carvões magnéticos (CM) – a partir de glicose, sacarose e celulose, para aplicação como adsorventes. O objetivo desta Tese foi avaliar o emprego do bagaço de cana na produção de CM por CHT visando sua aplicação na adsorção de contaminantes ambientais de diferentes cargas: azul de metileno-AM (catiônico), cromo VI (aniônico) e fipronil (sem carga). Além disso, foi realizada a ativação termoquímica dos CM com KOH, avaliando-se os efeitos sobre a composição, estrutura, textura, morfologia desses materiais e na remoção desses contaminantes. Em outra frente, a ativação com KOH foi usada no desenvolvimento de materiais porosos (carvões hidrotérmicos ativados-CHA) a partir de CH obtido do bagaço de cana e vinhaça, avaliando-se os efeitos sobre a composição, estrutura, textura e morfologia de CH. Ainda, a remoção de fipronil por esses materiais foi avaliada, visando futura aplicação no solo. Foi observada a incorporação de Fe na estrutura carbonácea dos CM, que se distribuiu de forma homogênea nos CM, sendo verificada resposta magnética desses materiais logo após a CHT. Os CM apresentaram uma superfície rica em grupos oxigenados, especialmente de grupos fenólicos, apresentando baixa área específica. Após a ativação com KOH, foi observada a intensificação da magnetização e o desenvolvimento de porosidade nos CM, resultando em maiores áreas específicas. Os carvões magnéticos ativados oriundos de CM-250 e CM-270°C se destacaram como adsorventes de AM (100,4-177,5 mg g⁻¹), fipronil (303,7-345,6 mg g⁻¹) e Cr (VI) (20,32 mg g⁻¹). A ativação com KOH causou a diminuição dos teores de Ca e Mg e o aumento dos teores de K nos CHA. Também foram observadas maiores razões O/C e maiores quantidades de grupos carboxílicos. Além disso, os CHA apresentaram maior estabilidade térmica do que CH, assim como maior porosidade e áreas específicas mais elevadas, refletindo nas maiores remoções de fipronil obtidas para os CHA produzidos a 700°C. Desse modo, é possível inferir que CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1 possuem um potencial maior de reter o fipronil do que CH, o que poderá ser confirmado em estudos futuros, após aplicação no solo.

Palavras-chave: Bagaço de cana-de-açúcar. Vinhaça. Azul de metileno. Cromo (VI). Fipronil. Ativação termoquímica. Carvão hidrotérmico.

ABSTRACT

The sugarcane bagasse and vinasse, biomass generated as byproducts of the ethanol and sugar production chain, have motivated research to enable their reuse. In this context, hydrothermal carbonization (HTC) allows for its use in the production of carbon and nutrients-rich materials – hydrochar (HC) – with applications as soil conditioner. HTC has also been employed in the synthesis of nanocomposites - magnetic carbons (MC) – using glucose, sucrose and cellulose, for application as adsorbents. The objective of the Thesis was to assess the use of sugarcane bagasse in the production of MC by HTC aiming at their application in the adsorption of environmental contaminants with different charges: methylene blue (cationic), chromium VI (anionic), and fipronil (neutral). Additionally, the thermochemical activation of MC with KOH was conducted, evaluating the effects on the composition, structure, texture, morphology of these materials, and on the removal of these contaminants. On another front, KOH activation was used in the development of porous materials (activated hydrochar - AHC) from HC obtained from sugarcane bagasse and vinasse, evaluating the effects on the composition, structure, texture, and morphology of HC. Furthermore, the removal of fipronil by these materials was evaluated, aiming for future soil application. The incorporation of Fe into the carbonaceous structure of the MC was observed, which distributed uniformly within the MC, with magnetic response observed in these materials immediately after HTC. MC exhibited a surface rich in oxygenated groups, especially phenolic groups, with a low specific surface area. After activation with KOH, an intensification of magnetization and the development of porosity in the MC were observed, resulting in higher specific surface areas. The activated magnetic carbons derived from CM-250°C and CM-270°C stood out as adsorbents for MB (100.4-177.5 mg g⁻¹), fipronil (303.7-345.6 mg g⁻¹), and Cr (VI) (20.32 mg g⁻¹). The KOH activation led to a reduction in Ca and Mg contents and an increase in K contents in the AHC. Higher O/C ratios and greater amounts of carboxylic groups were also observed. Additionally, the AHC exhibited greater thermal stability than HC, as well as higher porosity and elevated specific surface areas, reflecting in higher fipronil removals for the AHC produced at 700°C. Thus, it can be inferred that CHA-700°C-2:1 and CHA-700°C-4:1 have a greater potential to retain fipronil than HC, which could be confirmed in future studies after soil application.

Keywords: Sugarcane bagasse. Vinasse. Methylene blue. Chromium (VI). Fipronil. Thermochemical activation. Hydrochar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da estrutura química da superfície do carvão hidrotérmico.	23
Figura 2. Esquema geral da produção do carvão magnético pelo método CHT: em duas etapas (a) e em etapa única (b).	26
Figura 3. a) Estruturas de ressonância do corante orgânico Azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$). b) Forma reduzida e oxidada do Azul de metileno.....	31
Figura 4. a) Espécies químicas aniônicas do Cromo (VI).....	33
Figura 5. Diagrama de especiação química do Cromo (VI).....	33
Figura 6. Estrutura química do Fipronil (a) e dos metabólitos obtidos após degradação por: (i) hidrólise: Fipronil-amida (b); (ii) redução: Fipronil-sulfeto (c); oxidação: Fipronil-sulfona (d) e (iv) fotólise: Fipronil-dessulfenil (e).	36
Figura 7. Esquema de produção do carvão hidrotérmico a partir de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça a partir do método de MELO et al. (2017).	41
Figura 8. Esquema de produção dos carvões magnéticos em única etapa utilizando o método da carbonização hidrotérmica (CHT), a partir de bagaço de cana-de-açúcar e Nitrato de ferro (III).	42
Figura 9. Esquema da ativação termoquímica utilizando KOH para a produção de carvões hidrotérmicos ativados (CHA) e carvões magnéticos ativados (CMA).	43
Figura 10. Esquema dos experimentos de adsorção para remoção de Azul de metileno, Cromo (VI) e Fipronil utilizando-se os materiais carbonáceos produzidos nesta Tese.	48
Figura 11. Diagrama de van Krevelen para CH e carvões hidrotérmicos ativados com KOH.	58
Figura 12. Quantidade de Ca, Mg, Fe e K quantificados por FAAS em CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1.	59
Figura 13. Curvas de TGA/DTG obtidas em atmosfera oxidante para as amostras de carvão hidrotérmico (CH), e após ativação com KOH, para CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA- 700°C-4:1.	61
Figura 14. Difractogramas de Raios-X de CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1.....	63
Figura 15. Espectros FTIR, obtidos no modo transmissão, para as amostras de CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1.	64
Figura 16. Quantidade de grupos funcionais ácidos determinados por titulação Boehm para as amostras de CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1.....	65
Figura 17. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . a) CH e suas ativações a 500°C com KOH (CHA-500°C-2:1 e CHA-500°C-4:1) com inset mostrando a isoterma de CH de forma ampliada; b) CH e suas ativações a 700°C com KOH (CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1); c) Distribuição dos tamanhos de poros entre 1 e 60 nm com inset mostrando, de forma ampliada, essa distribuição na faixa entre 1-10 nm.	68
Figura 18. Micrografias MEV do carvão hidrotérmico (a,b); CHA-500°C-2:1 (c,d); CHA-500°C-4:1 (e,f); CHA-700°C-2:1 (g,h) e CHA-700°C-4:1 (i,j).	70
Figura 19. Quantidade de Ca, Mg, Fe e K quantificados por FAAS, porcentagem de resíduo no TGA e magnetização de saturação (M_s) para as amostras de Bagaço de cana, carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH.....	74

Figura 20. Curvas de TGA/DTG medidas em atmosfera oxidante para as amostras de Bagaço de cana, CM-230°C, CM-250°C e CM-270°C.....	77
Figura 21. Curvas de TGA/DTG obtidas em atmosfera de ar sintético para as amostras de carvão magnético (CM-230°C) e após a ativação com KOH (CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-230°C-4:1-700°C).....	78
Figura 22. Curvas de TGA/DTG obtidas em atmosfera de ar sintético para as amostras de carvão magnético (CM-250°C) e após a ativação com KOH (CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C).....	78
Figura 23. Curvas de TGA/DTG obtidas em atmosfera de ar sintético para as amostras de carvão magnético (CM-270°C) e após a ativação com KOH (CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C).....	79
Figura 24. Difrátogramas obtidos na análise de Difração de Raios-X de CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C.	80
Figura 25. Difrátogramas obtidos na análise de Difração de Raios-X de CM-250°C, CMA-250°C-2:1-700°C, CMA-250°C-4:1-700°C.	81
Figura 26. Difrátogramas obtidos na análise de Difração de Raios-X de CM-270°C, CMA-270°C-2:1-700°C, CMA-270°C-4:1-700°C.	82
Figura 27. Perfis de VSM para os carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH. a) CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-230°C-4:1-700°C; b) CM-250°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C; c) CM-270°C, CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C.....	84
Figura 28. Comportamento das amostras de carvões magnéticos, antes e após ativação termoquímica com KOH, diante de um campo magnético produzido por um ímã de liga Nd/Fe/B (Campo magnético: 140,0 mT ^a ou 1.400 Oe).	85
Figura 29. Espectros FTIR, obtidos no modo transmissão, para as amostras do bagaço de cana-de-açúcar e carvões magnéticos CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-230°C-4:1-700°C.	86
Figura 30. Espectros FTIR, obtidos no modo transmissão, para as amostras do bagaço de cana-de-açúcar e carvões magnéticos CM-250°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C.	87
Figura 31. Espectros FTIR, obtidos no modo transmissão, para as amostras do bagaço de cana-de-açúcar e carvões magnéticos CM-270°C, CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C.	88
Figura 32. Quantidade de grupos funcionais ácidos determinados por titulação Boehm para CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C, CM-250°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C.	90
Figura 33. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o carvão magnético obtido a 230°C (CM-230°C) e suas ativações com KOH a 700°C (CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-230°C-4:1-700°C) com inset mostrando a isoterma de CM-230°C de forma ampliada;b) Distribuição dos tamanhos de poros entre 1 e 100 nm com inset mostrando, de forma ampliada, essa distribuição na faixa entre 1-10 nm.	92
Figura 34. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o carvão magnético obtido a 250°C (CM-250°C) e suas ativações com KOH a 700°C (CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C) com inset mostrando a isoterma de CM-250°C de forma ampliada; b) Distribuição dos	

tamanhos de poros entre 1 e 100 nm com inset mostrando, de forma ampliada, essa distribuição na faixa entre 1-10 nm.	93
Figura 35. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o carvão magnético obtido a 270°C (CM-270°C) e suas ativações com KOH a 700°C (CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C) com inset mostrando a isoterma de CM-270°C de forma ampliada; b) Distribuição dos tamanhos de poros entre 1 e 100 nm com inset mostrando, de forma ampliada, essa distribuição na faixa entre 1-10 nm.	94
Figura 36. Micrografias MEV mostrando a morfologia do Bagaço de cana-de-açúcar (a), CM-230°C (b), CM-250°C (c) e CM-270°C (d).	95
Figura 37. Micrografias MEV mostrando as morfologias de CM-230°C (a), CM-250°C (b), CM-270°C (c) e a alteração na morfologia dos carvões magnéticos após ativação com KOH na proporção de 2:1, CMA-230°C-2:1-700°C (d), CMA-250°C-2:1-700°C (e), CMA-270°C-2:1-700°C (f) e após ativação na proporção de 4:1, CMA-230°C-4:1-700°C (g) e CMA-250°C-4:1-700°C (h).	96
Figura 38. Perfil cinético de adsorção do corante Azul de metileno no carvão hidrotérmico. (Condições experimentais - [AM]: 25,0 mg L ⁻¹ ; dose de adsorvente: 6 g L ⁻¹ ; Tempos de contato: 30, 60, 120, 240, 480 e 1440 min; pH: 6,0).	98
Figura 39. Espectros UV-Vis obtidos, no modo absorção, do experimento da cinética de adsorção do corante Azul de metileno pelo carvão hidrotérmico, na faixa de comprimento de onda de 200-800 nm. (Condições experimentais - [AM]: 25,0 mg L ⁻¹ ; dose de adsorvente: 6 g L ⁻¹ ; Tempos de contato: 30, 60, 120, 240, 480 e 1440 min; pH: 6,0).	100
Figura 40. Isoterma de equilíbrio da adsorção do corante Azul de metileno pelo carvão hidrotérmico. (Condições experimentais - [AM]: 5,0-300,0 mg L ⁻¹ ; Dose do adsorvente: 6 g L ⁻¹ ; Tempo de contato: 240 min; pH natural da solução).	101
Figura 41. Comparação entre a adsorção de Azul de metileno (AM) pelo carvão hidrotérmico (CH) e carvões hidrotérmico ativados (CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1). (Condições experimentais - [AM]: 500,0 mg L ⁻¹ ; dose de adsorvente: 1 g L ⁻¹ ; pH: 6,0; Tempo de contato: 24h).	103
Figura 42. Perfil cinético de adsorção do Azul de metileno usando CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1. (Condições experimentais - [AM]: 500,0 mg L ⁻¹ ; Dose de adsorvente: 1,0 g L ⁻¹ ; Tempos de contato: 5, 10, 20, 45, 75, 120, 165, 225, 305 e 360 min; pH: 6,0).	104
Figura 43. Isoterma de equilíbrio de adsorção do Azul de metileno usando CHA-700°C-4:1. (Condições experimentais - [AM]: 10,0-1200,0 mg L ⁻¹ ; Dose do adsorvente: 1 g L ⁻¹ ; Tempo de contato: 225 min; pH natural da solução).	106
Figura 44. Comparação entre a adsorção de Azul de metileno (AM) pelos carvões magnéticos (CM-230°C, CM-250°C e CM-270°C) e carvões magnéticos ativados com KOH (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C, CMA-250°C-4:1-700°C, CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C). (Condições experimentais- [AM]: 300,0 mg L ⁻¹ ; dose de adsorvente: 1 g L ⁻¹ ; Tempo de contato: 24h; pH: 6,0;).	107
Figura 45. Perfil cinético de adsorção do Azul de metileno utilizando CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C como adsorventes. (Condições experimentais- [AM]: 300,0 mg L ⁻¹ ; Dose de adsorvente: 1,0 g L ⁻¹ ; Tempos de contato: 5, 10, 20, 45, 75, 120, 165, 225, 305 e 360 min; pH: 6,0).	108

Figura 46. Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante Azul de metileno em CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C. (Condições experimentais - [AM]: 10,0-1200,0 mg L ⁻¹ ; Dose do adsorvente: 1 g L ⁻¹ ; Tempo de contato: 165 min; pH natural da solução).....	110
Figura 47. Quantidade de cromo hexavalente removida pelos carvões magnéticos. (Condições experimentais- [Cr (VI)]: 1,0 mg L ⁻¹ para CM-250°C e [Cr (VI)]: 2,5 mg L ⁻¹ para CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C, CM-270°C e CMA-270°C-2:1-700°C; Dose de material: 0,5 g L ⁻¹ para CM-250°C e 1 g L ⁻¹ para os demais; Tempo: 24h; Agitação: 180 rpm).	112
Figura 48. Isoterma de equilíbrio da adsorção de Cr (VI) utilizando a) CM-250°C (Condições experimentais - [Cr (VI)]: 0,3-1,1 mg L ⁻¹ ; Dose de adsorvente: 0,5 g L ⁻¹ ; Tempo de contato: 10 h; pH: 5) b) CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C, CM-270°C e CMA-270°C-2:1-700°C. (Condições experimentais- [Cr (VI)]: 0,25-50,0 mg L ⁻¹ ; Tempo de contato: 24 h; Dose de adsorvente: 0,5 g L ⁻¹ ; pH- 5)	114
Figura 49. Quantidade de Fipronil adsorvida (mg g ⁻¹) pelos carvões magnéticos (CM-230°C e CM-250°C) e carvões magnéticos ativados (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C). (Condições experimentais - [Fipronil]: 2,0 mg L ⁻¹ ; Dose de adsorvente: 0,005 g L ⁻¹ ; Tempo de contato: 24h). O asterisco indica o carvão magnético ativado que apresentou diferença estatística em relação ao carvão magnético sem ativação, ao nível de confiança de 95% por meio da análise ANOVA.	116
Figura 50. Perfil cinético de adsorção do Fipronil utilizando CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C. (Condições experimentais - [Fipronil]: 2,0 mg L ⁻¹ ; Dose de adsorvente: 0,005 g L ⁻¹ ; Tempos de contato: 0,08, 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 e 24h).....	118
Figura 51. Quantidade de Fipronil removido (mg g ⁻¹) pelo carvão hidrotérmico (CH) e pelos carvões hidrotérmico ativados (CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1). (Condições experimentais - [Fipronil]: 2,0 mg L ⁻¹ ; Dose de adsorvente: 0,005 g L ⁻¹ ; Tempo de contato: 24h). O asterisco indica o carvão ativado que apresentou diferença estatística em relação ao carvão hidrotérmico sem ativação, ao nível de confiança de 95%, por meio da análise ANOVA.	122
Figura 52. Perfil cinético da remoção de Fipronil (mg g ⁻¹) após contato com o carvão hidrotérmico (CH) e com os carvões hidrotérmicos ativados com KOH (CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1). (Condições experimentais - [Fipronil]: 2,0 mg L ⁻¹ ; Dose de adsorvente: 0,005 g L ⁻¹ ; Tempos de contato: 0,08, 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 e 24h).....	124
Figura 53. Modelos cinéticos (Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich) aplicados na remoção de Fipronil pelo carvão hidrotérmico (CH) e pelos carvões ativados com KOH (CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1).	126
Figura 54. Modelo de Weber-Morris aplicado na remoção de Fipronil por CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades de bagaço de cana e vinhaça utilizadas na produção do carvão hidrotérmico (CH), pH da solução após a CHT e após a lavagem do CH, quantidades de CH e KOH utilizadas na etapa de ativação e rendimento em massa dos carvões ativados.	55
Tabela 2. Análise elementar CHN e determinação de Mg, Ca, K e Fe no carvão hidrotérmico e nos carvões hidrotérmicos ativados com KOH.	57
Tabela 3. Porcentagens de massa referentes à água, fração carbonácea e resíduo obtido na análise TGA do carvão hidrotérmico antes e após ativação termoquímica com KOH.	60
Tabela 4. Área específica (S_{BET}), volume total de poro (V_t), diâmetro médio de poros (D_p), volume de mesoporos (V_{mes}) e volume de microporos (V_{mic}) obtidos da isoterma de N_2 para o carvão hidrotérmico e para os carvões ativados com KOH.....	69
Tabela 5. Condições de preparo e rendimentos em massa obtidos nas etapas de produção dos carvões magnéticos por CHT, na ativação dos carvões magnéticos com KOH e valores de pH da mistura antes e depois da CHT.	72
Tabela 6. Análise elementar CHN e determinação de Mg, Ca, K e Fe no bagaço de cana e nos carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH.....	73
Tabela 7. Porcentagens de massa referentes à água, fração carbonácea e ao resíduo obtido na análise TGA do bagaço de cana e dos carvões magnéticos antes e após ativação termoquímica com KOH.....	76
Tabela 8. Valores de coercividade (H_c), magnetização remanescente (M_r) e magnetização de saturação (M_s) obtidos na análise VSM dos carvões magnéticos antes e após ativação termoquímica com KOH.	83
Tabela 9. Área específica (S_{BET}), volume total de poro (V_t), diâmetro médio de poros (D_p), volume de mesoporos (V_{mes}) e volume de microporos (V_{mic}) obtidos da isoterma de N_2 para os carvões magnéticos e para os carvões magnéticos ativados com KOH.	91
Tabela 10. Parâmetros cinéticos do experimento de adsorção do Azul de metileno no carvão hidrotérmico, obtidos dos modelos matemáticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich.....	99
Tabela 11. Parâmetros obtidos no experimento da isoterma de adsorção do Azul de metileno no carvão hidrotérmico, após aplicação dos modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips.	102
Tabela 12. Parâmetros cinéticos do experimento de adsorção do Azul de metileno usando CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1, obtidos dos modelos matemáticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich.	105
Tabela 13. Parâmetros obtidos no experimento da isoterma de adsorção do Azul de metileno usando CHA-700°C-4:1, após aplicação dos modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips.	106
Tabela 14. Parâmetros do experimento da cinética de adsorção do Azul de metileno usando CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C, obtidos dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.	108

Tabela 15. Parâmetros obtidos no experimento da isoterma de adsorção do Azul de metileno usando CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C, após aplicação dos modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips.....	111
Tabela 16. Parâmetros obtidos no experimento da isoterma de adsorção de Cr (VI) usando CM-230°C, CM-250°C, CM-270°C, CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C a partir dos modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips.	115
Tabela 17. Parâmetros cinéticos obtidos no experimento de adsorção de Fipronil usando CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C, a partir dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.	118
Tabela 18. Quantidade de Azul de metileno (AM), Cromo VI e Fipronil adsorvidas por diferentes materiais carbonáceos, obtidos em trabalhos publicados na literatura e nesta Tese, e dados de área superficial específica (S_{BET}).....	120
Tabela 19. Parâmetros cinéticos obtidos no experimento de adsorção de Fipronil usando CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1, a partir dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e de difusão intrapartícula.....	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2θ	Dobro do ângulo de difração de raio-X (θ)
α	Constante do modelo de Elovich ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-2}$)
AM	Corante orgânico Azul de metileno ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$)
ANOVA	Análise da variância amostral
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i>
B	Constante do modelo de Temkin (J mol^{-1})
β	Constante do modelo de Elovich ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
BET	Equação de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Modelo de Barret, Joyner, Halenda
BSE	<i>Back-scattering electrons</i>
C	Constante do modelo de Weber-Morris (mg g^{-1})
CH	Carvão hidrotérmico obtido a partir da CHT de bagaço de cana-de-açúcar, vinhaça e ácido fosfórico
C_e	Concentração do soluto em solução, no estado de equilíbrio (mg L^{-1})
CHA	Carvão hidrotérmico obtido por ativação termoquímica do CH com KOH em ambiente inerte de N_2
CHT	Carbonização hidrotérmica
C_0	Concentração inicial do soluto (mg L^{-1})
CLAE-DAD	cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos
CM	Carvão magnético obtido a partir da CHT de bagaço de cana e Nitrato de ferro (III) nonahidratado
CMA	Carvões magnéticos obtidos após ativação termoquímica com KOH em ambiente inerte de N_2
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
C_t	Concentração do adsorvato em um instante t (mg L^{-1})
D_p	diâmetro de poro (nm)
DRX	Difração de Raios-X
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EMBRAPA	Empresa brasileira de pesquisa agropecuária

EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
Eq	Equação
FAAS	<i>Flame atomic absorption spectrometry</i>
Fe _x O _y	Óxidos de Ferro
Fig.	Figura
GABA	<i>Gamma-aminobutyric acid</i>
GC-MS	<i>Gas chromatography-mass spectrometry</i>
FTIR	<i>Fourier transformed infrared spectroscopy</i>
H/C	Razão molar entre Hidrogênio e Carbono
H _c	Coercividade (kOe)
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
k ₁	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min ⁻¹)
k ₂	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
k _p	Constante de velocidade de difusão intrapartícula (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
K _F	Constante de Freundlich (mg g ⁻¹)
K _L	Constante de ligação do modelo de Langmuir (L g ⁻¹)
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
K _T	Constante de Temkin
m:m	Razão massa:massa
m:v	Razão massa:volume
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	<i>Metal organic frameworks</i>
M _r	Magnetização remanescente (emu g ⁻¹)
M _s	Magnetização de saturação (emu g ⁻¹)
n _F	Expoente de adsorção do modelo de Freundlich
O/C	Razão molar entre Oxigênio e Carbono
p	Valor de p (medida estatística)
p/p ₀	Fração de pressão relativa (pressão de adsorção/pressão de saturação)
PDEAEMA	poli(2-(dietilamino)etilmetacrilato)
PEI	Polietileno imina
pH	Potencial hidrogeniônico
PVDF	Poli(fluoreto de polivinilideno)

q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})
q_t	Quantidade adsorvida em um instante t (mg g^{-1})
Q_0	Capacidade máxima teórica de adsorção, obtida pelo modelo de Langmuir (mg g^{-1})
Q_{max}	Capacidade máxima experimental de adsorção (mg g^{-1})
R_{CHT}	Rendimento de CHT
$R_{\text{ativação}}$	Rendimento da ativação termoquímica com KOH
rpm	rotações por minuto
R^2	Coefficiente de determinação
S_{BET}	Area específica (m^2g^{-1})
SE	<i>Secondary electrons</i>
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida referente à degradação de um composto
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
V_{mes}	Volume de mesoporos (cm^3g^{-1})
V_{mic}	Volume de microporos (cm^3g^{-1})
V_t	Volume total de poros (cm^3g^{-1})
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Carvão hidrotérmico: produção, características e aplicações	22
2.2 Carvões magnéticos: produção, características e aplicações	24
2.3 Ativação de materiais carbonáceos	27
2.4 Aplicação de materiais carbonáceos como adsorventes de contaminantes ambientais: azul de metileno, cromo (VI) e fipronil	29
2.4.1 Azul de metileno	30
2.4.2 Cromo (VI)	32
2.4.3 Fipronil	35
2.5 Aplicação de materiais carbonáceos para retenção do fipronil no solo	37
3. OBJETIVOS	39
3.1 Objetivo geral	39
3.2 Objetivos específicos	40
4 PARTE EXPERIMENTAL	40
4.1 Materiais e reagentes empregados	40
4.2 Produção do carvão hidrotérmico a partir do bagaço de cana-de-açúcar, vinhaça e H_3PO_4	41
4.3 Produção dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos (carvões magnéticos) a partir do bagaço de cana-de-açúcar e $Fe(NO_3)_3$	41
4.4 Ativação dos carvões hidrotérmicos e magnéticos por impregnação com KOH e tratamento termoquímico sob fluxo de N_2	42
4.5 Caracterização dos materiais carbonáceos (magnéticos)	44
4.5.1 Determinação do pH das misturas e dos rendimentos em massa	44
4.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)	44
4.5.3 Difração de raios X (DRX)	45
4.5.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	45

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.5.6 Microanálise EDS (Espectroscopia de energia dispersiva por Raios X)	46
4.5.7 Análise de fisissorção de N ₂	46
4.5.8 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).....	46
4.5.9 Quantificação de grupos ácidos por titulação Boehm.....	47
4.5.10 Decomposição ácida das amostras de bagaço de cana, carvão hidrotérmico, carvões magnéticos, carvões hidrotérmicos ativados e carvões magnéticos ativados	47
4.5.11 Quantificação de Fe, K, Mg e Ca total por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização por chama (FAAS).	48
4.6 Aplicação dos materiais carbonáceos (magnéticos) como adsorventes de contaminantes ambientais	48
4.6.1 Experimentos de adsorção com azul de metileno	49
4.6.2 Experimentos de adsorção com cromo (VI).....	50
4.6.3 Experimentos de adsorção com Fipronil.....	51
4.6.4 Avaliação do carvão hidrotérmico e dos carvões ativados com KOH na interação com o Fipronil.....	52
4.6.5 Cálculos e ajuste aos modelos de adsorção.....	53
4.6.5.1 Obtenção de q_t e q_e	53
4.6.5.2 Ajuste dos dados obtidos nos experimentos de cinética aos modelos	53
4.6.5.3 Ajuste dos dados obtidos nos experimentos de equilíbrio aos modelos	54
4.6.6 Tratamento estatístico dos dados	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Caracterização dos materiais carbonáceos.....	55
5.1.1 Carvão Hidrotérmico obtido a partir da CHT e suas ativações com KOH	55
5.1.2 Carvões Magnéticos obtidos a partir da CHT e suas ativações com KOH.....	71
5.2 Aplicação dos materiais carbonáceos obtidos a partir da CHT como adsorventes de contaminantes ambientais	97

5.2.1 Aplicação do carvão hidrotérmico e dos carvões hidrotérmicos ativados com KOH como adsorventes de azul de metileno (AM).....	98
5.2.2 Aplicação dos carvões magnéticos (ativados) com KOH como adsorventes de Azul de metileno	107
5.2.3 Aplicação dos carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH como adsorventes de cromo (VI)	112
5.2.4 Aplicação dos carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH como adsorventes de Fipronil	116
5.2.5 Avaliação dos materiais carbonáceos (magnéticos) obtidos a partir da CHT e tratamento termoquímico com KOH como adsorventes ambientais.....	119
5.3 Avaliação da capacidade dos carvões ativados com KOH em remover Fipronil, visando aplicação nos solos.....	121
6. CONCLUSÃO.....	129
REFERÊNCIAS	131
APÊNDICES	143
APÊNDICE A – Condições instrumentais da análise FAAS	143
APÊNDICES B – Curva analítica e cromatogramas da análise do Fipronil	144
APÊNDICES C – Curvas analíticas e espectros UV-Vis das análises de Azul de metileno e Cromo (VI)	149
APÊNDICES D – Mapas elementares EDS	151

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor mundial de cana-de-açúcar utilizada pela indústria sucroenergética para a obtenção de etanol e açúcar. De acordo com os dados mais recentes obtidos no “Boletim de acompanhamento da Safra Brasileira – Safra 2023/2024, 3º levantamento”, o qual é publicado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), estima-se uma produção de 677,6 milhões de toneladas de cana na safra 2023/24. De acordo com esse levantamento, a cana-de-açúcar colhida será utilizada para a obtenção de 28 bilhões de litros de etanol e 46,9 milhões de toneladas de açúcar na safra 2023/24 (CONAB, 2023). Somente no Estado de São Paulo, líder da produção no país, serão produzidas 312,9 milhões de toneladas de cana (46,2 % do total), e obtidos 12,4 bilhões de litros de etanol (44,3 % do total) e 29,9 milhões de toneladas de açúcar (63,7 % do total) na safra 2023/24 (CONAB, 2023).

No processamento da cana-de-açúcar, são obtidas grandes quantidades de subprodutos sólidos (bagaço de cana) e líquidos (vinhaça). Segundo Karp e colaboradores, para cada tonelada de cana processada, são gerados cerca de 280 kg de bagaço de cana, enquanto para cada litro de etanol produzido são obtidos de 12 a 18 litros de vinhaça (KARP et al., 2013). Dessa forma, levando-se em conta a elevada produção brasileira, é de se esperar que sejam geradas grandes quantidades desses subprodutos.

Algumas tentativas de reaproveitamento do bagaço de cana têm sido feitas na cogeração de energia pelas usinas e na produção do etanol de 2ª geração (PERRONE et al., 2021), ao passo que a vinhaça tem sido reutilizada na fertirrigação das próprias lavouras de cana (RESENDE et al., 2006). Contudo, a existência de um enorme passivo ambiental causado pelo excedente do bagaço que não é aproveitado, assim como o potencial de salinização do solo devido ao uso indiscriminado da vinhaça motivaram estudos de novas formas de reaproveitamento, dentre as quais o grupo de pesquisa ao qual este trabalho está associado, tem estudado o reaproveitamento do bagaço de cana e da vinhaça para a produção de materiais ricos em carbono e nutrientes denominado carvão hidrotérmico (CH), por um processo de conversão termoquímica denominado carbonização hidrotérmica (CHT). O uso do CH produzido tem sido investigado para fins agrícolas (BENTO et al., 2020; BISINOTI et al., 2019; MELO et al., 2017; SANTANA et al., 2019).

O CH tem sido estudado como condicionante de solos por apresentar alta capacidade de retenção de água (BARGMANN et al., 2014; GULLÓN et al., 2012), liberação de nutrientes e matéria orgânica para o solo (BENTO et al., 2019). Na última década, o CH começou a ser estudado para aplicação como material adsorvente (LI, F et al., 2020; PARRA-MARFÍL et al.,

2020; SHI et al., 2018), em função de sua superfície rica em grupos funcionais hidrofílicos, tais como carbonila, carboxila e hidroxila. Mais recentemente, o processo CHT começou a ser utilizado como método de produção dos chamados nanocompósitos carbonáceos magnéticos.

Em um Estudo preliminar, Soares Júnior (2017) realizou a produção de diferentes nanocompósitos carbonáceos magnéticos via CHT, em duas etapas, no qual avaliou as características desses materiais usando diferentes precursores de carbono (glicose e bagaço de cana-de-açúcar), diferentes quantidades de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. No estudo de Soares Júnior, os nanocompósitos magnéticos de glicose foram aplicados para a remoção de Cr (VI). Tais materiais demonstraram boa capacidade do material de interagir com essa espécie química, ao mesmo tempo em que reteve boa resposta magnética. Posteriormente, Laranja e colaboradores produziram um nanocompósito magnético em única etapa, por meio da CHT, utilizando o bagaço de cana como precursor, e realizaram aplicação deste material para a remoção de Cr (VI), obtendo resultados similares aos de Soares Júnior, mostrando que o bagaço de cana possui um grande potencial para ser utilizado como adsorvente magnético (LARANJA et al., 2022).

Apesar do carvão hidrotérmico e dos nanocompósitos magnéticos poderem ser utilizados como adsorventes, muitas vezes sua capacidade de adsorção é limitada, visto que sua área superficial e volume de poros são baixos. Assim, faz-se necessário a adoção de uma etapa de ativação posterior à produção desses materiais, de modo a permitir o aumento da área superficial com o objetivo de melhorar o potencial adsorvente desses materiais (FANG et al., 2016; LIMA et al., 2019; VIEIRA et al., 2020).

A contribuição desta Tese está em buscar o desenvolvimento de novos materiais carbonáceos (magnéticos) de baixo custo, pelo processo de carbonização hidrotérmica e tratamento termoquímico com KOH, que possuam características adequadas para a aplicação como adsorventes de diferentes tipos de contaminantes ambientais, e ao mesmo tempo oferecer novas opções de reaproveitamento para o bagaço de cana e vinhaça.

Esta Tese está dividida em cinco partes. Na primeira, encontra-se uma revisão bibliográfica com os conceitos necessários que serão trabalhados no decorrer da tese, abordando a carbonização hidrotérmica, os tipos de materiais carbonáceos desenvolvidos neste trabalho (carvões hidrotérmicos e magnéticos), o processo de ativação termoquímica com KOH e uma descrição dos contaminantes ambientais escolhidos (azul de metileno, cromo (VI), fipronil) para avaliar a aplicação desses materiais. A segunda parte, denominada Objetivo, inclui o propósito da tese, assim como seus objetivos específicos. A terceira parte, intitulada Procedimentos Experimentais, abrange os métodos de produção dos materiais carbonáceos desenvolvidos, assim como as técnicas de caracterização utilizadas e os experimentos de

aplicação. A quarta parte, referida aqui como Resultados e Discussão, está subdividida em duas seções. Na primeira, são apresentados os resultados da análise estrutural, composicional, morfológico e textural dos carvões hidrotérmicos ativados, assim como, adicionalmente, a propriedade magnética no caso dos carvões magnéticos ativados. Na segunda seção, serão descritos os resultados da aplicação desses materiais em meio aquoso, em soluções contendo azul de metileno, cromo (VI) e fipronil. A quinta parte reúne as principais conclusões desta tese e traz algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção contempla uma revisão de todos os conceitos pertinentes para a compreensão dos temas trabalhados nesta Tese. Serão apresentadas características gerais do processo de carbonização hidrotérmica e do carvão hidrotérmico, assim como algumas aplicações feitas com este material. Também será abordado o processo de síntese de carvões magnéticos por diferentes métodos, dando ênfase no processo de síntese via carbonização hidrotérmica. Em outro tópico, serão apresentadas as características do processo de ativação termoquímica de materiais carbonáceos, assim como as características dos carvões ativados resultantes desse processo. Mais adiante, serão descritas as características e propriedades dos contaminantes ambientais estudados nesta Tese (azul de metileno, cromo (VI) e fipronil), assim como as técnicas utilizadas na remoção desses contaminantes. No caso do fipronil, será apresentado o estado-da-arte das principais técnicas usadas para reduzir sua lixiviação do solo em aplicações agrícolas.

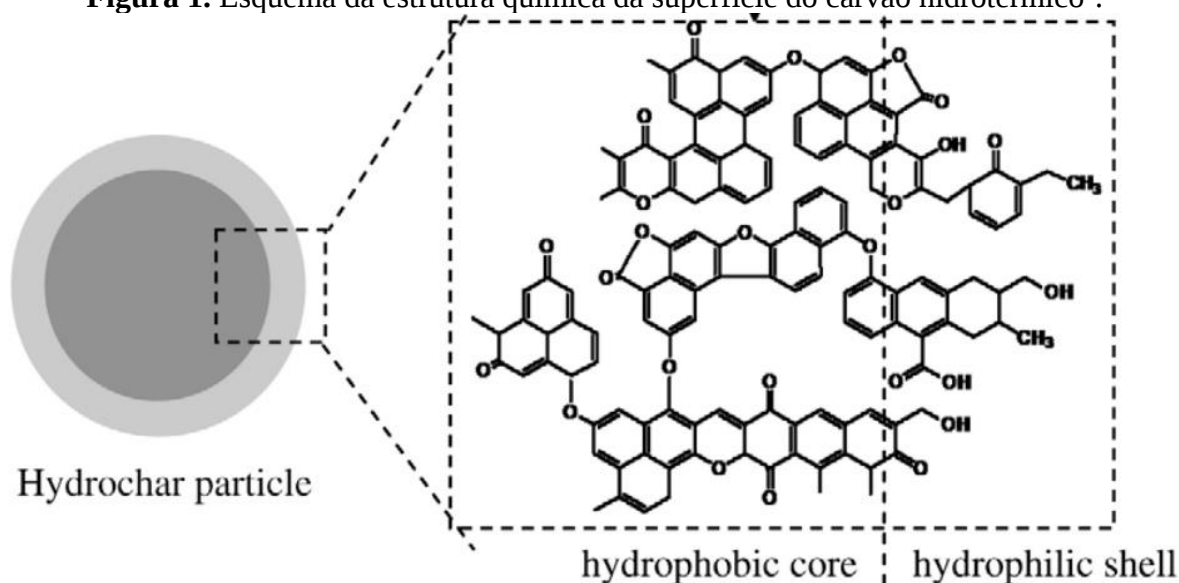
2.1 Carvão hidrotérmico: produção, características e aplicações

O processo de carbonização hidrotérmica (CHT) foi estudado inicialmente pelo químico alemão Friedrich Bergius e seus colaboradores, quando em 1913 carbonizaram a celulose pelo método hidrotérmico e obtiveram um sólido carbonáceo como produto. No início dos anos 2000, Titirici e Antonietti realizaram a síntese de esferas de carbono, via método hidrotérmico, usando açúcares simples como fontes de carbono, contribuindo assim para a melhor compreensão dos mecanismos inerentes ao processo CHT e dos parâmetros que influenciam a carbonização de biomassas (TITIRICI; ANTONIETTI, 2010). Posteriormente, Falco, Baccile e Titirici (2011) realizaram a CHT de glicose, celulose e biomassas lignocelulósicas, em uma faixa de temperaturas entre 120-280 °C, para avaliar as diferenças morfológicas e estruturais

entre os CH obtidos por meio desse processo, retomando o trabalho de Bergius e buscando melhorar o entendimento sobre o carvão obtido.

A CHT é definida como um processo exotérmico de conversão termoquímica, capaz de transformar diferentes tipos de biomassas em um material sólido rico em Carbono, chamado de carvão hidrotérmico (Fig. 1). Esse processo geralmente é realizado na faixa de temperaturas entre 180-250 °C, em um reator fechado, onde uma suspensão aquosa contendo a biomassa é submetida às pressões autogeradas (2-6 MPa), provenientes da atmosfera contendo água no estado subcrítico (BECKER et al., 2013; HOEKMAN et al., 2013; MUMME et al., 2011). Deste modo, a CHT permite o uso de biomassas úmidas e até mesmo líquidas como material de partida, proporcionando redução no consumo energético do processo, já que a biomassa não precisa passar por uma etapa de secagem, tal como na pirólise (LIBRA et al., 2011; MUMME et al., 2011), que é outra tecnologia de conversão termoquímica de biomassas, utilizada na produção do biocarvão, cujo processo requer um ambiente seco.

Figura 1. Esquema da estrutura química da superfície do carvão hidrotérmico¹.



Fonte: Sevilla; Fuertes, 2009, p. 2289.

¹ Reprinted from Carbon, Vol. 47/N. 9, M. SEVILLA; A.B. FUERTES, The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, Page 2289, Copyright® (2009), with permission from Elsevier. N.º of License: 5710180371113.

O carvão hidrotérmico é um material rico em carbono, de razões $H/C > 2,3$ e $O/C > 1,7$, possuindo caráter levemente ácido quando comparado ao biocarvão, conferido pela presença de uma maior quantidade de grupos oxigenados em superfície (Fig. 1), a exemplo dos grupos carboxila, carbonila e hidroxila (GASCÓ et al., 2018). O carvão hidrotérmico também apresenta uma fração mais hidrofóbica, correspondente em sua maioria às unidades alifáticas, tais como ácidos graxos, mas apresentando também grupos aromáticos, contendo derivados de benzeno e fenóis. Esse material apresenta baixa área específica e porosidade, com morfologias de microesferas carbonáceas, de diferentes tamanhos e formatos, produzidas pela degradação da hemicelulose, apresentando maior rugosidade quando comparada à biomassa precursora (WANG et al., 2018; XIAO et al., 2012).

Suas aplicações abrangem diversas áreas, dentre as quais se incluem o sequestro de CO_2 , tratamento de águas residuais, armazenamento de energia em baterias e supercapacitores (TITIRICI; ANTONIETTI, 2010; ZHAO, Y et al., 2013). Recentemente, o carvão hidrotérmico tem sido aplicado para o condicionamento de solos, proporcionando melhor retenção de água nos solos (BARGMANN et al., 2014; GULLÓN et al., 2012), promovendo a liberação de nutrientes e de carbono orgânico para o solo (SILVA et al., 2017; BENTO et al., 2019) e estimulando o desenvolvimento de sementes (BENTO et al., 2021).

Apesar dessas vantagens, técnicas de remoção de contaminantes baseadas em adsorção possuem algumas limitações, já que a recuperação do adsorvente é limitada, sendo necessárias etapas de filtragem e/ou centrifugação para permitir a separação líquido-sólido. Nesse contexto, materiais carbonáceos dotados de propriedade magnética, tais como os carvões magnéticos, têm sido desenvolvidos e avaliados na aplicação como adsorventes.

2.2 Carvões magnéticos: produção, características e aplicações

Os carvões magnéticos, também chamados de compósitos magnéticos, podem ser definidos como materiais que são constituídos por uma fase carbonácea que se combina à uma fase inorgânica (constituída por nanopartículas magnéticas), reunindo assim em um único material as características de estabilidade química e comportamento magnético (WANG et al., 2015). Ademais, a presença de uma fase carbonácea possibilita que ocorra a funcionalização do material, melhora a estabilidade térmica e reduz a erosão ácida da fase inorgânica (SOARES JÚNIOR, 2017). Dentre a família de compostos inorgânicos que são utilizados na produção dos carvões magnéticos, os óxidos de ferro possuem destaque, em vista das notáveis propriedades

químicas, elétricas, ópticas, morfológicas e magnéticas, sendo os principais a magnetita (Fe_3O_4), maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (SOARES JÚNIOR, 2017).

Biomassas carbonáceas e materiais carbonizados, a exemplo do carvão hidrotérmico e do biocarvão, podem ser empregados como precursores orgânicos dos carvões magnéticos (CASTRO, 2018; CHO et al., 2016; SIDDIQUI et al., 2018). A síntese desses carvões magnéticos ocorre por diferentes métodos, dentre os quais relatam-se na literatura: deposição química por vapor, sol-gel, detonação induzida, auto-organização, deposição sonoquímica, microemulsão, solvotérmico, decomposição térmica em temperaturas elevadas, descarga em arco e por processos termoquímicos (MA et al., 2006; YU et al., 2010; ZHANG et al., 2016).

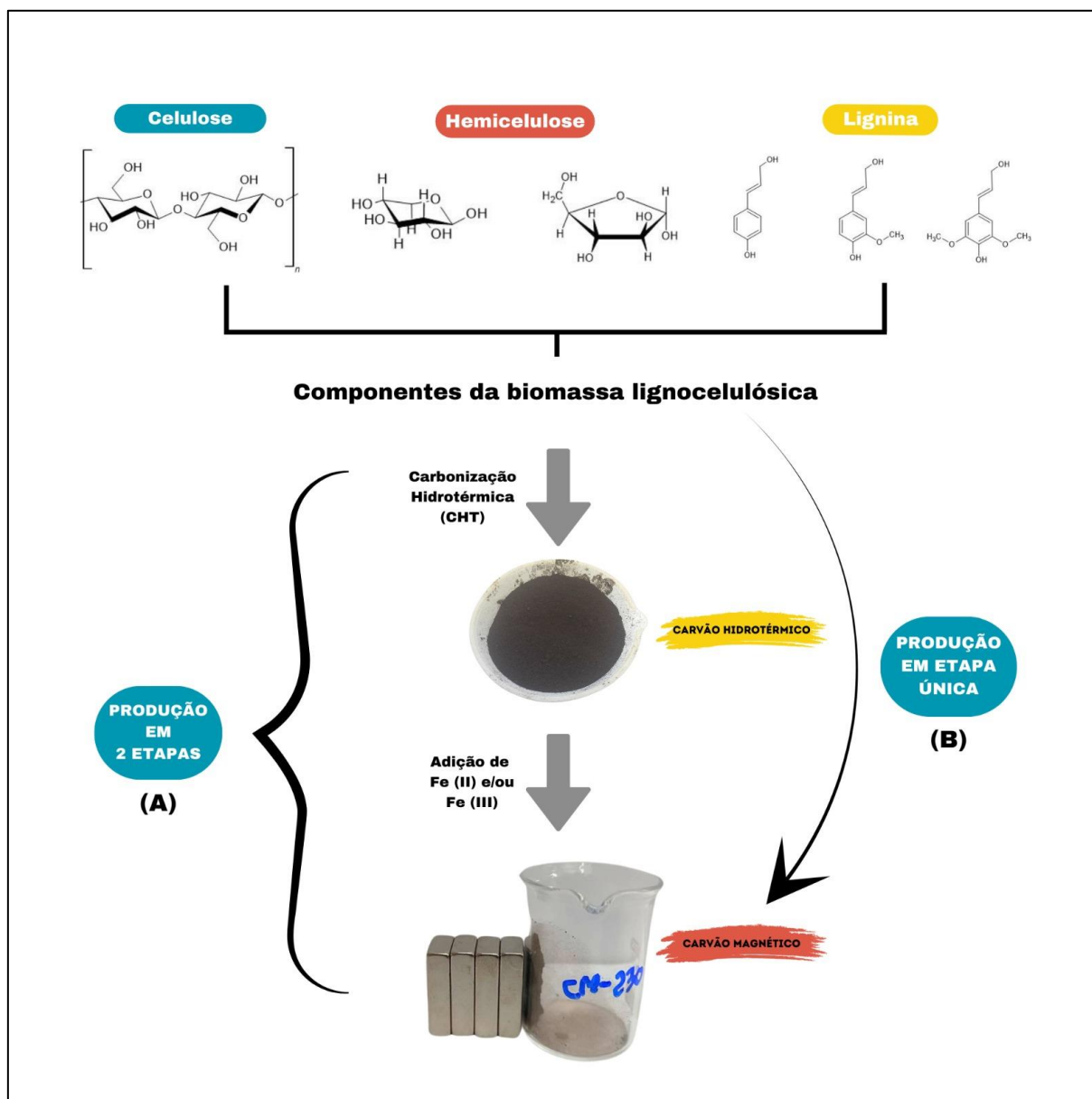
Apesar da variedade de tecnologias existentes para a síntese dos carvões magnéticos, muitos deles necessitam de operações complexas e possuem alto consumo energético. Nesse contexto, os processos termoquímicos de carbonização hidrotérmica e pirólise têm ganhado destaque, por serem mais econômicos, operacionalmente viáveis, além da possibilidade em realizar a síntese de morfologias complexas a partir de diferentes fontes precursoras (SIDDIQUI et al., 2018). O preparo do carvão magnético via CHT pode se dar por dois métodos, tal como descritos na Figura 2: a.) *Preparo em duas etapas* - Carbonização da biomassa seguida pela incorporação do meio magnético usando a impregnação ou coprecipitação química; b.) *Preparo em etapa única* – Carbonização da biomassa simultânea à incorporação do meio magnético (SIDDIQUI et al., 2018).

O uso dos carvões magnéticos tem encontrado uma vasta aplicação: eletrodos para supercapacitores (TITIRICI et al., 2015), suporte de fotocatalisadores dopados com TiO_2 (LEE et al., 2014), ânodos em baterias de lítio (ZHAO, N. et al., 2013), meio de suporte para biofilmes na digestão anaeróbica (REZA et al., 2015), pré-concentração e determinação de pesticidas (BARBOSA et al., 2017; YAO et al., 2015) e adsorventes (CHEN et al., 2014; HUANG; PENG; HUANG, 2018; SINGH et al., 2012; ZHOU, X. et al., 2014; ZHU, J. et al., 2014; ZHU, X. et al., 2014).

A aplicação de carvões magnéticos como materiais adsorventes tem aumentado, devido à facilidade em utilizá-los para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos e realizar em seguida a separação sólido-líquido desses materiais, que é facilitada pelo fenômeno da decantação magnética, com o auxílio de um ímã (WANG et al., 2013). O carvão hidrotérmico é um material passível de ser empregado na síntese de adsorventes magnéticos, já que possui em sua superfície grande quantidade de grupos funcionais oxigenados, os quais elevam a capacidade de adsorção para compostos orgânicos polares e metais (TITIRICI et al., 2015; ZHENG et al., 2012), sendo também facilmente obtida a modificação química da superfície do

carvão por meio da adição de compostos inorgânicos durante o processo CHT (LI, F. et al., 2020).

Figura 2. Esquema geral da produção do carvão magnético pelo método CHT: em duas etapas (a) e em etapa única (b).



Fonte: Autoria própria.

Davies e McGregor realizaram a síntese de compósitos magnéticos Fe-C por meio da CHT de sementes de abacate, impregnadas com uma mistura de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, na presença de NaOH e em atmosfera pressurizada de CO_2 , sob aquecimento no interior de uma autoclave, e posterior tratamento térmico do material em atmosfera de N_2 em forno tubular. Os compósitos

magnéticos Fe-C foram utilizados como adsorventes de azul de metileno e índigo carmim, além de aplicações catalíticas (DAVIES; MCGREGOR, 2021).

Um compósito carbonáceo magnético ($\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foi preparado a partir do bagaço de cana-de-açúcar pelo método de carbonização hidrotérmica em duas etapas, no qual a biomassa foi carbonizada e posteriormente incorporou-se a fase magnética pela mistura do carvão hidrotérmico com nitrato de ferro (III) e aquecimento dessa mistura dentro de um reator. Após processo de oxidação termoquímica, o carvão magnético produzido foi aplicado como adsorvente, na remoção de sulfametoxazol (PRASANMEDHA; KUMAR; SHANKAR, 2022).

Wang e colaboradores (2006) obtiveram nanoesferas magnéticas encapsuladas em carbono utilizando solução de glicose como fonte de carbono e nanopartículas de ouro revestidas com ferro ou níquel, por meio da síntese CHT em etapa única, realizada a 180°C por 2h, as quais exibiram boas propriedades magnéticas (WANG et al., 2006). Em 2012, Bai e colaboradores realizaram a síntese de um nanocompósito magnético a partir do óxido de grafeno e uma mistura contendo cloreto de níquel hexahidratado, cloreto de cobalto hexahidratado e cloreto férrico hexahidratado, mediante processo CHT a 200°C por 10h, visando aplicação como adsorvente de azul de metileno e rodamina B (BAI et al., 2012).

Em outro estudo, um material magnético híbrido modificado com quitosana foi obtido também pelo método CHT, a partir de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e uma solução contendo cloreto de cobalto hexahidratado e cloreto férrico hexahidratado, sendo investigado na remoção de tetrabromobisfenol A e chumbo (II) (L. ZHOU et al., 2014).

Um estudo recente constatou que o carvão magnético obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e nitrato de ferro (III) nonahidratado pelo método CHT possui baixa área superficial e reduzida porosidade, o que limita sua aplicação como adsorvente, em vista da baixa capacidade de adsorção (LARANJA et al., 2022). Na literatura, é comum o emprego de técnicas de ativação para melhorar as propriedades texturais de carvões hidrotérmicos e magnéticos, produzindo assim materiais de elevada área superficial e uma estrutura interna porosa, denominados como carvões ativados, os quais possuem grande aplicação como adsorventes (GONG et al., 2014; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; LI; LI; LIU, 2011; ZHU, X. et al., 2014).

2.3 Ativação de materiais carbonáceos

De acordo com González-García (2018), existem dois métodos bem difundidos para a ativação de materiais carbonáceos, agrupados em físicos ou químicos, podendo ainda haver a

combinação desses métodos. Os métodos de ativação físicos podem ser realizados por meio do aquecimento do material carbonáceo em atmosfera de gás inerte ou utilizando-se uma atmosfera altamente oxidante, tais como vapor de água, O_2 ou a mistura dessas substâncias (FANG et al., 2018; GONG et al., 2014). Já os métodos de ativação químicos envolvem a exposição ou impregnação do material carbonáceo a compostos químicos (H_3PO_4 , $ZnCl_2$ e KOH), podendo ainda ter uma etapa de tratamento térmico, onde então é chamado de tratamento termoquímico. A mistura entre material carbonáceo com o agente de ativação é submetida a temperaturas entre 400 e 1000°C, em ambiente inerte, sendo então realizada uma lavagem para eliminar o agente de ativação (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

O método de ativação física possui a vantagem de evitar o uso de impurezas oriundos dos agentes ativantes, levando à produção de carvões micro e ultramicroporosos. Por outro lado, a ativação química resulta em materiais com microporos mais largos e elevada quantidade de mesoporos, resultando em maior volume de poros (SUHAS et al., 2016). Fang e colaboradores ativaram carvões hidrotérmicos obtidos da casca de noqueira e de amendoim pelo método físico, por meio do tratamento térmico (600 – 900°C) em atmosfera de CO_2 (FANG et al., 2016). Após a ativação, as áreas específicas ($\sim 7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) desses materiais aumentaram consideravelmente, obtendo-se acentuadamente valores compreendidos entre 310-453 m^2g^{-1} a 600°C e entre 703-1308 m^2g^{-1} a 900°C. Qian e colaboradores avaliaram a ativação de compósitos magnéticos contendo óxidos de ferro pelo método de aquecimento em atmosfera de CO_2 a 750°C e notaram um efeito catalítico das nanopartículas magnéticas ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$ e Fe_3O_4) sobre a reação entre o carbono e o CO_2 , resultando na diminuição da temperatura necessária para a obtenção de uma boa porosidade do material (QIAN et al., 2016).

Zhu e colaboradores realizaram a magnetização e ativação simultânea de um carvão hidrotérmico, obtido a partir de *Salix psammophila*, por meio da impregnação do carvão com $FeCl_3$ e $ZnCl_2$ e posterior pirólise térmica (500-800°C, N_2). O carvão magnético produzido apresentou área específica e volume de poro elevados (até 1351 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 0,588 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ respectivamente), demonstrando uma capacidade máxima de adsorção igualmente elevada para o contaminante triclosan (892,9 mg g^{-1}) (ZHU, X. et al., 2014).

O tratamento termoquímico com KOH tem sido usado para a ativação de carvões hidrotérmicos, sendo que o desenvolvimento dos poros no material deve-se à uma série de reações químicas desencadeadas em temperaturas elevadas (**Reações 1 – 6**), tais como descritas por Cao e colaboradores, levando à formação de compostos mais simples em fase de vapor (H_2O) ou no estado gasoso (CO , CO_2 e H_2), os quais podem reagir entre si ou com a própria estrutura carbonácea, deixando para trás uma rede interna de microporos e mesoporos no carvão

(CAO et al., 2006). Além disso, compostos inorgânicos também são obtidos nessa ativação (K_2O , K_2CO_3 , K), os quais precisam ser removidos do material por lavagem com H_2O e HCl .



Tu e colaboradores produziram carvões hidrotérmicos a partir da casca de coco, os quais foram submetidos à ativação termoquímica com KOH em ambiente inerte contendo N_2 em diferentes temperaturas (300-900 °C), resultando em carvões ativados de até 1466 m^2g^{-1} e com volume de poros de até 0,76 cm^3g^{-1} (TU et al., 2021). No estudo de Yan e colaboradores, palha de milho foi utilizada na produção de carvões ativados, por meio do processo CHT em duas condições (na presença de melamina e sem melamina), seguido de ativação química com KOH a 700°C em atmosfera inerte de N_2 (YAN et al., 2022). A melamina presente durante a CHT da palha promoveu um aumento na área superficial do carvão ativado (de 832 para 1206 m^2g^{-1}), influenciando também na capacidade de adsorção do material para o herbicida atrazina (de 114 para 216 $mg g^{-1}$).

Assim, para a obtenção de melhores resultados em relação à adsorção e remoção de contaminantes, se faz necessário que os materiais carbonáceos obtidos por CHT sejam submetidos a processos de ativação. Desse modo, uma superfície rica em grupos funcionais oxigenados, tal como a da superfície do carvão hidrotérmico ou do carvão magnético pode ter sua porosidade melhorada, o que potencialmente pode melhorar a capacidade de adsorção desses materiais.

2.4 Aplicação de materiais carbonáceos como adsorventes de contaminantes ambientais: azul de metileno, cromo (VI) e fipronil

Segundo a definição, contaminantes ambientais são aqueles tipos de substâncias, sejam elas orgânicas ou inorgânicas, encontradas no ambiente em concentrações capazes de provocar a degradação da qualidade ambiental e efeitos deletérios nos seres vivos. Alguns exemplos de

contaminantes que podem estar presentes na água incluem metais tóxicos (Pb, Cd, Cr, Hg), fármacos, corantes e agrotóxicos (BAIRD, 2002). Esses compostos possuem estruturas químicas e propriedades físico-químicas variadas, podendo ser apolares ou polares, e dependendo do pH do meio no qual se encontram, substâncias de caráter ácido-base podem estar na forma catiônica, neutra ou aniônica (RUSSEL, 2004).

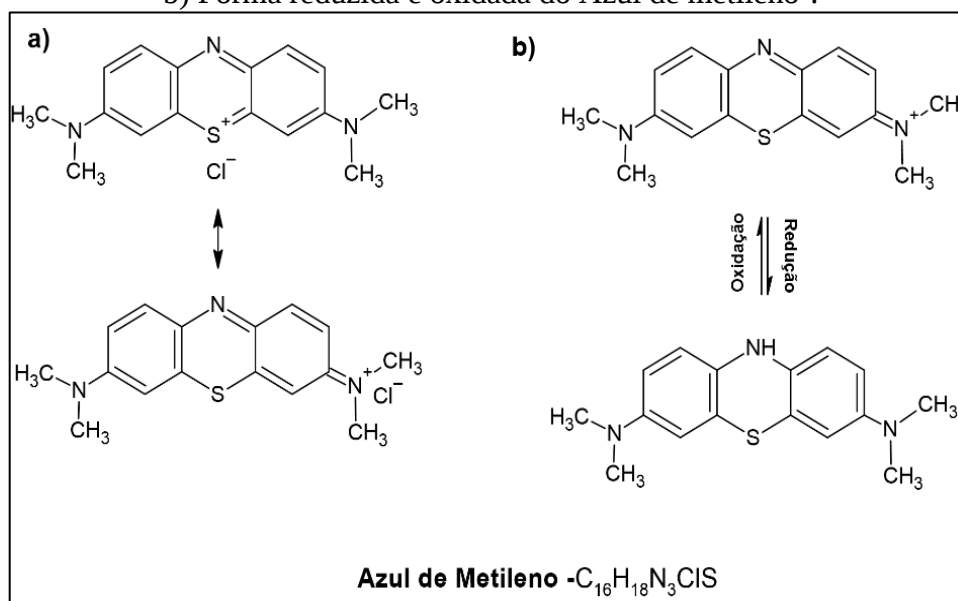
A adsorção é uma das estratégias mais eficazes para a remoção de contaminantes da água, em vista da simplicidade de operação simples, flexibilidade de uso e a possibilidade de aplicação para os mais diversos tipos de compostos (VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022). Apesar disso, o desenvolvimento de materiais adsorventes deve sempre levar em conta as propriedades químicas do composto que se quer remover da água.

2.4.1 Azul de metileno

O cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazínio, nome químico oficial dado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), conhecido popularmente como azul de metileno (AM), é um composto orgânico aromático heterocíclico, de caráter básico, sendo uma tiazina primária catiônica, com a fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3Cl$ e massa molar de 319,85 g mol⁻¹ (MASHKOOR; NASAR, 2020). Essa molécula apresenta o pK_a de 3,8 e possui solubilidade em água de 43,6 g L⁻¹ a 25°C, com um ponto de fusão na faixa de 100-110°C. Em temperatura ambiente produz uma solução aquosa de cor azul escura, quando na forma oxidada, apresentando absorção máxima de luz em $\lambda = 665$ nm, e quando em estado reduzido, sua solução é incolor (KHAN et al., 2022). Suas estruturas de ressonância podem ser vistas na Figura 3a. As estruturas das formas oxidada e reduzida encontram-se na Figura 3b.

Heinrich Caro realizou a síntese dessa molécula pela primeira vez em 1876, avaliando sua aplicação como um corante no tingimento de algodão (OZ et al., 2011 *apud* CARO, 1877). O AM tem sido utilizado em diversas áreas, tal como na indústria de celulose, produção de tintas de cabelo, indústria têxtil e até mesmo na medicina (SWAMIAPPAN et al., 2021). Além disso, o uso terapêutico tem sido feito no tratamento de anemia, malária, do esôfago de Barrett e em aplicações biomédicas como agente-alvo no tratamento de câncer de língua e melanoma. Em 2009, estudos clínicos foram registrados no Estados Unidos para avaliar seu uso para o tratamento de depressão e psicose (KHAN et al., 2022; OZ et al., 2011).

Figura 3. a) Estruturas de ressonância do corante orgânico Azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$).
b) Forma reduzida e oxidada do Azul de metileno².



Fonte: Adaptado de Khan et al., 2022.

O efluente contendo esse composto, quando não devidamente tratado, pode levar a sérios problemas ambientais, devido à capacidade desse composto em diminuir a transmissão da luz solar pela água, impactando assim a atividade biológica de organismos fotossintéticos (ALSHABIB et al., 2021). Além disso, a exposição ao AM pode provocar uma série de efeitos deletérios ao ser humano, tais como pressão alta, problemas dermatológicos, irritação da boca, garganta e esôfago, dor de cabeça, náusea, vômito e doenças gastrointestinais, cegueira e confusão mental (KHAN et al., 2022; MASHKOOR; NASAR, 2020).

Diferentes tecnologias foram desenvolvidas para o tratamento da água e efluentes contaminados com AM, incluindo processos químicos (processos oxidativos avançados – POA; precipitação química; troca iônica; ozonação), físicos (floculação; ultrafiltração; osmose reversa), físico-químicos (adsorção) e biológicos (aeróbicos e anaeróbicos) para a remoção de AM (AHMED et al., 2017; COLLIVIGNARELLI et al., 2019; CRINI; LICHTFOUSE, 2019; GUPTA; SUHAS, 2009; HOLKAR et al., 2016; ROBINSON et al., 2001; SINGH; ARORA, 2011). Ao lado dos métodos fotocatalíticos e fotoeletroquímicos, os métodos adsorptivos têm sido empregados na remoção de AM da água, em vista de sua configuração simples, não-sensibilidade à poluentes tóxicos e não-geração de resíduos tóxicos (CRINI, LICHTFOUSE, 2019; GUPTA; SUHAS, 2009) na sua aplicação.

² By Khan et al. (2022); CC BY 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> ; com alterações

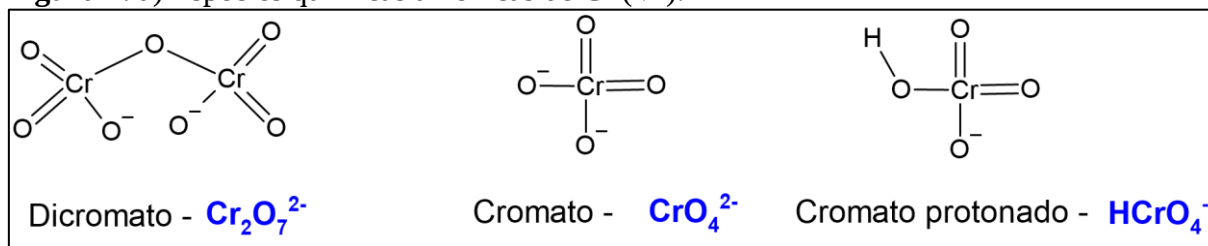
Utilizando-se três biomassas diferentes (bagaço de cana, casca de noqueira e de amendoim), carvões hidrotérmicos foram produzidos por CHT, em diferentes temperaturas (200, 250 e 300 °C), pelo período de 6h (FANG et al., 2015). Nesse estudo, os carvões foram avaliados na remoção de AM, em que aqueles obtidos a 200 °C mostraram-se os melhores adsorventes para esse contaminante, com remoções superiores a 70% a partir de uma solução de AM de 20,0 mg L⁻¹. Utilizando o bagaço de uva como fonte de carbono, SAYĞILI (2019) realizou a síntese de um nanocompósito magnético, por meio de um processo CHT conduzido durante 1h a 200 °C na presença de FeCl₃, seguido de tratamento térmico em atmosfera de N₂ a 600 °C por 1h. O nanocompósito magnético foi aplicado na remoção de AM, atingindo adsorção máxima de 11,0 mg g⁻¹.

2.4.2 Cromo (VI)

O cromo é um elemento químico metálico (metal de transição) acinzentado, brilhante e quebradiço, pertencente ao grupo VI B da tabela periódica, de número atômico 24, de massa molar 51,99 g mol⁻¹, possuindo um ponto de fusão de 1907°C e ponto de ebulição de 2672°C (AIGBE; OSIBOTE, 2020). O cromo ocorre naturalmente em algumas rochas, a exemplo da cromita férrica (FeCr₂O₄), da crocoíta (PbCrO₄) e do ocre de cromo (Cr₂O₃) (MOHAN, PITTMAN., 2006). O cromo tem sido amplamente explorado nas atividades industriais, tendo aplicações na galvanoplastia, produção de aço inoxidável, refino de petróleo, produção de pigmentos, curtimento de couro, equipamentos eletrônicos e na área de catálise (SUN et al., 2016), atividades essas que são fontes antropogênicas desse metal.

Na água, o cromo pode se apresentar majoritariamente em suas duas formas químicas mais estáveis: Cr (III) e Cr (VI) (TRANG et al., 2020). A espécie Cr (III) é considerada um micronutriente essencial na dieta humana, influenciando no metabolismo de glicose e colesterol em mamíferos (KIMBROUGH et al., 1999). Por outro lado, sua forma mais oxidada, Cr (VI), apresenta uma elevada toxicidade para os seres vivos, devido às suas propriedades carcinogênicas, teratogênicas e mutagênicas, possuindo elevada mobilidade em razão da elevada solubilidade em água (CHOPPALA et al., 2012), na qual pode ser encontrada nas espécies aniônicas de dicromato (Cr₂O₇²⁻), cromato (CrO₄²⁻) e cromato protonado (HCrO₄⁻), sendo essas estruturas químicas mostradas na Figura 4.

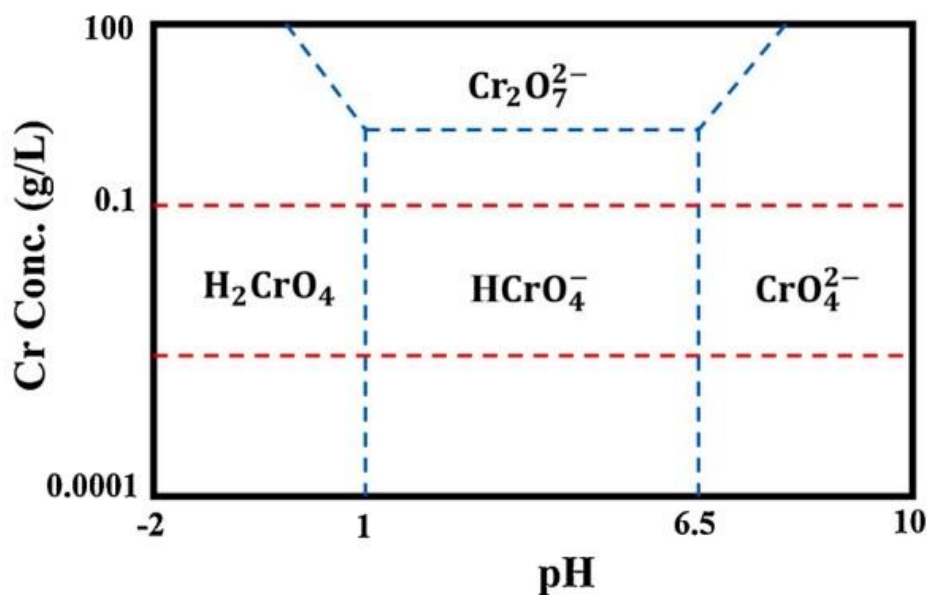
Figura 4. a) Espécies químicas aniônicas de Cr (VI).



Fonte: Autoria própria.

Segundo Aigbe e Osibote (2020), a distribuição de Cr (VI) é influenciada pelo pH da solução e pela concentração de cromo (Fig. 5). De acordo com a especiação do Cr (VI), quando o pH da solução está na faixa de 2,0-6,5, a espécie química aniônica predominante é HCrO_4^- . Em valores de pH superiores a 6,5 a forma desprotonada (CrO_4^{2-}) torna-se a espécie predominante. Por outro lado, quando existe uma concentração de Cr elevada em solução em pH baixo, a formação de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é favorecida (AIGBE; OSIBOTE, 2020), tal como demonstrado nas equações (3) e (4) da Figura 5.

Figura 5. Diagrama de especiação química de Cr (VI) ³.



Fonte: Aigbe e Osibote, 2020, p. 104503.

Autorizado pela Elsevier, licença n.º 5710190499505, Copyright® (2020).

³ Reprinted from Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 8/N. 6, Uyiosa Osagie Aigbe, Otolurin Adelaja Osibote, A review of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by sorption technique using nanomaterials, Page 104503, Copyright® (2020), with permission from Elsevier. N.º of License: 5710190499505.

Desse modo, o lançamento de efluentes industriais nos cursos aquáticos, sem o devido tratamento, pode causar um grande impacto ambiental, trazendo elevados riscos para os seres vivos aquáticos e indiretamente para os demais seres vivos, incluindo-se os humanos. Em vista disso, diferentes tecnologias têm sido empregadas visando a remoção de Cr (VI): precipitação química, resina de troca iônica, coagulação, osmose reversa, filtração usando membrana e adsorção (HOKKANEN et al., 2018; KUMAR; JOSHI; KUMAR, 2020; LI et al., 2008; MULANI et al., 2013; YUSUFF, 2019). Os métodos adsorptivos têm sido escolhidos em muitas aplicações industriais para a remoção de contaminantes metálicos, já que demonstram alta eficiência, baixo custo, além da possibilidade de regeneração do adsorvente (AIGBE; OSIBOTE, 2020).

Os nanocompósitos magnéticos e carvões hidrotérmicos modificados por algum reagente químico (polietileno imina- PEI; ZnCl_2 e AlCl_3) têm sido avaliados para a remoção de Cr (VI) (AIGBE; OSIBOTE, 2020; LARANJA et al., 2022; LI, F. et al., 2020; SHI et al., 2018). Trang e colaboradores realizaram a síntese de um nanocompósito carbonáceo magnético ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$) pelo método HTC, no qual nanocubos de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foram encapsulados em uma camada de nanocarbono obtida a partir de glicose como fonte precursora de carbono, sendo o processo conduzido a 200 °C por 12h. A aplicação desse material na remoção de Cr (VI) mostrou, em condições ótimas, uma remoção de 97% a partir de uma solução contendo 3 mg L⁻¹ de Cr (VI), resultando em uma capacidade de adsorção de 76,92 mg g⁻¹, ao passo que utilizando-se apenas o nanocubo de hematita foi alcançada uma remoção máxima de Cr (VI) de 13%, indicando então que a parte carbonácea do material tem um importante papel para o processo adsorptivo (TRANG et al., 2020). Em outro estudo, Abilio e colaboradores produziram um material magnético pelo método de coprecipitação, a partir do bagaço de cana-de-açúcar e de uma mistura de $\text{FeSO}_4\text{:FeCl}_3$, obtendo-se ao final um bagaço de cana modificado com nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). Após esse material ser aplicado na remoção de Cr (VI), foi obtida uma capacidade de adsorção de 1,60 mg g⁻¹ (ABILIO et al., 2021). Utilizando-se uma biomassa diferente como fonte de C, Shi e colaboradores produziram um carvão hidrotérmico a partir de espigas de milho via processo CHT, que foi conduzido a 300°C por 30 minutos. Após produzido, o material sofreu uma modificação química com PEI, sendo então avaliado como adsorvente de Cr (VI), obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 33,66 mg g⁻¹ (SHI et al., 2018). Li e colaboradores utilizaram serragem de bambu no processo CHT, na presença de sais (ZnCl_2 e AlCl_3), conduzido a 200°C por 7h. O carvão hidrotérmico resultante foi aplicado como adsorvente de Cr (VI), resultando em capacidades máximas de adsorção de 14,0 e 12,3 mg g⁻¹ respectivamente (LI, F. et al., 2020).

2.4.3 Fipronil

Conhecido comercialmente como Fipronil[®], o [5-amino-1-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyl)-4-trifluorometil-sulfonyl-1H-pirazol-3-carbonitrila] ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$, nome oficial IUPAC), foi desenvolvido pela empresa química Rhône-Poulenc Ag Company (atual Bayer CropScience) na década de 1980 e explorado comercialmente como inseticida na década de 1990. De acordo com os dados mais recentes disponibilizados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA), do ano de 2022, somente no estado de São Paulo foram comercializadas 788,3 toneladas de fipronil como ingrediente ativo em formulações (IBAMA, 2022). O seu modo de ação se baseia na inibição da passagem de íons cloreto pelos canais, ao interferir nos canais de cloreto ativados pelo ácido gama-aminobutírico (GABA, do inglês *gamma-aminobutyric acid*), causando excitação neural excessiva, paralisia severa e a morte dos insetos (de TOFFOLI, 2014).

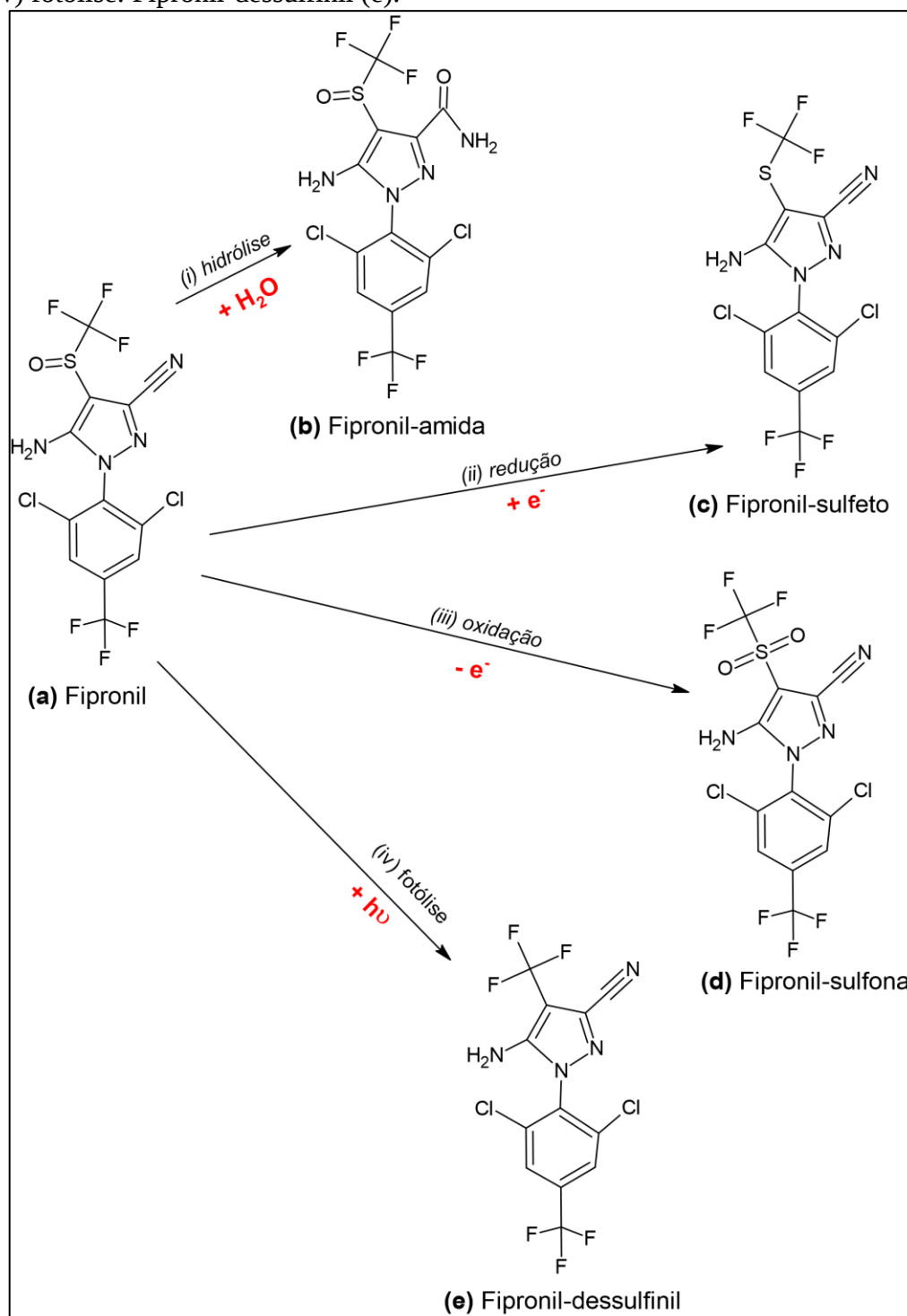
Nas lavouras de cana-de-açúcar do estado de São Paulo, o fipronil tem sido utilizado de forma recorrente para o controle de pragas, tais como cupins e formigas cortadeiras, que podem afetar o desenvolvimento da cultura e diminuir sua produtividade (GRIPP et al., 2017). O fipronil é também empregado no controle de pragas em culturas como soja, milho, algodão, cana-de-açúcar, frutas e hortaliças. Além disso, é utilizado em produtos veterinários para controlar ectoparasitas em animais, como pulgas e carrapatos (SINGH et al., 2021).

O fipronil é um composto orgânico pertencente à classe dos fenilpirazólicos, possuindo massa molar de $473,15 \text{ g mol}^{-1}$, de solubilidade baixa à moderada em água ($1,9\text{-}2,4 \text{ mg L}^{-1}$), possui de baixa à moderada afinidade pelo carbono orgânico do solo ($\log K_{ow}$: 3,50), com ponto de fusão entre $200\text{-}201^\circ\text{C}$ (GUNASEKARA et al., 2007). No ambiente, o fipronil pode ser degradado para seus metabólitos: fipronil amida (por meio de reações de hidrólise em condições alcalinas); fipronil sulfeto (por meio da redução, favorecida em ambiente anaeróbico); fipronil sulfona (por reações de oxidação, em condições aeróbicas) e fipronil desulfinil (obtido pela fotólise), tal como indicado na Figura 6, sendo essas reações dependentes das condições de temperatura, umidade, pH, intensidade da luz solar, população microbiana e teor de matéria orgânica no solo (SINGH et al., 2021).

Apesar da baixa mobilidade no solo, o fipronil pode ser transportado pela água, via processos de percolação e infiltração, e causar a poluição difusa de águas subterrâneas e superficiais (MANAHAN, 2013; OGURA et al., 2021). Estudos têm associado a presença de fipronil a efeitos tóxicos sobre *Daphnia magna* (invertebrado aquático) e à mortandade de abelhas (BOWNIK; SZABELAK, 2021; ZALUSKI, 2014). Em decorrência desses estudos,

recentemente o órgão ambiental brasileiro IBAMA suspendeu cautelarmente a aplicação do fipronil por meio de pulverização foliar em área total, visando assegurar a proteção dos insetos polinizadores (Notícias Agrícolas, 2024).

Figura 6. Estrutura química do Fipronil (a) e dos metabólitos obtidos após degradação por: (i) hidrólise: Fipronil-amida (b); (ii) redução: Fipronil-sulfeto (c); oxidação: Fipronil-sulfona (d) e (iv) fotólise: Fipronil-dessulfinil (e).



Fonte: Autoria própria.

Ainda, de acordo com Gripp e colaboradores, girinos da espécie *Eupemphix Natereri* manifestaram sinais de estresse oxidativo e alterações na atividade enzimática após exposição contínua à essa substância (GRIPP et al., 2017). Sendo assim, o fipronil foi incluído no grupo dos compostos desreguladores endócrinos, denominados assim por mimetizarem as funções do sistema endócrino em seres humanos e outros animais, causando problemas de ordem neurológica, metabólica, cardiovascular e até reprodutiva (CHANG et al., 2012).

Segundo Aranha e Rocha, entre os anos de 2014 e 2017, cerca de 27 tipos de agrotóxicos, dentre os quais 11 potencialmente carcinogênicos, foram detectados nas águas de abastecimento de mais de 500 municípios paulistas (ARANHA; ROCHA, 2019). O fipronil tem sido detectado nas águas superficiais em vários países, com valores entre 0,5-2.000 ng L⁻¹ (ENSMINGER et al., 2013; MICHEL et al., 2016), em campos irrigados por água subterrânea, em valor máximo de 3.440 ng L⁻¹ (DA SILVA et al., 2011), no run-off residencial urbano, na faixa de 204-440 ng L⁻¹ (GAN et al., 2012) e até mesmo na água de abastecimento, no valor de 40 ng L⁻¹ (TOAN et al., 2013).

De acordo com a literatura, zeólitas, polímeros e *metal organic frameworks* (MOF) têm sido os materiais mais estudados para a remoção de fipronil. Rathi e colaboradores fizeram modificação química de zeólita com óxido de cério (CeO₂) e realizaram a aplicação desse material como adsorvente de fipronil, obtendo-se uma capacidade de adsorção máxima de 714,29 mg g⁻¹ (RATHI et al., 2021). Li e colaboradores aplicaram um M-MOF-ZIF (M-ZIF-8/ZIF-67) como adsorvente em uma solução de 10 mg L⁻¹ de fipronil, na qual foi obtida uma capacidade máxima de adsorção de 3,95 mg g⁻¹ (LI, T. et al., 2020). No estudo de Borges e colaboradores, foi sintetizado um compósito magnético baseado em quitosana e no polímero poli(2-(dietilamino)etilmetacrilato), PDEAEMA, o qual foi investigado como adsorvente para a remoção de fipronil na água, onde o material exibiu uma capacidade de adsorção de 82,50 mg g⁻¹ (BORGES et al., 2021). Todavia, não existem estudos de aplicação do carvão hidrotérmico e de nanocompósitos magnéticos obtidos por CHT como adsorventes de fipronil, tal como constatado ao se fazer a busca das palavras-chave “hydrochar”, “magnetic carbon”, “adsorbent” e “fipronil” na base de dados digitais do *Web of Science*.

2.5 Aplicação de materiais carbonáceos para retenção do fipronil no solo

Pesticidas têm sido utilizados em cultivos agrícolas no mundo todo para reduzir as perdas decorrentes de doenças provocadas por pragas, e consequentemente melhorar a produtividade agrícola. Entretanto, sucessivas aplicações de pesticidas podem ao longo do

tempo provocar a deterioração da qualidade ambiental do solo e da água, trazendo riscos para a biota e para os seres humanos (KHALID et al., 2020). Diante dessa situação, materiais carbonáceos têm sido estudados como estratégia para aumentar a retenção desses compostos no solo e impedir a lixiviação e posterior contaminação da água. Nesse contexto, foi verificado na literatura científica que o principal material carbonáceo utilizado para esses fins é o biocarvão, tal como constatado pela busca das palavras-chave “biochar”, “soil”, “pesticides” na base de dados digitais do *Web of Science*, obtendo-se o resultado de 231 artigos, 43 artigos de revisão e 5 capítulos de livros já publicados nos últimos 10 anos. Especificamente, ao colocar “fipronil” como palavra-chave nessa base de dados, o número de resultados se reduz à 11 artigos e 1 capítulo de livro publicados nesse mesmo período. Em relação à aplicação de carvões hidrotérmicos no solo para a retenção de pesticidas, foi realizada uma busca com as palavras-chave “hydrochar”, “soil” e “pesticides” na *Web of Science*, obtendo-se 9 artigos publicados em 10 anos, enquanto com o fipronil, não foi obtido nenhum resultado.

Yu e colaboradores avaliaram a absorção de chlorpyrifos e carbofuran por cebolinha após a aplicação de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas (450 e 850°C) a partir de eucalipto. Foi observado que ao aumentar a quantidade de biochar no solo, aumentou-se a persistência desses pesticidas no solo e diminuiu a absorção deles pela planta, especialmente para o biocarvão obtido a 850°C (YU et al., 2009). Ali e colaboradores realizaram a aplicação de biocarvões produzidos de diferentes biomassas (lodo de esgoto, palha de soja, palha de arroz e casca de amendoim) em solos agrícolas e avaliaram os efeitos dessa aplicação na biodisponibilidade de pesticidas organoclorados no solo e na acumulação em repolho chinês e cebolinha. Os resultados mostraram que após a aplicação dos biocarvões no solo, houve uma diminuição entre 47-60 % da biodisponibilidade dos pesticidas e uma absorção 86 % menor pelas plantas (ALI et al., 2019).

A estrutura porosa desses materiais oferece uma maior área específica para adsorver os pesticidas em superfície e proporciona uma melhor aeração, criando condições adequadas para o desenvolvimento de microrganismos, que por sua vez resulta em aumento na atividade metabólica e na degradação desses pesticidas (AGEGNEHU; SRIVASTAVA; BIRD, 2017; BEESLEY; MORENO-JIMÉNEZ; GOMEZ-EYLES, 2010). Por outro lado, as propriedades do solo são modificadas após a adição de biocarvão, resultando em aumento da biomassa microbiana, da atividade enzimática e promovendo uma modificação na estrutura da comunidade microbiana (BEESLEY; MORENO-JIMÉNEZ; GOMEZ-EYLES, 2010; TANG et al., 2015; VAN ZWIETEN et al., 2010; WANG et al., 2012; ZHU et al., 2017).

Alguns parâmetros dos solos (intensidade iônica, temperatura e conteúdo de carbono orgânico) possuem grande influência sobre a sorção-dessorção e a degradação do fipronil (SINGH; SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2016). De acordo com Mandal e Singh (2013), em solo franco-arenoso o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do fipronil varia entre 30,1-33,4 dias, enquanto em solo argiloso $t_{1/2}$ é de 37,6 dias. Em ambos os solos foi observada a formação dos metabólitos fipronil-amida, fipronil-sulfeto e fipronil-sulfona (MANDAL; SINGH, 2013). A eficácia de diferentes materiais (esterco fresco de vaca, lodo, esterco de curral, composto de lodo prensado, palha de cereal e gesso) foi avaliada frente à redução da lixiviação de fipronil do solo em experimentos de coluna (JOSHI; SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2016). Nesse estudo, os autores verificaram o aumento na retenção do fipronil com a aplicação dos materiais, mas também uma maior dissipação do fipronil ao usar composto de lodo prensado e palha de cereal. Yang e colaboradores avaliaram a influência de biocarvões, produzidos a partir da pirólise do algodão em duas temperaturas diferentes (450 e 850°C), na biodisponibilidade de chlorpyrifos e fipronil para *Allium tuberosum*, em que foi observada após 35 dias de incubação no solo uma diminuição significativa da dissipação desses pesticidas do solo (34% para chlorpyrifos e 32% para fipronil) com a aplicação de maiores quantidades de biocarvão, quando comparada com a amostra controle (sem biocarvão), a qual mostrou uma dissipação de 58-68 % (YANG et al., 2010).

Nesse trabalho, o carvão hidrotérmico (não-magnético) e os carvões hidrotérmico ativados com KOH foram avaliados quanto à remoção de fipronil da água, visando indiretamente avaliar a capacidade desses materiais em reter esse pesticida, quando aplicados no solo.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo principal desta Tese foi avaliar as características de materiais carbonáceos magnéticos (antes e após ativação com KOH) oriundos de bagaço de cana e sua aplicação na adsorção de azul de metileno, cromo (VI) e fipronil. Além disso, também foi avaliado o efeito da ativação termoquímica com KOH nas características de um carvão hidrotérmico obtido de bagaço de cana e vinhaça, para a adsorção de azul de metileno e na sua interação com o fipronil, para potencial aplicação agrícola.

3.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar o efeito da incorporação de Fe na CHT de bagaço de cana-de-açúcar sobre a composição, estrutura, morfologia e resposta magnética de carvões magnéticos;
- b) Avaliar o efeito da ativação termoquímica com KOH na modificação da composição, estrutura, morfologia dos carvões magnéticos e do carvão hidrotérmico oriundo de bagaço de cana + vinhaça;
- c) Utilizar o processo termoquímico de ativação com KOH para desenvolver a área superficial e a porosidade dos materiais carbonáceos.
- d) Avaliar os carvões magnéticos obtidos como adsorventes e os carvões hidrotérmicos ativados na remoção do Fipronil, visando inferir um potencial de aplicação para aumentar a retenção desse pesticida no solo.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e reagentes empregados

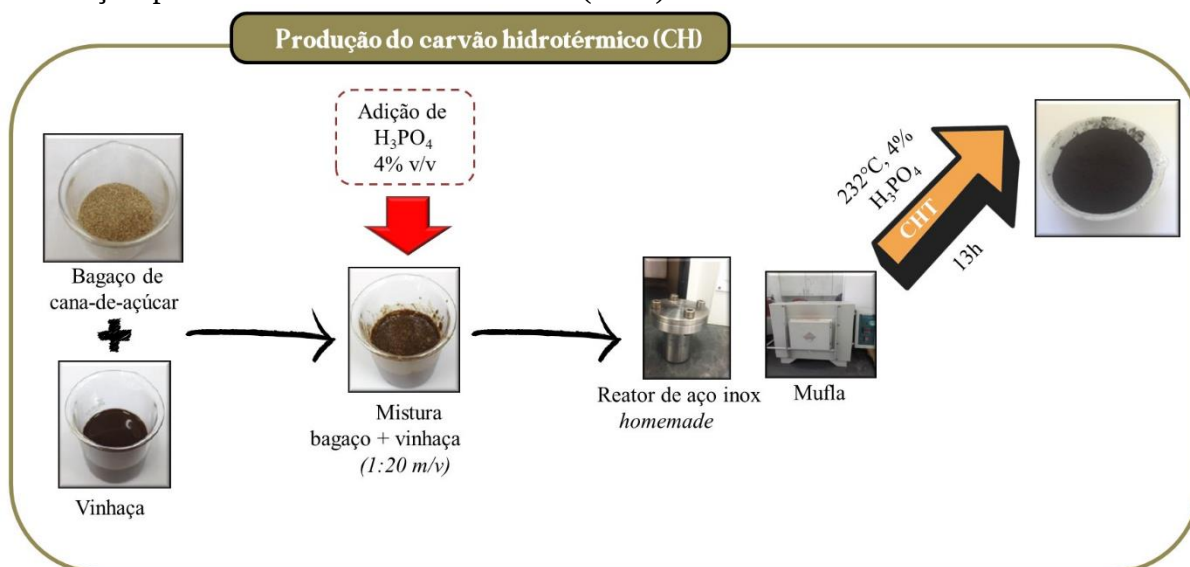
O bagaço de cana-de-açúcar e a vinhaça foram coletados de uma indústria sucroenergética localizada na região de São José do Rio Preto-SP. Após a coleta, o bagaço foi lavado com água destilada, seco em temperatura ambiente, homogeneizado manualmente, triturado em triturador forrageiro (Trapp, TRF 400), peneirado (Granutest, malha de 0,5 mm) e armazenado em recipientes plásticos. A vinhaça foi obtida na forma pré-concentrada, homogeneizada, armazenada em frascos plásticos (PET) e mantida sob congelamento (-18°C) até o momento do uso.

Os reagentes ácido clorídrico (HCl , 37,0 %), ácido nítrico (HNO_3 , 65,0 %), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98,0 %), o ácido trifluoroacético (CF_3COOH), hidróxido de potássio (KOH , 85,0 %), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30,0 %), etanol anidro ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98,0 %) e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 99,0 %) foram adquiridos da Synth[®]. O Fipronil[®] ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{OS}$, 96,0 %) foi adquirido da Adama Brasil[®]. Os reagentes azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL}$), fenantreno- d_{10} ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), anidrido ftálico ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$), 1,5-difenicarbazida ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, 99,9 %) e as soluções padrão utilizadas na análise de absorção atômica (Fe, K, Ca e Mg) foram adquiridos da Sigma-Aldrich[®]. O solvente acetonitrila (CH_3CN , grau UV/HPLC espectroscópico) foi adquirido da Êxodo. Todos os reagentes e solventes eram de grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura milli-Q[®] ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

4.2 Produção do carvão hidrotérmico a partir do bagaço de cana-de-açúcar, vinhaça e H_3PO_4

O carvão hidrotérmico (CH) foi produzido utilizando como biomassas precursoras o bagaço de cana-de-açúcar triturado e peneirado (0,5 mm), juntamente com a vinhaça, fazendo uma mistura na proporção de 1:20 (m:v) em um copo de Teflon® com a capacidade total de 600 mL (sendo preenchido apenas 400 mL), no qual foi adicionado H_3PO_4 , de modo a totalizar 4% em volume sobre o total (16 mL de ácido fosfórico). A carbonização hidrotérmica foi conduzida a 232°C e 13h, em um forno do tipo mufla (Q318M24, Quimis®), onde o sistema permaneceu sem agitação, seguindo-se um processo desenvolvido pelo grupo, de acordo com a patente WO2017132742A1, tal como descrito na Figura 7 (DE MELO et al., 2016).

Figura 7. Esquema de produção do carvão hidrotérmico a partir de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça a partir do método de MELO et al. (2017).



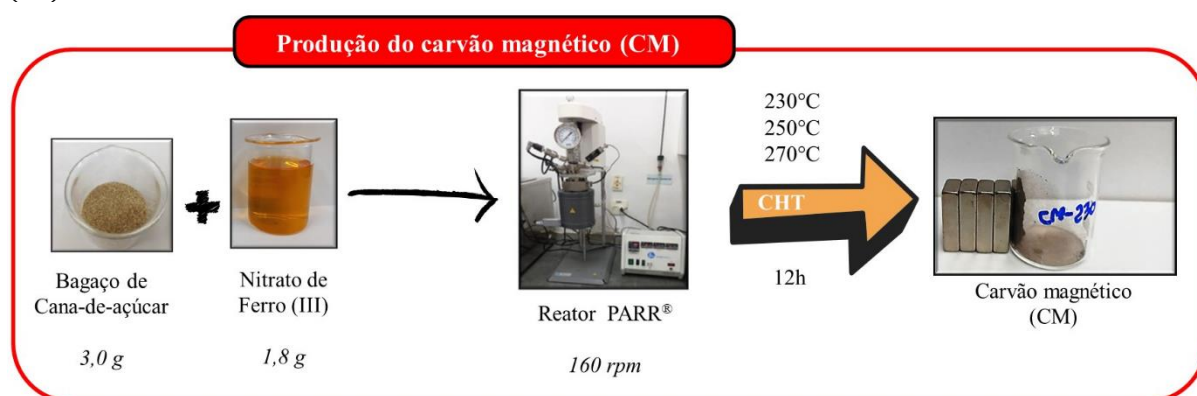
Fonte: Autoria própria.

4.3 Produção dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos (carvões magnéticos) a partir do bagaço de cana-de-açúcar e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

A produção dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos, aqui denominados como carvões magnéticos (CM), seguiu o procedimento de Júnior (2017), por meio de carbonização hidrotérmica (CHT) do bagaço de cana-de-açúcar após imersão do material em solução de

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, na concentração de $30,0 \text{ g L}^{-1}$, tal como descrito na Figura 8. As amostras foram nomeadas *CM-X*, onde *X* denota a temperatura em que a carbonização foi conduzida. Foram produzidos três diferentes carvões magnéticos, nas temperaturas de 230°C (*CM-230°C*), 250°C (*CM-250°C*) e 270°C (*CM-270°C*), sendo o processo de CHT conduzido por 12h, utilizando-se o bagaço de cana-de-açúcar como fonte de carbono e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como sal precursor do íon Fe^{3+} . Em $60,0 \text{ mL}$ de água deionizada, foram dissolvidos $1,8 \text{ g}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth, P.A.) e adicionados $3,0 \text{ g}$ de bagaço de cana-de-açúcar, formando-se uma suspensão. A mistura foi agitada durante 20 min, num agitador magnético (Tecnal, TE-089) para homogeneização do material com a solução, em seguida realizou-se a medição do pH da suspensão resultante em pHmetro de bancada (Shimadzu, AUW220D). A suspensão foi transferida para um reator comercial de aço inox (PARR 4848), de capacidade total de $100,0 \text{ mL}$, que foi fechado e submetido ao processo CHT, sob agitação contínua a 160 rpm. O material sólido obtido foi separado por filtração sob pressão reduzida. O sólido foi lavado com água deionizada até atingir pH constante (entre 5 e 6) e depois seco em estufa à temperatura de 105°C por 24 h, sendo posteriormente macerado e peneirado ($0,25 \text{ mm}$, Bertel[®]) para a obtenção do pó e armazenado.

Figura 8. Esquema de produção dos carvões magnéticos em única etapa utilizando o método da carbonização hidrotérmica (CHT), a partir de bagaço de cana-de-açúcar e Nitrato de ferro (III).



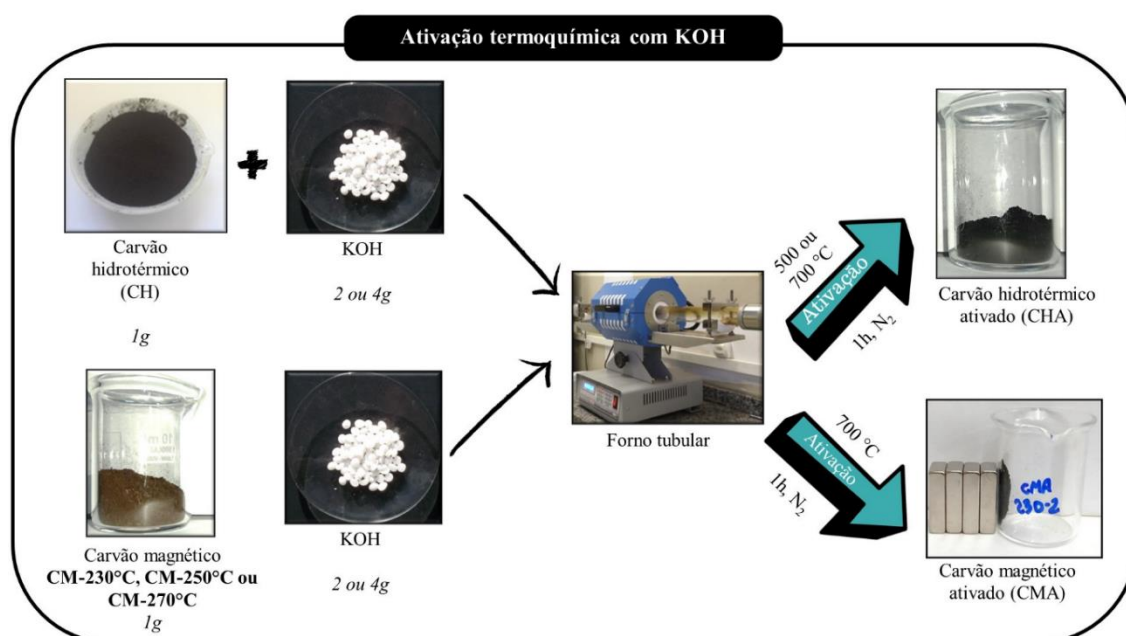
Fonte: Autoria própria.

4.4 Ativação dos carvões hidrotérmicos e magnéticos por impregnação com KOH e tratamento termoquímico sob fluxo de N_2

O CH foi impregnado com KOH em duas proporções (2:1 e 4:1), por meio da adição de $10,0 \text{ mL}$ de soluções de KOH preparadas pela dissolução de $2,0$ ou $4,0 \text{ g}$ de KOH em $10,0 \text{ mL}$

de água deionizada (resultando em concentrações de 200,0 e 400,0 g L⁻¹ de KOH), às quais foram adicionadas a 1,0 g de CH em um copo de teflon (capacidade total de 60,0 mL), sendo essa mistura agitada por 30 min em agitador magnético (Fisatom®, 752) e em seguida foi levada ao forno mufla para a etapa de secagem da água e impregnação do KOH ao material (etapa de pré-ativação), que foi conduzida a 105°C pelo período de 14h. O sólido obtido foi transferido para uma barca de alumina, que foi disposta no interior de um forno tubular (EDG, FT-HI/20/Bipartido), o qual foi devidamente fechado, e submetido ao tratamento térmico, a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob fluxo de N₂ (5.0, White Martins), na vazão de 300,0 mL min⁻¹, em duas condições de temperatura (500 ou 700°C), permanecendo nessas temperaturas durante 1h. Após finalizado esse tratamento, a amostra ativada foi lavada com HCl (0,5 mol L⁻¹) até pH~5 para a remoção de sais inorgânicos e em seguida, com várias alíquotas de água deionizada (50,0 mL) até pH 7, sendo o sólido seco em estufa a 105°C (NL80/10CEL, Teknik's), até massa constante. Depois de secas, as amostras foram maceradas, peneiradas (0,15 mm, Bertel®) e armazenadas.

Figura 9. Esquema da ativação termoquímica utilizando KOH para a produção de carvões hidrotérmicos ativados (CHA) e carvões magnéticos ativados (CMA).



Fonte: Autoria própria.

Da mesma forma, os CM foram ativados utilizando-se o mesmo procedimento (Figura 9), usando duas proporções de KOH (2:1 e 4:1, CM:KOH, m:m), seguido de aquecimento no

forno tubular a 700°C. Para a identificação das amostras ativadas, seguiu-se o código *CHA-T_a-m* para os carvões hidrotérmicos ativados e o código *CMA-T_c-m* para os carvões magnéticos ativados, onde *m* denota a proporção em massa:massa de KOH em relação ao CH ou CM que foi usada, T_a representa a temperatura na qual foi feito o tratamento térmico no forno tubular e T_c é a temperatura em que foi realizada a produção do carvão magnético no reator PARR.

4.5 Caracterização dos materiais carbonáceos (magnéticos)

4.5.1 Determinação do pH das misturas e dos rendimentos em massa

As leituras de pH das amostras de compósitos magnéticos e carvões ativados foram realizadas em um pHmetro de bancada (Shimadzu, AUW220D), constituído de um eletrodo de vidro combinado a um circuito potenciométrico, previamente calibrado nas faixas em que foram efetuadas as análises. Com relação ao cálculo dos rendimentos em massa, o Rendimento de carbonização (R_{CHT}) foi obtido pela razão entre as massas secas de cada carvão magnético produzido e as massas secas dos precursores (bagaço de cana e nitrato de ferro (III)), sendo todas elas obtidas em uma balança analítica (Shimadzu), tal como indicado pela equação 1. Já os Rendimentos de ativação (R_{ativação}), foram obtidos pela razão entre as massas secas dos carvões ativados obtidos (oriundos dos carvões magnéticos ou do carvão hidrotérmico) e as massas secas dos respectivos carvões antes da ativação com KOH, tal como indicado na equação 2.

$$R_{\text{CHT}} (\%) = \frac{m_{\text{carvão magnético}}}{m_{\text{bagaço}} + m_{\text{nitrato de ferro (III)}}} \times 100 \% \quad (\text{Equação 1})$$

$$R_{\text{ativação}} (\%) = \frac{m_{\text{carvão ativado}}}{m_{\text{carvão}}} \times 100 \% \quad (\text{Equação 2})$$

4.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se uma massa de 10,0 mg de amostra, acondicionada em cadinho de alumina, em ambiente oxidante, sem fluxo, na faixa de temperatura entre 30 e 800 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em um Analisador Termogravimétrico (PerkinElmer®, modelo TGA 4000). Antes de cada análise, era feita a pesagem do cadinho vazio, para desconsiderar a massa do cadinho de referência.

4.5.3 Difração de raios X (DRX)

Análise estrutural das fases inorgânicas foi realizada pela técnica de difração de raios-X (DRX), usando um equipamento da Rigaku, modelo Miniflex 300, usando radiação Cu-K α 1 ($\lambda = 0,154$ nm), gerada com a corrente de 40 mA e na tensão de 40 kV, sobre a faixa angular entre 5-85° (2 θ), com velocidade de varredura de 1° min⁻¹. A identificação das fases foi realizada com o software X'Pert Highscore Plus (Rigaku®), baseada nas fichas cristalográficas da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

4.5.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) das amostras foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ no modo absorbância (PerkinElmer®, SpectrumTwo) e foram convertidos para o modo de transmitância, resolução de 2 cm⁻¹ e 128 varreduras. As amostras foram maceradas e inseridas no acessório de refletância total atenuada (ATR).

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias dos materiais foram obtidas em um microscópio eletrônico da marca FEI (República Tcheca), modelo FEG Quanta 450, operado na tensão de aceleração de 5 à 20 kV, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva por raios X (X-MAX50, Oxford). Essa análise foi realizada pelo Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Na análise morfológica, foi utilizado um detector de elétrons secundário (SE, *secondary electrons*). Para a obtenção de imagens com maior contraste entre os constituintes das amostras, também foi utilizado um detector de elétrons retroespalhados (BSE, *back-scattering electrons*). As amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono, na superfície dos porta amostras (stubs). Para o carvão hidrotérmico e o compósito magnético, foi feita também uma etapa de metalização, recobrindo-se essas amostras com uma fina camada de ouro de 15 nm, por meio da técnica de sputtering, utilizando um equipamento Q150TES da Quorum, com a finalidade de melhorar o espalhamento dos elétrons.

4.5.6 Microanálise EDS (Espectroscopia de energia dispersiva por Raios X)

Foram realizadas análises EDS para determinar os elementos presentes na superfície dos materiais, assim como a distribuição desses elementos, utilizando-se a técnica de espectroscopia de energia dispersiva por raios X, através de espectros EDS ponto a ponto, utilizando-se um Detector da Oxford acoplado ao Microscópio eletrônico de varredura FEG Quanta 450, sob tensão de aceleração de 20 kV. Essa análise também foi realizada pelo Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.5.7 Análise de fisissorção de N₂

As análises de fisissorção de N₂ foram realizadas pelo Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA) da Universidade Federal do Ceará (UFC). As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram obtidas a -196 °C em um Analisador de área superficial (BELJAPAN Inc., Belsorp Mini II). Antes das medições, as amostras foram submetidas ao procedimento de degaseificação a 105 °C, sob fluxo de N₂, por 15 h. A área específica (S_{BET}) de cada material foi calculada pelo método de BET (Brunauer, Emmett e Teller). O volume de microporos (V_{mic}) foi calculado pelo método t-plot e o volume de mesoporos (V_{mes}) calculado pela diferença entre o volume total de poros (V_t) e o volume de microporos. A curva de distribuição dos tamanhos de poros, assim como o diâmetro médio do poro (D_p), foram obtidos pelo modelo BJH (Barret, Joyner e Halenda).

4.5.8 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A determinação das medidas magnéticas foi realizada por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (Perron, MT 4070), à temperatura ambiente, em função do campo magnético aplicado de ± 12 KOe. A interpretação gráfica das medidas foi realizada pelo programa Labview 8.5 e os gráficos gerados foram mostrados no computador. Essa análise foi realizada na Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN), no Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados (CSAMA).

4.5.9 Quantificação de grupos ácidos por titulação Boehm

A titulação Boehm foi utilizada para quantificar os grupos funcionais ácidos presentes nos materiais carbonáceos (magnéticos) produzidos, após adaptação do método proposto por Goertzen e colaboradores. Esse método é baseado na diferença de reatividade entre soluções básicas (NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH) e grupos ácidos presentes na superfície de um material. A solução de NaHCO_3 reage somente com grupos carboxílicos, Na_2CO_3 reage com grupos carboxílicos e lactônicos, enquanto NaOH reage com grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos (GOERTZEN et al., 2010). Para isso, cerca de 125 mg de cada carvão foram adicionados em 25 mL de cada uma dessas soluções na concentração de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, permanecendo sob agitação constante (180 rpm) em mesa de agitação orbital (Logen Scientific®) durante 24h. Após filtração em membrana de PVDF $0,22 \mu\text{m}$ (Chromastore®), uma alíquota foi acidificada com uma solução de HCl padronizada ($0,0484 \text{ mol L}^{-1}$), sendo então borbulhado N_2 na solução e feita uma retrotitulação do excesso de H^+ com uma solução de NaOH padronizada ($0,0472 \text{ mol L}^{-1}$). Os resultados foram expressos em milimols de grupos ácidos (carboxílicos, lactônicos ou fenólicos) por grama de carvão.

4.5.10 Decomposição ácida das amostras de bagaço de cana, carvão hidrotérmico, carvões magnéticos, carvões hidrotérmicos ativados e carvões magnéticos ativados

Cerca de 100,0 mg de cada material carbonáceo foram submetidas à decomposição ácida para a abertura dessas amostras, empregando-se o método 3050B (USEPA, 1996), com adição de ácido nítrico 65% (v/v, Synth), seguida por adição de ácido clorídrico 37% e por último, do peróxido de hidrogênio 30% (v/v, Synth). Esse procedimento foi realizado em tubos de quartzo, que foram mantidos sob aquecimento constante (87°C), com auxílio de um bloco digestor (Marconi). Finalizada a decomposição ácida, o sobrenadante foi então filtrado usando-se membranas de acetato de celulose ($0,44 \mu\text{m}$), sendo então acrescentada água deionizada para completar o volume final de 50,0 mL e posteriormente analisadas em até 30 dias. O laboratório em que este trabalho foi conduzido participou diversas vezes de ensaios de proficiência para laboratórios coordenados pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), na quantificação de macro (Ca, Mg e K) e micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu) em amostras vegetais e minerais. Da mesma forma, o laboratório possui amostras referência que são decompostas pelos mesmos métodos para garantir a confiabilidade dos resultados.

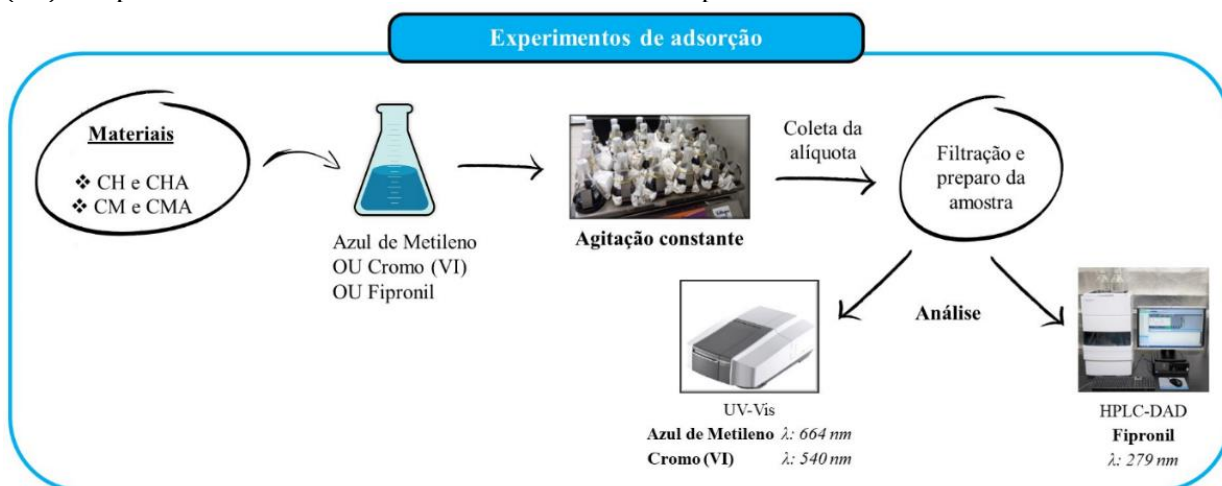
4.5.11 Quantificação de Fe, K, Mg e Ca total por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização por chama (FAAS).

A quantificação de ferro, potássio, magnésio e cálcio foi realizada por meio da espectrometria de absorção atômica por atomização em chama (FAAS), utilizando um equipamento Varian, modelo AA240FS. A determinação de Fe e Mg foi realizada no modo de absorção atômica, enquanto a determinação de K e Ca foi realizada no modo de emissão atômica. As condições instrumentais utilizadas na quantificação desses metais durante a análise nesse equipamento (comprimento de onda, abertura de fenda, corrente de lâmpada, tipo de chama, gases utilizados e estequiometria da chama), assim como a faixa de trabalho usada, os limites de detecção e quantificação para a determinação de cada metal foram descritos respectivamente nas tabelas A1 e A2 do Apêndice A.

4.6 Aplicação dos materiais carbonáceos (magnéticos) como adsorventes de contaminantes ambientais

Os materiais carbonáceos (carvão hidrotérmico, carvões hidrotérmicos ativados, carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados) foram avaliados em experimentos de adsorção com os contaminantes ambientais azul de metileno (AM), cromo (VI) e Fipronil, no esquema indicado na Figura 10.

Figura 10. Esquema dos experimentos de adsorção para remoção de Azul de metileno, Cromo (VI) e Fipronil utilizando-se os materiais carbonáceos produzidos nesta Tese.



Fonte: Autoria própria.

4.6.1 Experimentos de adsorção com azul de metileno

Inicialmente, utilizou-se apenas o carvão hidrotérmico (CH) para verificar o efeito do tempo de contato e da concentração do corante sobre a quantidade de azul de metileno adsorvida pelo material, obtendo-se assim respectivamente o perfil cinético e a isoterma de adsorção para CH. Para isso, preparou-se uma solução estoque de AM ($1000,0 \text{ mg L}^{-1}$), dissolvendo-se $1,0 \text{ g}$ do sal puro (Sigma Aldrich®) em $1,0 \text{ L}$ de água ultrapura (Millipore®, $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). O preparo das soluções utilizadas na construção da curva analítica e nos experimentos de adsorção foi realizado pela diluição do estoque com água deionizada.

Para avaliar o perfil cinético, $150,0 \text{ mg}$ de carvão hidrotérmico foram adicionados em $25,0 \text{ mL}$ (dose: $6,0 \text{ g L}^{-1}$) da solução de AM ($25,0 \text{ mg L}^{-1}$), sendo que alíquotas do sobrenadante foram retiradas em diferentes intervalos, sendo a última alíquota coletada após 24 h de experimento. Cada ponto da cinética foi realizado em triplicata, em erlenmeyers diferentes, os quais eram retirados do experimento após transcorrido o tempo determinado para o respectivo ponto. A partir dos resultados deste experimento, foi possível se determinar o tempo de equilíbrio (t_{eq}) para a adsorção de AM nesse material. Já a obtenção da isoterma de adsorção foi conseguida ao colocar a dose de $6,0 \text{ g L}^{-1}$ de CH em contato com diferentes concentrações de AM ($5,0$ - $500,0 \text{ mg L}^{-1}$), com o objetivo de se obter a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}).

Com a finalidade de comparar a adsorção do corante pelos diferentes materiais carbonáceos produzidos neste Trabalho, sejam eles carvões hidrotérmicos (magnéticos) ou carvões ativados com KOH (CHA ou CMA), esses materiais foram utilizados em experimentos de adsorção em batelada, nas seguintes condições, em dois experimentos paralelos: 1.) O carvão hidrotérmico (CH) e os carvões ativados (CHA) obtidos após seu tratamento termoquímico com KOH (4 materiais) foram aplicados na dose de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em soluções contendo $500,0 \text{ mg L}^{-1}$ de AM, conduzindo-se o experimento por 24 h ; 2.) Os carvões magnéticos (CM- 230°C , CM- 250°C e CM- 270°C), juntamente com os carvões magnéticos ativados (CMA) obtidos após tratamento termoquímico com KOH (6 materiais), foram aplicados na dose de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em soluções contendo $300,0 \text{ mg L}^{-1}$ de AM, no período de 24 h .

Considerando que os materiais ativados apresentaram melhor desempenho adsorptivo, os estudos cinéticos e a isotermas de adsorção foram feitas somente com esses materiais. Os materiais ativados CHA- 700°C -2:1, CHA- 700°C -4:1, CMA- 230°C -2:1- 700°C , CMA- 250°C -2:1- 700°C e CMA- 270°C -2:1- 700°C foram avaliados em termos de seu perfil cinético para a obtenção de t_{eq} , utilizando-se a dose de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ desses materiais, em soluções contendo $500,0 \text{ mg L}^{-1}$ de AM (para os CHA) e $300,0 \text{ mg L}^{-1}$ de AM (para os CMA), nos tempos de 6 h (para

os CMA) e 24 h (para os CHA). Cada ponto da cinética foi realizado em triplicata, em erlenmeyers diferentes, os quais eram retirados do experimento após transcorrido o tempo determinado para o respectivo ponto. Após a determinação dos t_{eq} , foram então conduzidos novos experimentos de batelada para avaliar a isoterma de adsorção de AM nesses materiais, em que a mesma dose de 1 g L^{-1} desses materiais foi aplicada em soluções de AM de diferentes concentrações ($10,0 - 1.200,0 \text{ mg L}^{-1}$), obtendo-se assim Q_{max} para esses materiais.

Em todos os experimentos de batelada, as amostras permaneceram sob agitação constante (180 rpm), em mesa de agitação orbital (Logen Scientific®). Antes da análise, cada amostra foi filtrada em membrana de PVDF $0,22 \mu\text{m}$ (Chromastore®), sendo transferido para frascos de vidro até o momento da análise. A determinação da concentração de AM foi realizada por método colorimétrico, em um Espectrofotômetro UV-Vis de duplo feixe (Shimadzu, UV-2600), a $\lambda = 664 \text{ nm}$. Para isso, espectros foram obtidos utilizando-se o modo varredura de análise (λ : 200-850 nm), sendo a curva analítica construída na faixa de $0,1-4,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Apêndice C- Tabela C1 e Figura C1). A amostra foi colocada em cubetas de quartzo de 10 mm de caminho óptico, utilizando-se como referência uma outra cubeta de quartzo contendo o branco (água deionizada) para correção de interferência instrumental.

4.6.2 Experimentos de adsorção com cromo (VI)

Nesse trabalho, para avaliar a adsorção de cromo (VI), e tendo em vista que na literatura os compósitos magnéticos carbonáceos têm despontado como adsorventes promissores desse contaminante, optou-se por conduzir experimentos de adsorção em batelada apenas com os carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH. Nos experimentos de adsorção conduzidos, optou-se por fixar o pH inicial em 5, no qual o Cr (VI) encontra-se majoritariamente na forma de espécies aniônicas ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^-). O preparo das soluções de Cr (VI) foi realizado pela dissolução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (SpecSol®) em água deionizada, obtendo-se uma solução estoque de 1.000 mg L^{-1} de Cr (VI), seguido pela diluição até as concentrações de trabalho e acidificação com HNO_3 até pH 5.

Inicialmente, como um *screening*, utilizou-se a amostra CM-250°C para estudar a adsorção de Cr (VI) pelo carvão magnético produzido via CHT do bagaço de cana a 250°C. Para avaliar o perfil cinético, foi aplicada uma dose de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de CM-250°C em solução de Cr (VI) contendo $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr (VI), conduzindo-se o experimento por 24h, sendo realizada a coleta de alíquotas em diferentes intervalos de tempo para a análise. Cada ponto da cinética foi realizado em triplicata, em erlenmeyers diferentes, os quais eram retirados do experimento

após transcorrido o tempo determinado para o respectivo ponto. Além disso, para determinar a capacidade de adsorção de CM-250°C, foi realizado um estudo da isoterma utilizando-se a mesma dose (0,5 g L⁻¹), em uma faixa de concentrações de Cr (VI) variando de 0,3-1,1 mg L⁻¹, fixando-se o tempo em 10h. Nos dois experimentos, as soluções foram mantidas sob agitação constante (100 rpm) em mesa de agitação orbital. Antes da análise, cada amostra foi filtrada em membrana de PVDF 0,22 µm (Chromastore®) e transferida para frascos plásticos até o momento da análise.

Um experimento de adsorção em batelada foi realizado com o intuito de avaliar os carvões magnéticos (CM-230°C e CM-270°C) e carvões magnéticos ativados (CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C) quanto à aplicação como adsorvente de Cr (VI). Nesse experimento, foi utilizada a dose de 1,0 g L⁻¹ de cada adsorvente, os quais permaneceram em contato com uma solução de Cr (VI) de 2,5 mg L⁻¹. As capacidades de adsorção de Cr (VI) foram avaliadas para CM-230°C, CM-270°C, CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C, aplicando-se a dose de 0,25 g L⁻¹ de cada material em soluções de Cr (VI) na faixa de concentração entre 0,2-50,0 mg L⁻¹ desse contaminante. Nesses experimentos, as soluções foram mantidas sob agitação constante (180 rpm) em mesa de agitação orbital por até 24h.

Para a determinação da concentração de Cr (VI), utilizou-se o método colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida (DONG; MA; LI, 2011). Nesse método, prepara-se uma solução a partir da dissolução de difenilcarbazida e anidrido ftálico em etanol anidro. A análise é realizada adicionando-se H₂SO₄, amostra e a solução de difenilcarbazida preparada em um balão volumétrico de 25,0 mL, deixando a reação ocorrer por 10 minutos para o desenvolvimento da cor púrpura, e então se analisa a amostra, com auxílio de Espectrofotômetro UV-Vis no modo de varredura (λ: 200-850 nm), sendo a quantificação realizada a λ=540 nm, e a curva analítica construída na faixa de 0,03-0,18 mg L⁻¹ (Apêndice C- Tabela C1 e Figura C2). A amostra foi colocada em uma cubeta de quartzo com capacidade de 10 mL e 10 mm de caminho óptico.

4.6.3 Experimentos de adsorção com Fipronil

Os carvões magnéticos (CM-230°C e CM-250°C), juntamente com os carvões magnéticos ativados com KOH (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C) também foram avaliados como adsorventes do contaminante Fipronil, por meio dos experimentos de adsorção em batelada. Para isso, um estoque do Fipronil (200,0 mg L⁻¹) foi preparado por dissolução do padrão sólido (Adama Brasil, 96 %) em acetonitrila (grau HPLC), diluindo-se com água deionizada até a concentração

de trabalho ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$) que foi usada nos experimentos. Inicialmente, realizou-se um experimento de comparação, no qual uma dose de $0,005 \text{ g L}^{-1}$ de cada material permaneceu em contato com a solução contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fipronil durante 24h. Os dois melhores adsorventes (CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C) foram avaliados quanto ao perfil cinético, utilizando as mesmas condições que o experimento anterior, realizando-se a coleta das alíquotas em diferentes intervalos de tempo.

Para a análise, uma alíquota da solução foi retirada, centrifugada (3400 rpm por 20 min) e o sobrenadante foi então filtrado utilizando-se filtro de seringa de Nylon ($0,45 \mu\text{m}$ de poro, 13 mm de diâmetro, Filtrilo®). Antes da análise, adicionou-se um padrão interno (fenantreno-d10), na concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, para a correção de efeitos oriundos da injeção no cromatógrafo. A determinação de Fipronil foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (CLAE-DAD), na região do ultravioleta, em cromatógrafo 1220 Infinit (LC Agilent), usando o software *OpenLab CDS Chemstation Edition for LC&LC/MS Systems*. Foi empregada uma coluna cromatográfica Infinity Lab Poroshell 120 EC-C18 ($4,6\text{mm} \times 100 \text{ mm} \times 2,7 \mu\text{m}$), e a fase móvel foi composta de A- Água deionizada e B- Acetonitrila, sendo ambas acidificadas com ácido trifluoroacético (0,1% v/v). Foram injetados $50 \mu\text{L}$ de amostra em cada análise, sob fluxo de 1 mL min^{-1} . Foi utilizada uma condição isocrática (A:75%, B:25%), com o forno aquecido a 25°C , e o tempo de equilíbrio de 3 minutos para equilibrar a coluna entre cada análise. Para a determinação do Fipronil, foi empregado λ : 279 nm e a quantificação foi realizada na faixa de $0,5$ - $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Apêndice B- Tabela B1 e Figura B1). Os cromatogramas obtidos para a curva acima estão no Apêndice B- Figura B2, enquanto os cromatogramas obtidos das análises dos sobrenadantes do experimento de comparação entre os carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados encontram-se disponíveis no Apêndice B- Figura B3.

4.6.4 Avaliação do carvão hidrotérmico e dos carvões ativados com KOH na interação com o Fipronil.

Para avaliar a interação do Fipronil com o carvão hidrotérmico e com os carvões hidrotérmicos ativados com KOH (CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1), foi realizado um experimento de comparação utilizando-se a dose de $0,005 \text{ g L}^{-1}$ desses materiais em soluções aquosas contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fipronil, permanecendo em agitação a 180 rpm por 24h em mesa de agitação orbital Logen Scientific.

Em outro experimento, utilizando-se a mesma dose desses carvões, foi avaliado o perfil cinético de cada um, com a coleta das alíquotas em diferentes intervalos de tempo, compreendidos entre 5 min e 24 h. Os cromatogramas obtidos da análise dos sobrenadantes estão disponíveis no Apêndice B - Figura B4.

4.6.5 Cálculos e ajuste aos modelos de adsorção

4.6.5.1 Obtenção de q_t e q_e

Os valores de q_t e q_e (mg g^{-1}), obtidos nos experimentos de cinética de adsorção, foram determinados utilizando-se as equações 3 e 4, respectivamente, onde V representa o volume de solução do contaminante utilizado (L), m é a massa de adsorvente (g), enquanto C_0 , C_t e C_e são respectivamente a concentração do contaminante no instante inicial (mg L^{-1}), em um instante t (mg L^{-1}) e no estado de equilíbrio (mg L^{-1}).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad \text{(Equação 3)}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{(Equação 4)}$$

4.6.5.2 Ajuste dos dados obtidos nos experimentos de cinética aos modelos

Os dados experimentais de cinética foram avaliados por ajuste a diferentes modelos cinéticos, representados por suas equações nas formas não-lineares de pseudo-primeira ordem (Equação 5), pseudo-segunda ordem (Equação 6) e Elovich (Equação 7)

$$q_t = q_e[1 - e^{-kt}] \quad \text{(Equação 5)}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta + \ln t) \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde, q_e (mg g^{-1}) e q_t (mg g^{-1}) representam as quantidades adsorvidas dos contaminantes nos tempos de equilíbrio e tempo t (min), respectivamente; α ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-2}$) e β ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são constantes do modelo de Elovich. k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as constantes da velocidade de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente;

Para avaliar os dados de interação do fipronil com o carvão hidrotérmico e os carvões hidrotérmicos ativados com KOH, tendo em vista o baixo ajuste dos modelos anteriores aos dados obtidos, foi utilizado adicionalmente o modelo de Weber-Morris, também chamada de difusão intrapartícula, tal como representado pela equação linear abaixo (Equação 8).

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad \text{(Equação 8)}$$

Onde k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula; C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada à espessura da camada limite de adsorção;

4.6.5.3 Ajuste dos dados obtidos nos experimentos de equilíbrio aos modelos

Os dados experimentais obtidos nos experimentos de equilíbrio de adsorção foram ajustados por diferentes modelos de isoterma, representados por suas equações nas formas não-lineares: Langmuir (Equação 9), Freundlich (Equação 10), Temkin (Equação 11) e Sips (Equação 12).

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(Equação 9)}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad \text{(Equação 10)}$$

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln (K_T C_e) \quad \text{(Equação 11)}$$

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^n}{1 + K_s C_e^n} \quad \text{(Equação 12)}$$

Onde, Q_0 representa a capacidade de adsorção teórica na saturação em monocamada (mg g^{-1}), C_e é a concentração do contaminante em solução no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio para o adsorvente (mg g^{-1}); K_L (L g^{-1}) é a constante de ligação do modelo de Langmuir, que infere sobre a intensidade da interação entre o adsorvente e o adsorvato; n_F e K_F são o expoente de adsorção e a constante empírica (mg g^{-1}), respectivamente, do modelo de Freundlich; R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T é a temperatura absoluta (298 K); B é uma constante do modelo de Temkin, relacionada ao calor de adsorção (J mol^{-1}) e K_T é a constante de Temkin; q_m (mg g^{-1}), K_c e n representam respectivamente a capacidade máxima de adsorção, o coeficiente de afinidade e o fator de heterogeneidade, para o modelo de Temkin.

4.6.6 Tratamento estatístico dos dados

Todos os dados de adsorção foram obtidos em triplicata e os dados foram analisados por tratamento estatístico empregando-se o software BioEstat (5.0). Para os experimentos com Fipronil, as médias obtidas das triplicatas foram comparadas pelo método da análise de variância (ANOVA), utilizando-se um nível de significância de 95% ($p \leq 0,05$), para avaliar a existência de diferenças estatísticas entre as amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais carbonáceos

5.1.1 Carvão Hidrotérmico obtido a partir da CHT e suas ativações com KOH

Pode ser observado na Tabela 1 que a partir da CHT da mistura de bagaço de cana (19,2 g) com a vinhaça (384,0 mL), na presença de H_3PO_4 (16,0 mL), na condição reacional de 232°C, após o período de 13h, foi obtido cerca de 30,54 g de carvão hidrotérmico. De acordo com Melo e colaboradores, a CHT de bagaço e vinhaça na presença de H_3PO_4 levou à obtenção de uma fração líquida de caráter ácido, com pH de 3,54 (MELO et al., 2017). Neste estudo, foi medido um valor de 2,91 para a fração líquida obtida, o qual é menor quando comparado ao valor da própria vinhaça (pH: 4,91), indicando que houve liberação de substâncias ácidas durante as reações de degradação da biomassa, o qual também foi constatado por esses autores. Após separada a fração líquida do material, ele foi lavado com água destilada várias vezes para a remoção dessas substâncias, resultando ao final em um pH de 5,12.

Tabela 1. Quantidades de bagaço de cana e vinhaça utilizadas na produção do carvão hidrotérmico (CH), pH da solução após a CHT e após a lavagem do CH, quantidades de CH e KOH utilizadas na etapa de ativação e rendimento em massa dos carvões ativados.

Amostra	m bagaço* (g)	V vinhaça* (mL)	m CH* (g)	pH* CHT	pH* lavagem
CH	19,2	384,00	30,54	2,91	5,12
Amostras	m CH* (g)	m KOH* (g)	R _{ativação} * (%)	Desvio	
CHA-500°C-2:1	1,00	2,00	36,0	3,2	
CHA-500°C-4:1	1,00	4,00	29,0	3,8	
CHA-700°C-2:1	1,00	2,02	23,7	10,3	
CHA-700°C-4:1	1,01	4,01	18,5	5,6	

*Valores médios.

Para os carvões hidrotérmicos ativados com KOH foram observados valores de rendimento na faixa entre $18,5 \pm 5,6$ % para CHA-700°C-4:1 e $36,0 \pm 3,2$ % para CHA-500°C-2:1. Pode ser visto que o aumento da temperatura de ativação, em conjunto com o aumento da razão KOH:CH utilizada, contribui para reduzir o rendimento em massa (Tabela 1).

Na Tabela 2 podem ser vistas as porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e de oxigênio (O) obtidos pela análise elementar do carvão hidrotérmico e dos carvões ativados com KOH. Da mesma forma, na Tabela 2 foram colocadas as quantidades de magnésio (Mg), cálcio (Ca), potássio (K) e ferro (Fe) obtidas após decomposição ácida das amostras de carvão hidrotérmico e carvões ativados com KOH e análise usando espectrometria de absorção atômica (FAAS).

O carvão hidrotérmico (CH) obtido da carbonização hidrotérmica da mistura de bagaço de cana-de-açúcar com vinhaça é um material carbonáceo, composto majoritariamente por carbono (C: 77,0%), oxigênio (O: 17,8%), nitrogênio (N: 2,8%) e hidrogênio (H: 2,4%), tal como observado na Tabela 2. Os teores de C, H, N e O deste material são diferentes aos obtidos da CHT dessa mesma mistura, porém de biomassas coletadas em um período diferente (C: 66,6%, H: 6,8% e O: 5,2%), mostrando assim que a composição das biomassas de partida, altamente heterogêneas, influenciam as características do material final (SILVA et al., 2017). A vinhaça é uma biomassa líquida rica em nitrogênio (3,0%), tendo sido verificada a incorporação de N em carvões hidrotérmicos produzidos dessa mesma mistura na presença de H_3PO_4 (MELO et al., 2017; SILVA et al., 2017), em valores próximos ao CH produzido nesse estudo, os quais foram maiores aos obtidos em CH obtido da CHT usando somente bagaço de cana (N: 0,54 – 0,88%), reportado em outros estudos (FANG et al., 2015).

Após a ativação termoquímica com KOH a 500 °C, a composição elementar de CH foi alterada, resultando em carvões ativados com menores teores de C (52,3% e 56,5%) e maiores teores de O (43,6% e 39,8%) para CHA-500°C-2:1 e CHA-500°C-4:1 respectivamente. A ativação de CH com KOH a 700 °C, usando a proporção 2:1 (CHA-700°C-2:1) produz um material com o menor teor de C (34,4%) e maior teor de O (63,0%) dentre os carvões ativados. De forma oposta, usando a proporção 4:1 (CHA-700°C-4:1), obtém-se o carvão ativado com o maior teor de C (67,6%) e menor teor de O (27,3%). Tal comportamento evidencia que a transformação da estrutura carbonácea pelo KOH é influenciada de maneira significativa a 700 °C. O KOH é fundido entre 360-380 °C, reagindo então com o C do material, levando à decomposição dos grupos carbonila e subsequente formação de K_2CO_3 , liberando ao final H_2O e CO_2 (YAN et al., 2022).

Tabela 2. Análise elementar CHN e determinação de Mg, Ca, K e Fe no carvão hidrotérmico e nos carvões hidrotérmicos ativados com KOH.

Amostras	Análise Elementar (%)				Determinação de metais (mg/g)			
	C	H	N	O	Mg	Ca	K	Fe
CH	77,0	2,4	2,8	17,8	19,96 ±0,22	3,18 ±0,03	2,93 ±0,01	2,30 ±0,02
CHA-500°C-2:1	52,3	2,2	1,9	43,6	4,36 ±0,08	1,26 ±0,03	3,23 ±0,01	3,03 ±0,01
CHA-500°C-4:1	56,5	2,2	1,5	39,8	5,73 ±0,08	3,66 ±0,07	17,23 ±0,26	2,10 ±0,02
CHA-700°C-2:1	34,4	2,4	1,2	63,0	2,15 ±0,05	1,14 ±0,03	5,01 ±0,02	1,98 ±0,01
CHA-700°C-4:1	67,6	2,2	2,9	27,3	8,92 ±0,15	5,36 ±0,04	35,46 ±0,11	2,14 ±0,02

Em relação aos teores de H, eles mantiveram-se praticamente constantes durante as ativações do CH com KOH, enquanto isso os teores de N foram reduzidos para CHA-500°C-2:1 (1,9%), CHA-500°C-4:1 (1,5%) e CHA-700°C-2:1 (1,2%). A partir de 500 °C, aminas podem ser convertidas, por meio de ação do KOH, para estruturas aromáticas contendo N, tais como as estruturas piridínicas e pirrólicas (CHEN et al., 2017). É interessante notar que para CHA-700°C-4:1, o teor de N se manteve praticamente inalterado (2,9%). Acima de 700 °C, ocorre a formação de N grafítico, o qual é mais estável já que nessa forma o N está hibridizado em sp^2 , estando o átomo de N rodeado por 3 átomos de C hibridizados em sp^2 (YAN et al., 2022).

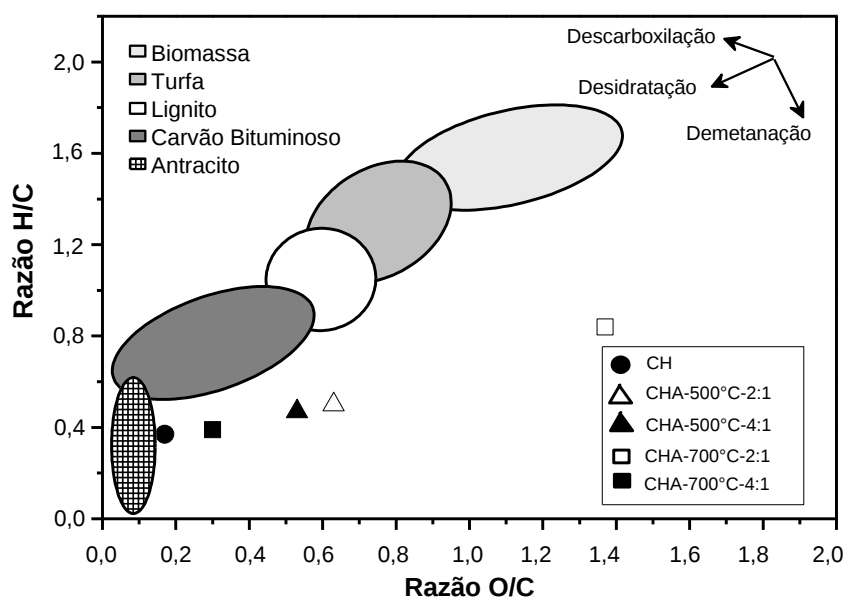
As razões elementares H/C e O/C são muito úteis para inferir respectivamente sobre a aromaticidade e hidrofobicidade de um material carbonáceo (ZHANG et al., 2022). No diagrama de Van Krevelen (Figura 11), podem ser observadas a distribuição de CH e dos carvões ativados com KOH, segundo as razões elementares H/C e O/C. O carvão hidrotérmico produzido nesse trabalho possui razão H/C de 0,37 e O/C de 0,17 sendo, portanto, considerado um material de elevado caráter aromático e alta hidrofobicidade.

Após ativar o CH com KOH a 500 °C (CHA-500°C-2:1 e CHA-500°C-4:1), as razões H/C (0,50 e 0,47) e O/C (0,63 e 0,53) aumentam, indicando uma diminuição do caráter aromático de CH e da hidrofobicidade, o que pode ser consequência da degradação dos resíduos de lignina presentes em CH. A diminuição das razões H/C e O/C com o aumento na proporção KOH:CH sugere a ocorrência de desidratação com maior disponibilidade de KOH durante a ativação.

O aumento da temperatura de ativação termoquímica de CH para 700 °C leva à produção de um material com elevadas razões H/C e O/C (0,84 e 1,37), tal como mostrado na Figura 11 para CHA-700°C-2:1, evidenciando uma degradação mais intensa da fração aromática e um

processo oxidativo mais acentuado. Apesar disso, o aumento na proporção de KOH:CH leva ao aumento de aromaticidade (H/C: 0,39) e hidrofobicidade (O/C: 0,30) do carvão ativado a 700 °C. De acordo com esse resultado, sendo CHA-700°C-4:1 um carvão ativado mais aromático e possuindo o maior valor de N, é razoável afirmar que o N presente nesse material está na forma de N grafítico ou piridínico, visto que nesse tipo de estrutura os átomos de N estão mais protegidos do ataque químico promovido pelo KOH (WAN et al., 2020).

Figura 11. Diagrama de Van Krevelen para CH e para os carvões hidrotérmicos ativados com KOH.



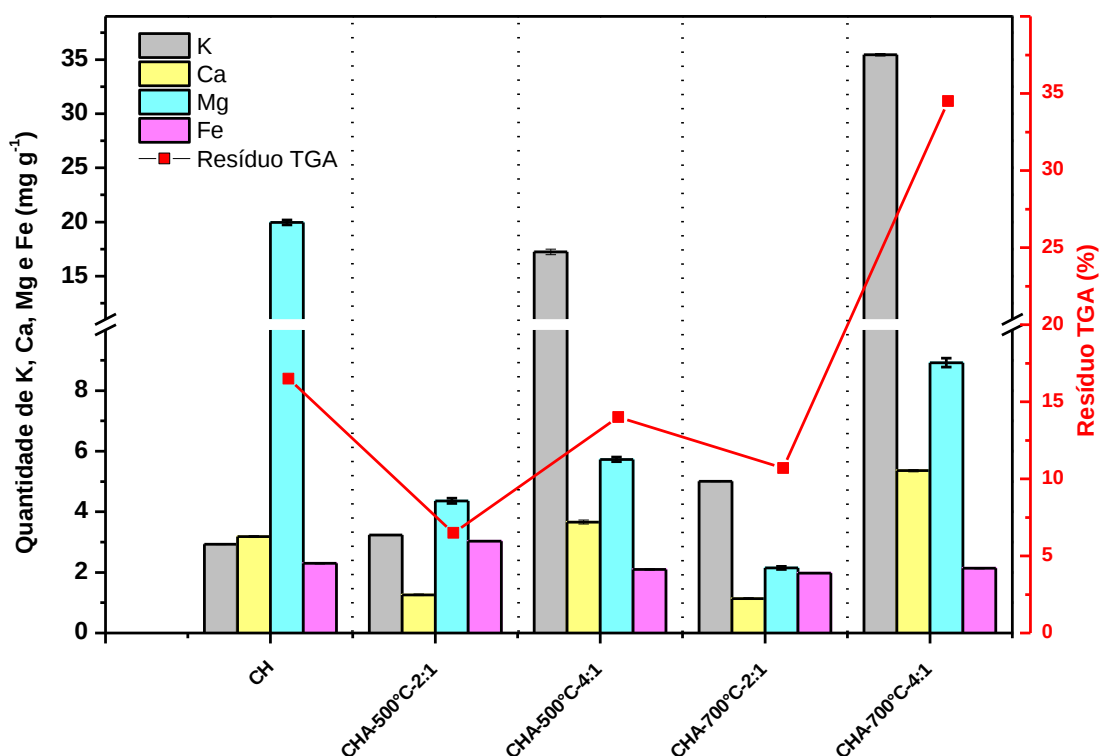
O uso de KOH na ativação de carvões hidrotérmicos obtidos de pinheiro, conduzida a 700 e 800 °C levou à produção de carvões ativados com maior aromaticidade (SULTANA; REZA, 2022). Razões H/C entre 0,021-0,024 e O/C entre 0,262-0,345 foram obtidos para carvões ativados com KOH a 800 °C a partir de diferentes carvões hidrotérmicos obtidos a 230 °C, na presença de ZnCl_2 , de pétalas de *Crocus sativus* (RASAM et al., 2021). Em outro estudo, o carvão hidrotérmico produzido da casca de rambutan mostrou razão O/C de 0,38, a qual foi pouco afetada pela ativação com KOH a 850 °C, o que está relacionada com a presença de compostos mais estáveis nesse carvão hidrotérmico, tais como éter, quinona e pirona (ZUBBRI et al., 2021).

A vinhaça contém em sua composição uma elevada concentração de cátions (FREGOLENTE et al., 2020), dentre os quais se destacam K^+ (21.700 mg L^{-1}), Mg^{2+} (3.600 mg L^{-1}) e Ca^{2+} (2.700 mg L^{-1}). Isso se reflete na composição inorgânica do CH (Figura 12 e Tabela 2), mostrando que os metais presentes na vinhaça podem ser incorporados ao material,

especialmente na presença de H_3PO_4 (SILVA et al., 2017). A quantidade de K, Mg, Ca que havia no carvão hidrotérmico antes da ativação com KOH foi determinada, assim como nos carvões ativados após o tratamento termoquímico com KOH, visando avaliar o efeito resultante da ativação com KOH na composição inorgânica desse material carbonáceo.

Após o tratamento termoquímico do CH com KOH a 700 °C na condição 2:1 de KOH:CH, foi observada uma grande diminuição no teor de Mg (-89 %) para CHA-700°C-2:1 (Figura 12). Já na proporção de 4:1, a perda de Mg ocorre de forma menos acentuada (-55 %). Em relação ao Ca, foram observadas perdas de até 66% usando a menor proporção de KOH:CH (2:1), contudo ao se aumentar essa proporção para 4:1, o comportamento oposto foi observado, havendo um aumento nos teores de Ca entre 15 % e 69 %. Nota-se claramente que o tratamento de CH realizado na proporção 4:1, resultou em um material com quantidades mais expressivas de K, sendo a temperatura um fator fundamental nesse caso para aumentar a incorporação no material. Assim, CHA-700°C-4:1 é o carvão ativado com os maiores teores de K, Ca e Mg em sua composição, o que é condizente com o perfil de difração observado na Figura 14, o qual dentre todos se destaca por apresentar um maior número de picos finos e intensos, associados às fases cristalinas inorgânicas e com o valor de massa residual determinado por TGA (34,5%).

Figura 12. Quantidade de Ca, Mg, Fe e K quantificados por FAAS em CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1.



A análise TG e a derivada da curva TG (DTG) em ambiente oxidante é útil para identificar os principais eventos térmicos (faixa de temperaturas em que ocorre perda de massa da amostra) e, ao mesmo tempo, é uma maneira indireta de se determinar a fração inorgânica em um material, pela medição da massa de resíduo de TG. Geralmente, os principais eventos térmicos estão associados à: 1.) Eliminação da água adsorvida no material (30-150°C); 2.) Combustão da fração carbonácea, com evolução de CO₂ e eliminação da água estrutural (~200-650 °C). Contudo, dependendo da natureza da estrutura e da composição do material, é normal que essas faixas de temperaturas variem um pouco entre si.

Na Figura 13, são mostrados os perfis termogravimétricos obtidos após a análise de TG/DTG da amostra de carvão hidrotérmico e das amostras obtidas após as ativações com KOH em 500°C (CHA-500°C-2:1 e CHA-500°C-4:1) ou 700°C (CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1) em forno tubular, sob fluxo constante de N₂. No evento térmico I, o carvão hidrotérmico perdeu aproximadamente 3,4% de sua massa na faixa entre 30 e 150 °C, por sua vez as amostras ativadas apresentaram perdas maiores, variando entre 19,3 e 27,2% (Tabela 3).

Dessa forma, é possível afirmar que o carvão hidrotérmico, após ativado com KOH, possui uma maior capacidade de adsorver água do ambiente, o que pode ser um indicativo de que esses materiais possuam uma estrutura porosa. No evento térmico II (250-650°C para CH, 300-650°C para CHA-500°C-2:1, 250-580°C para CHA-500°C-4:1, 300-630°C para CHA-700°C-2:1 e 300-580°C para CHA-700°C-4:1) foram verificadas perdas de massa de 80,4% para o carvão hidrotérmico, enquanto para as amostras ativadas variaram entre 46,2 e 74,4% (Tabela 3), respectivamente para CHA-700°C-4:1 e CHA-500°C-2:1, com as perdas máximas entre 435 e 475 °C, sendo que para o carvão hidrotérmico essa perda máxima ocorreu em 304°C (Figura 13).

Tabela 3. Porcentagens de massa referentes à água, fração carbonácea e resíduo obtido na análise TGA do carvão hidrotérmico antes e após ativação termoquímica com KOH.

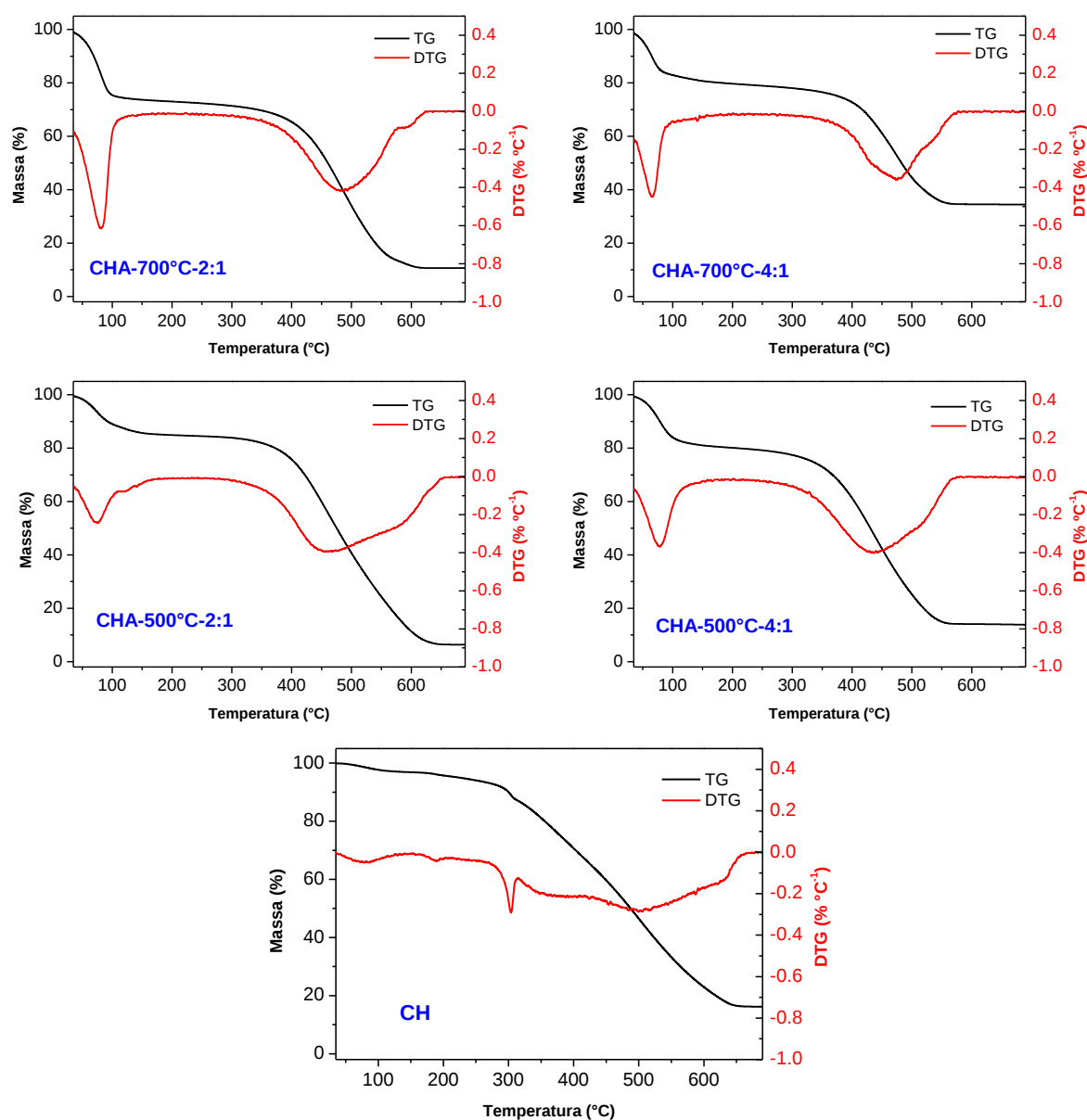
Amostras	% H ₂ O	% fração carbonácea	% resíduo*
CH	3,4	80,4	16,2
CHA-500°C-2:1	19,3	74,4	6,3
CHA-500°C-4:1	19,3	67,0	13,7
CHA-700°C-2:1	27,2	62,2	10,6
CHA-700°C-4:1	19,4	46,2	34,4

*Resíduo obtido em atmosfera oxidante a 700°C na análise termogravimétrica.

O carvão hidrotérmico produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça é um material rico em carbono (SILVA et al., 2017), corroborando com os maiores valores de perda

de massa no evento térmico II. Enquanto isso, na ativação com KOH, boa parte do carbono presente na estrutura desse carvão hidrotérmico é convertida em CO_2 durante o tratamento termoquímico em temperaturas elevadas (500 e 700 °C), produzindo um carvão ativado com menor fração orgânica, especialmente em condições mais intensivas, de temperatura mais elevada e maior razão KOH:CH, a exemplo de CHA-700°C-4:1.

Figura 13. Curvas de TG/DTG obtidas em atmosfera oxidante para as amostras de carvão hidrotérmico (CH), e após ativação com KOH, para CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA- 700°C-4:1.



Esse é um fenômeno intrínseco da ativação com KOH, já que a eliminação da fração orgânica durante a ativação é resultado de uma série de reações que ocorrem entre o KOH e o carbono do material (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018), que levam à geração de poros, eliminação

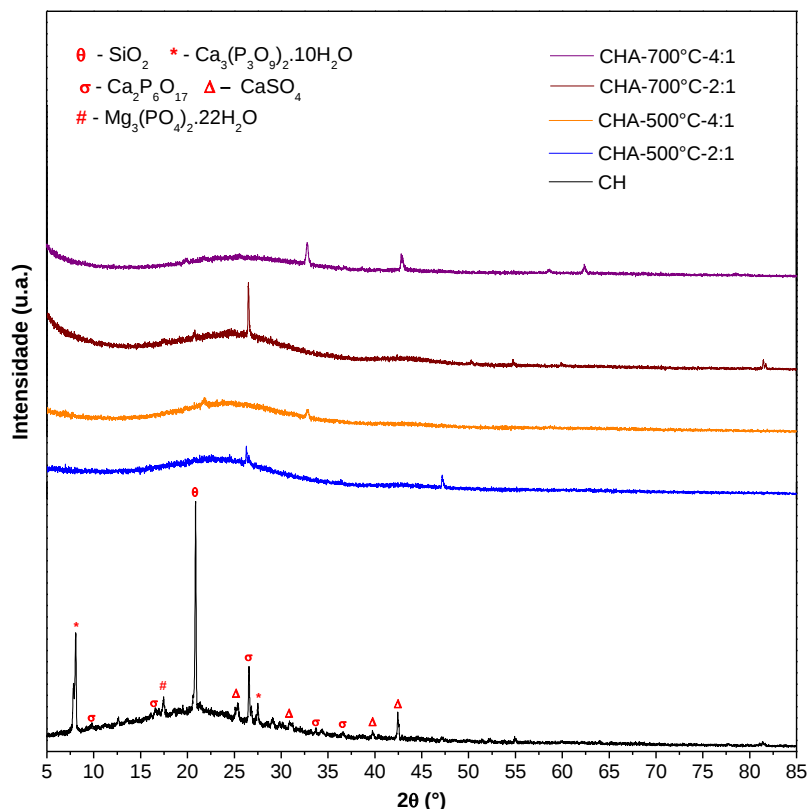
de CO_2 e compostos solúveis (K_2O , K_2CO_3) durante a lavagem desses materiais com $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$. A porcentagem de material residual no carvão hidrotérmico foi de 16,2% e variou entre 6,2 e 34,4% respectivamente para CHA-500°C-2:1 e CHA-700°C-4:1. A maior porcentagem de massa residual para CHA-700°C-4:1 quando comparada aos demais pode estar associada à reação de precipitação de K^+ com alguns ânions constituintes do carvão hidrotérmico, tal como PO_4^{3-} , resultando em compostos insolúveis em $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, os quais permanecem retidos no material.

Uma técnica de caracterização de materiais no estado sólido muito útil é a Difração de raios X (DRX). O emprego dessa técnica permite identificar as principais estruturas cristalinas que constituem um material. Assim, foi empregada a técnica DRX para auxiliar na identificação das principais fases inorgânicas que constituem o carvão hidrotérmico e os carvões hidrotérmicos ativados após o tratamento termoquímico com o KOH. No difratograma de CH (Fig. 14), percebe-se um padrão de picos estreitos e intensos que estão sobrepostos a um pico largo e de baixa intensidade na região entre 5 e 35° (2 θ), que indicam a presença de compostos inorgânicos em fases cristalinas (picos estreitos) em um carvão hidrotérmico com estrutura de elevada desordem estrutural, oriunda da degradação incompleta da celulose na temperatura de 230 °C (FALCO; BACCILE; TITIRICI, 2011). Os picos observados no DRX podem ser atribuídos a SiO_2 (JCPDS 82-1576), CaSO_4 (anidrita, JCPDS 37-1496), fosfatos de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 40-0008) e $(\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17})$ – ICDD 150203) e fosfatos de magnésio, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 83-1486). A presença de SiO_2 no carvão hidrotérmico está associada a resíduos de areia que muitas vezes podem ficar aderidos às fibras do bagaço de cana-de-açúcar no processamento da biomassa.

Os fosfatos de cálcio e magnésio identificados no carvão hidrotérmico também foram observados por Melo e colaboradores na CHT da mistura de bagaço de cana com vinhaça e indicam a ocorrência de reações de precipitação entre íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na vinhaça com os fosfatos do próprio H_3PO_4 presentes na solução (MELO et al., 2017). Por outro lado, fazendo a produção desse CH com uma vinhaça diferente, usando as mesmas condições de Melo, Silva e colaboradores não encontraram fosfatos de Magnésio, mas sim $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$, o que indica que as características da vinhaça têm grande influência para a composição do CH (SILVA et al., 2017).

Os perfis de DRX obtidos para o carvão hidrotérmico após ativação termoquímica com KOH (Fig. 14) apresentam poucos picos de baixa intensidade na região analisada. É possível que o KOH utilizado para a ativação esteja reagindo com os compostos inorgânicos da estrutura do carvão hidrotérmico, removendo-os da estrutura.

Figura 14. Difratogramas de Raios-X de CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1.

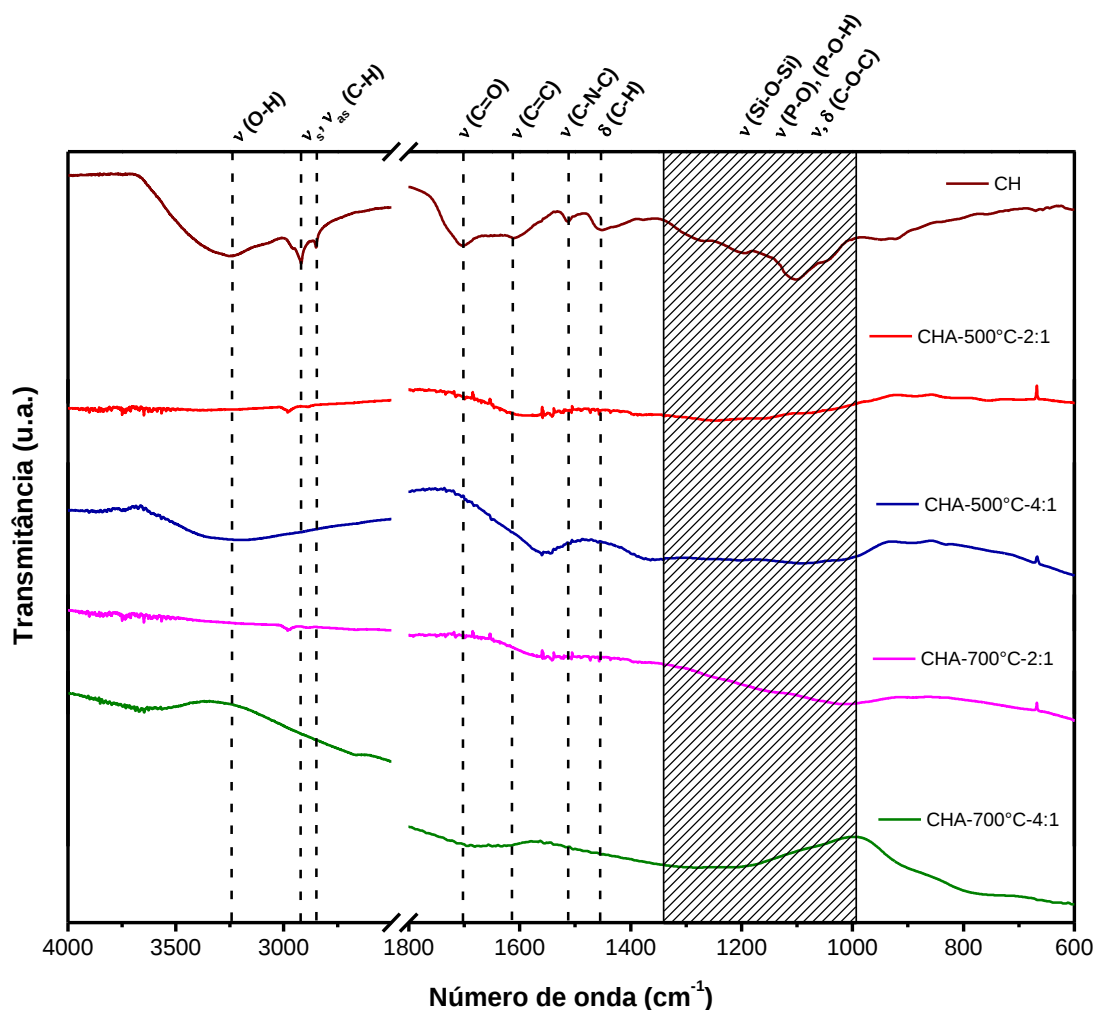


Além disso, K^+ , PO_4^- e Mg^{2+} podem se combinar em condições de temperaturas elevadas e pH ácido (MELO et al., 2017) e formar compostos do tipo estruvita-K ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a qual se estiver na forma amorfa não é detectada pela técnica de DRX. Em vista disso, nessas condições, é difícil realizar a determinação estrutural desses materiais pela técnica de DRX. Em vista disso, a análise do conteúdo inorgânico desses materiais (Tabela 2 e Figura 12), permitiu confirmar a perda de Mg e o aumento de K após o tratamento termoquímico do CH com KOH, o que leva a crer que as fases inorgânicas presentes nesses carvões ativados, especialmente em CHA-700°C-4:1 podem ser fases de K, tais como alguns compostos inorgânicos formados durante a sequência de etapas da ativação, tal como K_2CO_3 , $\text{K}_{(s)}$ e também a próprios resíduos de KOH que eventualmente permaneceram nos materiais, mesmo após a etapa de lavagem com HCl.

A Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica capaz de auxiliar na identificação dos grupos funcionais presentes na superfície de um material. A análise dos espectros de FTIR obtidos para o carvão hidrotérmico e suas ativações com KOH (Figura 15) permitiu a identificação das principais bandas de absorção presentes nesses materiais.

As bandas observadas em 2917 e 2852 cm^{-1} (Fig. 15) estão relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos alifáticos ($-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$), enquanto a banda em 1454 cm^{-1} pode ser atribuída às deformações em C-H. Por sua vez, bandas em 1708 e 1605 cm^{-1} são atribuídas respectivamente aos estiramentos C=O de ácidos carboxílicos e a ligações C=C de anéis aromáticos, evidenciando que o material possui grupos carboxila em superfície e que o material possui regiões de caráter aromático em sua estrutura, corroborando com o que foi descrito por Bento e colaboradores (BENTO et al., 2021). Também na Figura 15 pode ser identificada uma região com sobreposição de diversas bandas entre 1280 e 985 cm^{-1} , as quais foram atribuídas principalmente às ligações C-O-C de açúcares (hemicelulose e celulose), com a contribuição de estiramentos P-O e P-O-H, de fosfatos presentes como precipitado nesse material, cuja confirmação foi obtida por análises de DRX e EDS desse material, por Melo e colaboradores (MELO et al., 2017).

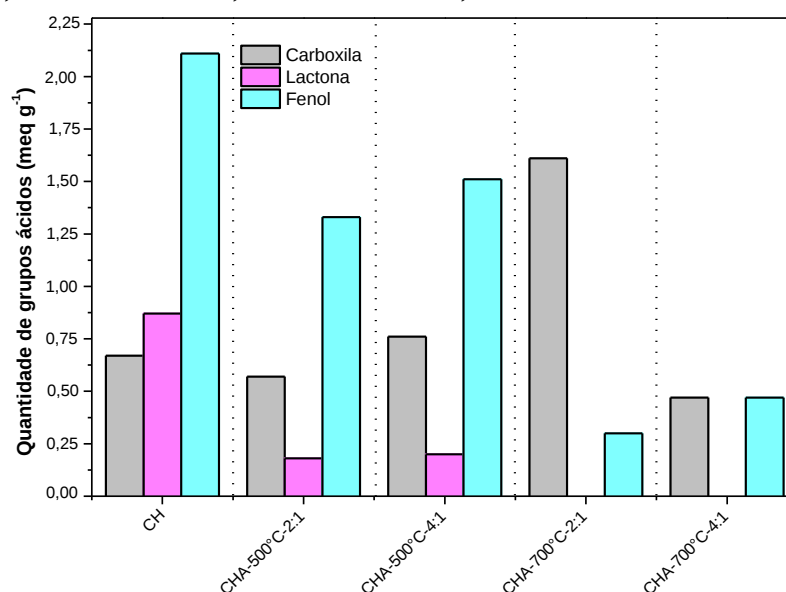
Figura 15. Espectros FTIR, obtidos no modo transmissão, para as amostras de CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1.



Após a ativação desse material com KOH em diferentes temperaturas (500 e 700°C), foram obtidos espectros FTIR totalmente diferentes daquele observado para o carvão hidrotérmico. As bandas de O-H, C-H, C=O e C-O-C não apareceram no espectro para as amostras CHA-500°C-2:1 e CHA-700°C-2:1 (Fig. 15), indicando a ocorrência de um processo de desestruturação do material, por meio de reações de desidratação, descarboxilação, hidrólise favorecidas por temperaturas elevadas e por reações químicas entre o KOH e a própria matriz carbonácea (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Com relação à banda de C=C, foi verificada uma leve diminuição de intensidade, o que sugere a formação do carbono pirolítico nessas condições, o qual possui estruturas aromáticas, de maior estabilidade química. Apesar da amostra CHA-700°C-4:1 não apresentar bandas de C-H, C=C e C-O-C no espectro FTIR (Fig. 15), foi notado um aumento nas bandas relacionadas a O-H e C=O, que apresentaram deslocamento respectivamente para 3646 e 1675 cm^{-1} . Houve o surgimento de uma banda de absorção abaixo de 981 cm^{-1} para a amostra CHA-700°C-4:1, contudo não foi possível fazer a atribuição no espectro. Apesar disso, suspeita-se que isso esteja relacionado ao alto teor de resíduos encontrado na análise de TG para essa amostra (~34,4 %), o que pode indicar precipitados na amostra, possivelmente de sais de potássio.

A quantidade de grupos ácidos nos carvões foi determinada por meio da titulação Boehm (Figura 16). Os resultados dessa análise indicam que o CH, antes da ativação termoquímica com KOH, possui uma grande quantidade de grupos ácidos em superfície (3,64 mmol g^{-1}), sendo esses constituídos majoritariamente pelos grupos fenólicos (2,10 mmol g^{-1}).

Figura 16. Quantidade de grupos funcionais ácidos determinados por titulação Boehm para as amostras de CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1.



O bagaço de cana-de-açúcar é uma biomassa lignocelulósica, constituída majoritariamente por 3 frações: celulose (34,5-45,9%), hemicelulose (17,0-24,5%) e lignina (24,2-26,9%) (BORDIGNON et al., 2022; PERRONE et al., 2021). A celulose é um homopolímero da classe dos carboidratos consistindo em diversas unidades de glicose conectadas por ligações glicosídicas, enquanto a hemicelulose é um heteropolímero contendo uma cadeia central de xilopirranose e ramificações contendo outros sacarídeos, tais como galactoses, arabinoses e manoses. A lignina, por sua vez, é um biopolímero polifenólico, especialmente das subunidades siringil, guaiacil e p-hidroxifenil, conectadas por ligações do tipo éter (ALOKIKA et al., 2021).

Na temperatura em que o carvão hidrotérmico é produzido, a hemicelulose e celulose já encontram-se em processo de degradação térmica, enquanto a lignina apresenta uma maior resistência térmica, sendo então responsável pelo elevado caráter fenólico da estrutura desse material. Uma grande quantidade de compostos fenólicos foi observada nesse carvão hidrotérmico em estudos anteriores, por técnicas cromatográficas (BENTO et al., 2021; LARANJA et al., 2020), corroborando os resultados obtidos pela titulação Boehm. A influência da lignina sobre a composição de materiais carbonáceos foi verificada na CHT de celulose e madeira, em que foi concluído haver uma relação entre a quantidade de grupos funcionais básicos (grupos alcoólicos) e a temperatura do processo CHT, sendo o comportamento dependente da presença de lignina no material de origem (SAHA; REZA, 2021).

Após ativação de CH com KOH, a quantidade total de grupos funcionais ácidos no material diminuiu, sendo que essa perda é maior com a elevação da temperatura da ativação, sobretudo quando uma maior proporção de KOH é usada nesse tratamento (de 2,46 para 0,94 mmol g⁻¹), comparando-se CHA-500°C-4:1 e CHA-700°C-4:1. Nesse tratamento termoquímico, o agente de ativação reage com o Carbono do material em temperaturas elevadas, provocando uma série de reações de decomposição (desidratação, descarboxilação), com evolução de CO₂ e H₂O a partir da estrutura, e manutenção ou formação de estruturas policondensadas, com núcleos aromáticos.

Tais resultados estão consistentes com as menores razões H/C e O/C apresentadas por CHA-700°C-4:1, cuja estrutura possui maior caráter aromático e menor polaridade. Uma redução na quantidade de grupos funcionais ácidos também foi observada em um carvão hidrotérmico obtido a partir de lodo após a ativação termoquímica com KOH (KHOSHBOUY; TAKAHASHI; YOSHIKAWA, 2019). Por outro lado, é interessante notar que o padrão de grupos funcionais ácidos em CHA-700°C-2:1 é diferente aos dos demais carvões ativados, tendo uma contribuição majoritária dos grupos carboxílicos (1,61 mmol g⁻¹), os quais estão em

quantidade maiores até mesmo em comparação à CH ($0,67 \text{ mmol g}^{-1}$). Suspeita-se que o KOH possua um efeito menor sobre o carvão quando em baixa quantidade, sendo o efeito da temperatura mais significativo nessa condição, com as reações de hidrólise ocorrendo em maior velocidade do que as reações de decomposição do material, acumulando-se então os produtos de caráter ácido na estrutura.

Nas Figuras 17a e 17b, podem ser observados perfis das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o carvão hidrotérmico e para os materiais obtidos de sua ativação com KOH. De acordo com a classificação da IUPAC, o carvão hidrotérmico exibiu um perfil de isoterma de fisissorção reversível do tipo III, o qual é característico de materiais não porosos ou de reduzida porosidade, percebido pelo formato convexo da curva em relação ao eixo p/p_0 (THOMMES et al., 2015).

Após o carvão hidrotérmico ser ativado com KOH na razão de 1:2 (CHA-500°C-2:1 e CHA-700°C-2:1), se observa uma modificação no perfil da isoterma, para o perfil do tipo I(a), caracterizado por materiais microporosos que consistem principalmente de microporos mais estreitos (comprimento $< \sim 1 \text{ nm}$). Já, ao aumentar a razão de KOH na ativação para 1:4, obtém-se o perfil do tipo I(b) para CHA-500°C-4:1 e CHA-700°C-4:1, característico de um material que possui microporos mais largos e mesoporos mais estreitos. Pela Figura 17c, verifica-se que os poros nesses materiais se distribuem por uma ampla faixa de tamanhos (1-50 nm). Os dados indicam que a ativação termoquímica com KOH é importante no desenvolvimento de porosidade no carvão hidrotérmico.

A Tabela 4 traz dados referentes às medidas de área específica (S_{BET}) e ao volume total de poros (V_t) e volume de microporos (V_{mic}) e mesoporos ($V_{\text{mês}}$), obtidas a partir da análise das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 . É evidente que o carvão hidrotérmico utilizado nesse estudo é um material que possui baixa área específica (S_{BET} : $33 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), valor próximo aos observados para carvões hidrotérmicos oriundos de celulose microcristalina (MUMME et al., 2011) sacarose (YU et al., 2019) e casca de laranja (XIAO et al., 2020).

A ativação com KOH proporcionou o desenvolvimento das propriedades texturais do carvão hidrotérmico, resultando na obtenção de materiais de elevada área específica (S_{BET} : 333 e $870 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), alto volume de mesoporos (V_{mes} : 0,14 e $0,21 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) e um volume maior de microporos (V_{mic} : 0,17 e $0,51 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), respectivamente para CHA-500°C-4:1 e CHA-700°C-4:1. A partir desses resultados, pode-se inferir que os carvões hidrotérmicos, após ativação com KOH, são materiais altamente microporosos, mas que também possuem uma fração significativa de mesoporos em sua estrutura.

Figura 17. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂. a) CH e suas ativações a 500°C com KOH (CHA-500°C-2:1 e CHA-500°C-4:1) com inset mostrando a isoterma de CH de forma ampliada; b) CH e suas ativações a 700°C com KOH (CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1); c) Distribuição dos tamanhos de poros entre 1 e 60 nm com inset mostrando, de forma ampliada, essa distribuição na faixa entre 1-10 nm.

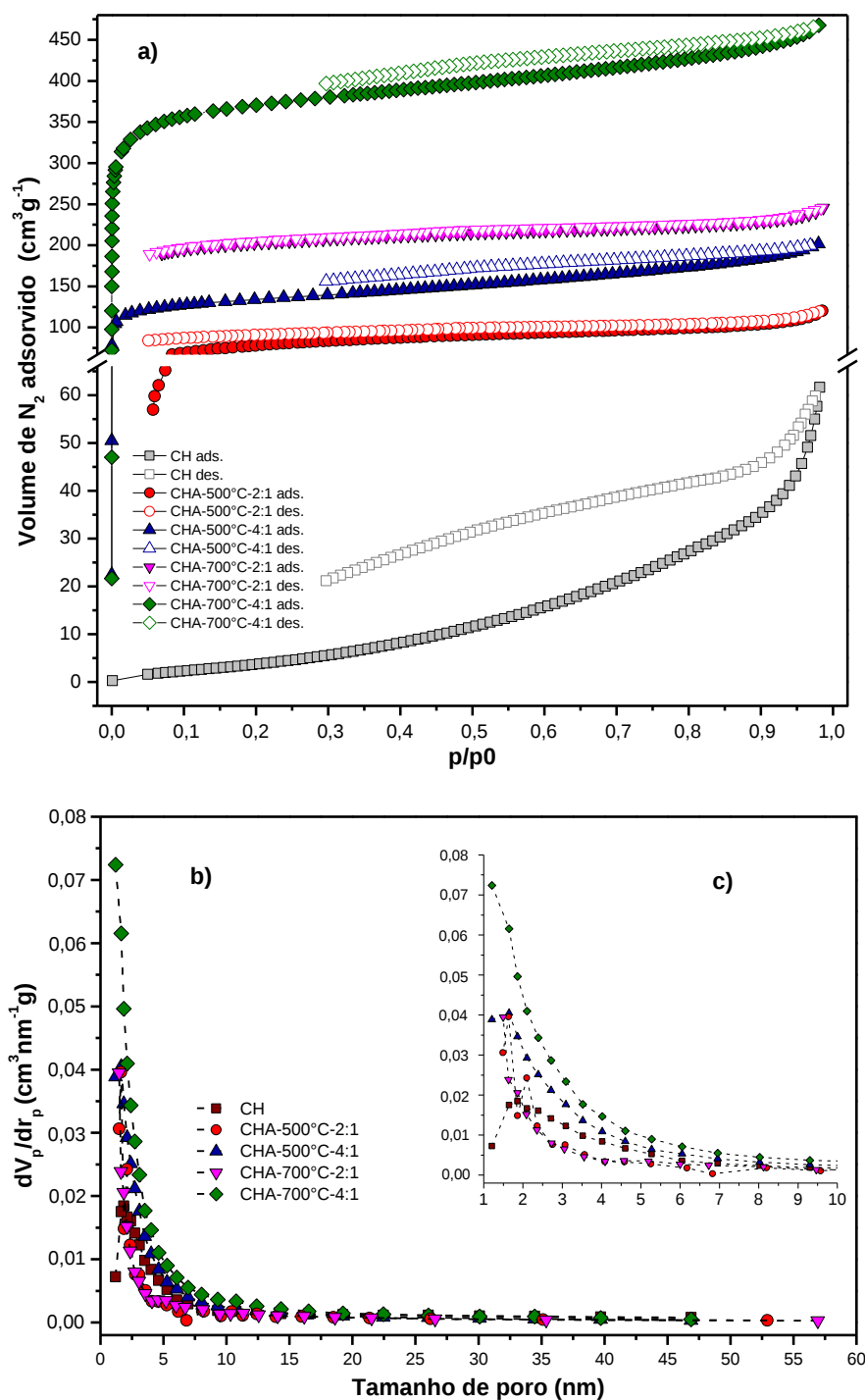


Tabela 4. Área específica (S_{BET}), volume total de poro (V_t), diâmetro médio de poros (D_p), volume de mesoporos (V_{mes}) e volume de microporos (V_{mic}) obtidos da isoterma de N_2 para o carvão hidrotérmico e para os carvões ativados com KOH.

Amostras	Propriedades Texturais				
	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	D_p^b (nm)	V_t (cm^3g^{-1})	V_{mes}^b (cm^3g^{-1})	V_{mic}^c (cm^3g^{-1})
<i>CH</i>	33	11,5	0,09	n.a.	n.a.
<i>CHA-500°C-2:1</i>	261	1,4	0,19	0,05	0,14
<i>CHA-500°C-4:1</i>	333	3,7	0,31	0,14	0,17
<i>CHA-700°C-2:1</i>	620	1,2	0,38	0,07	0,31
<i>CHA-700°C-4:1</i>	870	3,3	0,72	0,21	0,51

^aDeterminado pelo método de BET;

^bDeterminado pela diferença entre V_t e V_{mic} ;

^cDeterminado pelo método t-plot;

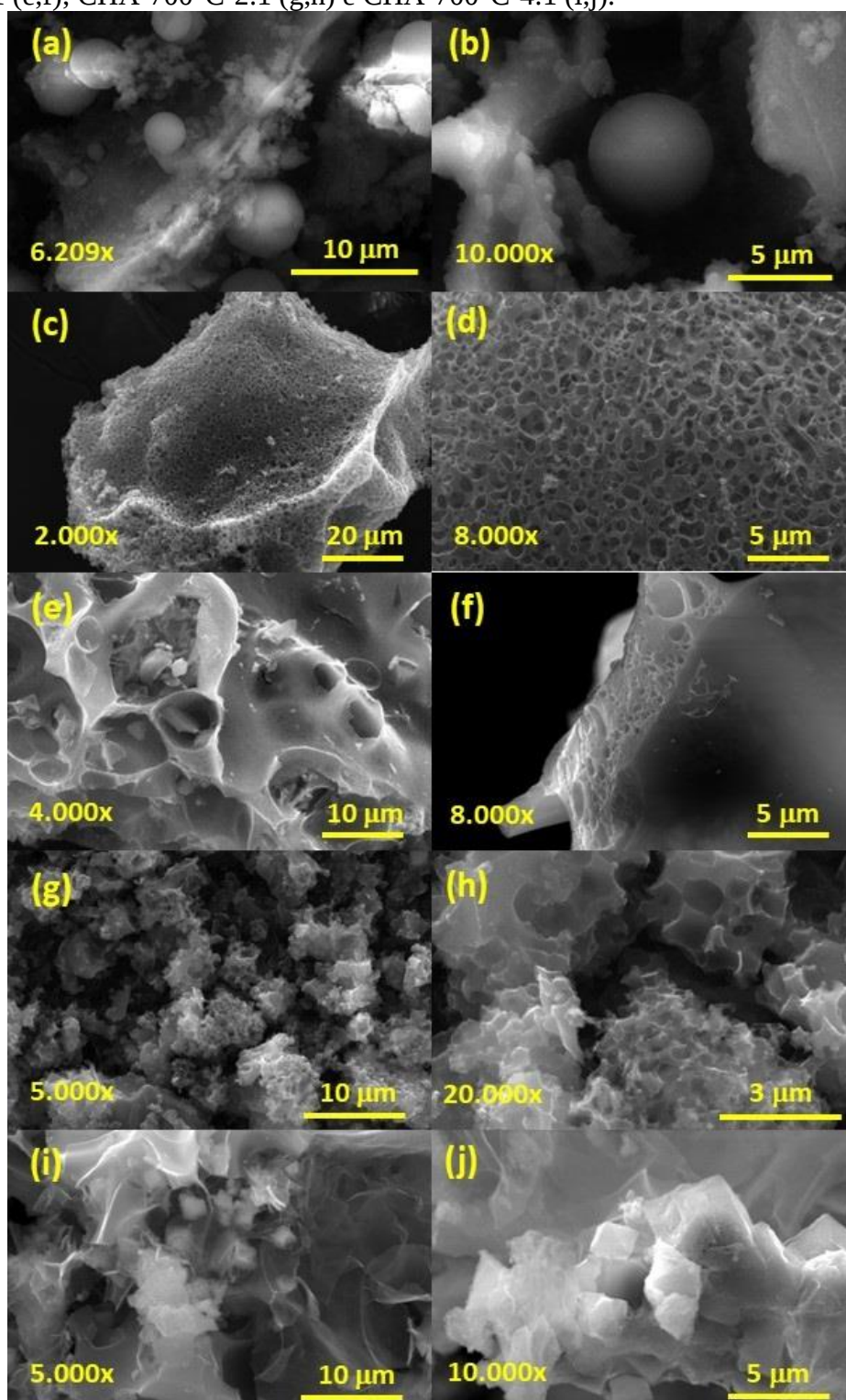
n.a. - Não aplicado.

O aumento da temperatura no tratamento termoquímico teve um impacto mais expressivo no desenvolvimento de microporos (aumento de 2,2-3x) do que mesoporos (aumento de 1,4-1,5 x). Como consequência, os carvões ativados a 700 °C possuem maior porcentagem de microporos (71-82%) do que aqueles ativados a 500 °C (55-74%), tendência essa observada em outro estudo (ZUBBRI et al., 2021). Por outro lado, o uso de maior proporção de KOH junto ao CH tem o efeito de alargar os poros (de 1,2-1,4 nm para 3,3-3,7 nm), independente da temperatura. O aumento no tamanho médio dos poros pode estar associado à destruição de paredes, levando à formação de poros interconectados, ou seja, únicos e maiores e aumentando assim a porcentagem de mesoporos nos carvões ativados (de valores entre 18-26 % para 29-45 %), também condizente com dados da literatura (HUANG, G. et al., 2019; YU et al., 2019).

As análises de MEV permitiram a obtenção das micrografias mostradas nas Figuras 18 (a-j). Com o auxílio dessa técnica, foi possível visualizar as principais morfologias e tamanhos das partículas constituintes desses materiais, assim como visualizar algumas estruturas em maiores detalhes. A análise morfológica evidenciou o carvão hidrotérmico como um material não-poroso (Figura 18a), constituído de esferas carbonáceas micrométricas (3~4 μm), além de aglomerados com morfologias irregulares e estruturas similares a bastões (10 μm de comprimento) e placas. De acordo com a literatura, microesferas carbonáceas são formadas a partir da decomposição total da hemicelulose e parcial da celulose (YU et al., 2020), por meio das reações de hidrólise e polimerização, sendo esse processo favorecido por temperatura elevada e por um meio ácido durante a CHT (MELO et al., 2017; SEVILLA, FUERTES, 2011; XIAO et al., 2020). Já os aglomerados irregulares podem estar relacionados à celulose

parcialmente degradada e resíduos da lignina não-degradada (SEVILLA, FUERTES, 2011) e à compostos inorgânicos presentes no material, tais como silicatos e fosfatos de cálcio e magnésio.

Figura 18. Micrografias MEV do carvão hidrotérmico (a,b); CHA-500°C-2:1 (c,d); CHA-500°C-4:1 (e,f); CHA-700°C-2:1 (g,h) e CHA-700°C-4:1 (i,j).



A ativação do carvão hidrotérmico com a menor proporção de KOH (1:2) produziu um material de morfologia irregular e superfície lisa, contendo uma grande quantidade de cavidades conchoidais (Figuras 18c,d e 18g,h). Essas estruturas geralmente estão relacionadas a materiais com porosidade desenvolvida e áreas superficiais elevadas, como já observados em outros carvões ativados (XIAO et al., 2020; YU et al., 2020). O carvão ativado com KOH mostra cavidades maiores a 700 °C (Fig. 18h) do que a 500 °C (Fig. 18d), resultado diretamente relacionado com a maior degradação da estrutura carbonácea, sendo atribuída ao aumento da temperatura de ativação a maior formação de estruturas porosas em carvões ativados, especialmente de microporos e mesoporos (XIAO et al., 2020).

Agentes alcalinos auxiliam no desenvolvimento de porosidade durante o tratamento térmico de biomassas, já que promovem a desidratação da estrutura lignocelulósica e inibem a condensação dos produtos da degradação no interior dos poros formados, assim impedindo o bloqueio dos poros e favorecendo o aumento da área superficial e do volume dos poros (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Falco e colaboradores observaram uma alteração morfológica em carvões hidrotérmicos obtidos a partir de glicose, celulose e palha de centeio após ativação desses materiais com KOH, sob aquecimento a 750 °C em fluxo de N₂ (FALCO et al., 2013). Alterações no aspecto morfológico devido ao aumento da temperatura na ativação termoquímica com KOH também foram relatadas para carvões ativados de sacarose, com o progressivo desaparecimento das esferas de carbono e o desenvolvimento de estruturas porosas no material (YU et al., 2019).

Com relação ao aumento da proporção KOH:CH, foram verificados o alargamento das cavidades produzidas no carvão ativado com o uso da proporção 1:4 (Figs. 18e,i) Além disso, para CHA-700°C-4:1 (Figura 18j), o qual mostrou anteriormente um elevado resíduo na análise de TG e as maiores quantidades de K dentre os carvões ativados (Figura 12 e Tabela 2), foram observadas morfologias cúbicas, indicando que compostos inorgânicos estão presentes na estrutura. A análise EDS dos carvões ativados indicou a presença de Si, P, K, Al e Mg nesses materiais (Fig. D1, Apêndice D, página 154), sendo que Al, Si e K apresentaram a tendência de se concentrar em algumas regiões desses carvões ativados.

5.1.2 Carvões Magnéticos obtidos a partir da CHT e suas ativações com KOH

Na Tabela 5, são apresentadas as porcentagens de rendimento em massa obtidas para os carvões magnéticos que foram produzidos por CHT, as quais variaram de 29,5±8,7 % para CM-230°C, 22,3±7,8 % para CM-250°C e 17,7±3,8 % para CM-270°C. O pH inicial (pH_i) das

misturas de bagaço de cana com a solução de nitrato de ferro (III) variaram entre 1,5 e 1,7, valores esses que se encontram na faixa de valores relatados também por Soares Júnior (2017), o que é condizente com o caráter ácido desse sal. Após a CHT, o pH da mistura aumentou para todas as condições de temperatura utilizadas, resultando em valores próximos de 4,3 (CM-270°C), 4,1 (CM-250°C) e 4,6 (CM-230°C).

Com relação aos rendimentos em massa obtidos nas ativações dos carvões magnéticos produzidos, foi observado um rendimento de $20,7 \pm 6,1\%$ para CMA-230°C-2:1-700°C até um rendimento de $34,2 \pm 12,8\%$ para CMA-270°C-4:1-700°C. Verificou-se uma tendência de aumento dos rendimentos conforme se altera o tipo de carvão magnético que é ativado, no qual os rendimentos da ativação de CM-270°C com KOH ($33,5 \pm 4,7\%$ e $34,2 \pm 12,8\%$) aparentam ser maiores do que os rendimentos da ativação de CM-250°C ($21,4 \pm 10,1\%$ e $32,9 \pm 7,2\%$), seguidos pelos rendimentos da ativação de CM-230°C ($20,7 \pm 6,1\%$ e $30,6 \pm 12,6\%$), especialmente quando se usa menor quantidade de KOH, tal como foi mostrado na Tabela 5. Apesar disso, devido à grande magnitude dos desvios, não é possível afirmar que essas diferenças são significativas.

Tabela 5. Condições de preparo e rendimentos em massa obtidos nas etapas de produção dos carvões magnéticos por CHT, na ativação dos carvões magnéticos com KOH e valores de pH da mistura antes e depois da CHT.

Amostras	m Bagaço de cana (g)*	m Nitrato de ferro (III) (g)*	R _{CHT} * (%)	Desvio	pH ₁ *	pH ₂ *
CM-230°C	3,00	1,80	29,5	8,7	1,7	4,6
CM-250°C	3,00	1,80	22,3	7,8	1,6	4,1
CM-270°C	3,00	1,80	17,7	3,8	1,5	4,3
Amostras	m Carvão magnético (g)*	m Hidróxido de potássio (g)*	R _{ativação} (%)*	Desvio		
CMA-230°C-2:1-700°C	1,01	2,03	20,7	6,1		
CMA-230°C-4:1-700°C	1,00	3,97	30,6	12,6		
CMA-250°C-2:1-700°C	1,01	2,01	21,4	10,1		
CMA-250°C-4:1-700°C	1,00	3,96	32,9	7,2		
CMA-270°C-2:1-700°C	1,00	2,01	33,5	4,7		
CMA-270°C-4:1-700°C	1,00	4,00	34,2	12,8		

*Valores médios; pH₁- pH medido na mistura antes da CHT; pH₂- pH medido na mistura após a CHT.

Na Tabela 6, apresentam-se as porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O) obtidas por meio da análise elementar dos carvões magnéticos obtidos da

CHT do bagaço de cana-de-açúcar, assim como dos carvões magnéticos ativados com KOH. Na mesma Tabela, encontram-se as quantidades de magnésio (Mg), cálcio (Ca), potássio (K) e ferro (Fe) determinadas após decomposição ácida desses materiais, e determinação pela técnica de espectrometria de absorção atômica por atomização em chama (FAAS).

O bagaço de cana é uma biomassa lignocelulósica, e de acordo com os resultados obtidos, contém 51,7% de carbono, 40,7% de oxigênio e 7,6% de hidrogênio (todos os valores em percentual de massa) e uma quantidade muito baixa de nitrogênio ($N \sim 0\%$). Considerando sua parte inorgânica, verificou-se que o bagaço de cana utilizado nesse trabalho continha cálcio (Ca: $1,47 \pm 0,01$ mg/g), ferro (Fe: $0,76 \pm 0,01$ mg/g), magnésio (Mg: $0,26 \pm 0,03$ mg/g) e potássio (K: $0,16 \pm 0,01$ mg/g), tal como observado na Tabela 6 e na Figura 19.

Tabela 6. Análise elementar CHN e determinação de Mg, Ca, K e Fe no bagaço de cana e nos carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH.

Amostras	Análise Elementar (%)				Determinação de metais (mg/g)			
	C	H	N	O	Mg	Ca	K	Fe
<i>Bagaço de Cana</i>	51,7	7,6	0	40,7	0,26 $\pm 0,03$	1,47 $\pm 0,01$	0,16 $\pm 0,01$	0,76 $\pm 0,01$
<i>CM-230°C</i>	47,1	6,6	2,6	*	0,06 $\pm 0,03$	0,48 $\pm 0,01$	0,00	103,26 $\pm 1,14$
<i>CMA-230°C-2:1-700°C</i>	39,7	3,0	4,3	*	0,41 $\pm 0,03$	1,87 $\pm 0,02$	3,24 $\pm 0,01$	332,30 $\pm 0,34$
<i>CMA-230°C-4:1-700°C</i>	33,5	3,2	2,0	*	0,10 $\pm 0,03$	0,81 $\pm 0,01$	34,7 $\pm 0,35$	204,76 $\pm 1,03$
<i>CM-250°C</i>	43,3	6,7	4,3	*	0,08 $\pm 0,03$	0,37 $\pm 0,01$	0,00	113,64 $\pm 0,69$
<i>CMA-250°C-2:1-700°C</i>	18,3	2,3	2,0	*	0,49 $\pm 0,03$	2,32 $\pm 0,02$	13,69 $\pm 0,03$	259,06 $\pm 1,04$
<i>CMA-250°C-4:1-700°C</i>	30,9	1,2	1,9	*	0,14 $\pm 0,02$	0,80 $\pm 0,01$	27,34 $\pm 0,11$	170,54 $\pm 1,71$
<i>CM-270°C</i>	38,5	6,7	0	*	0,56 $\pm 0,03$	0,55 $\pm 0,01$	0,06 $\pm 0,01$	126,21 $\pm 0,64$
<i>CMA-270°C-2:1-700°C</i>	47,2	3,2	3,0	*	-	-	-	-
<i>CMA-270°C-4:1-700°C</i>	28,3	2,2	2,7	*	0,45 $\pm 0,03$	1,34 $\pm 0,01$	17,61 $\pm 0,04$	308,77 $\pm 0,31$

* Não foi possível obter os valores de O, devido à interferência das cinzas contendo óxidos de Ferro.

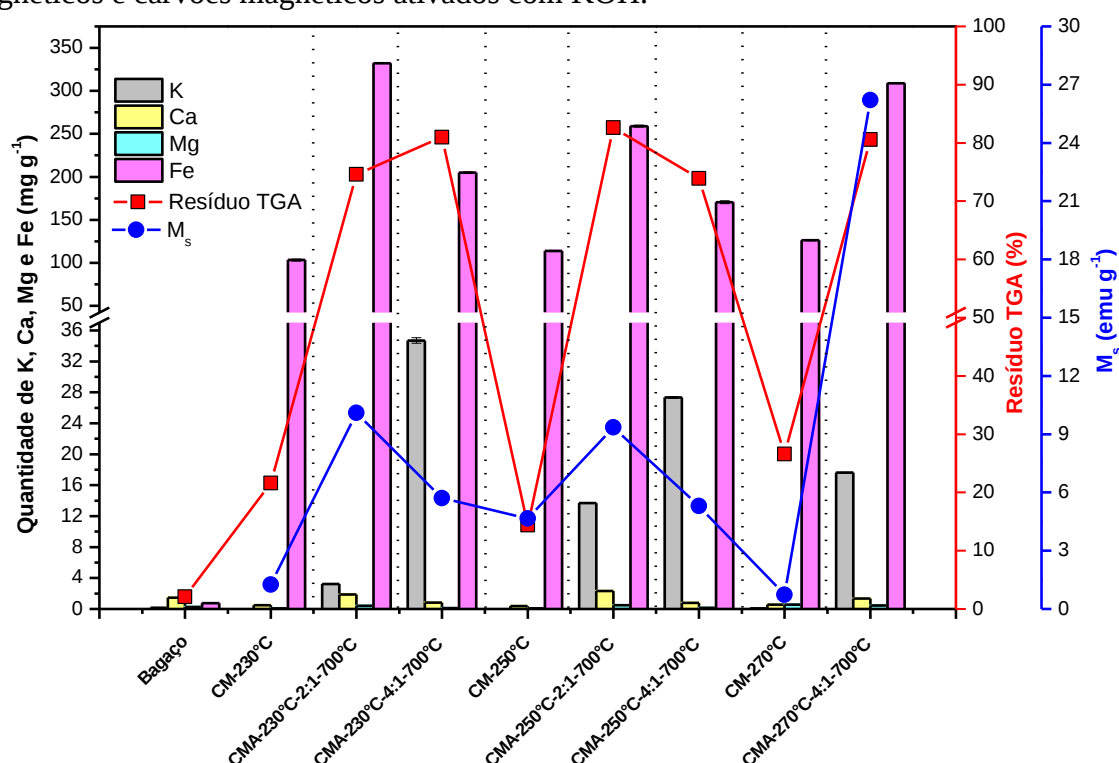
- Amostra não analisada.

Os carvões magnéticos produzidos até a temperatura de 250°C (CM-230°C e CM-250°C) exibiram percentuais de C (47,1% e 43,3%) e percentuais de H (6,6% e 6,7%) menores aos observados para o bagaço de cana, enquanto valores maiores de N puderam ser observados nesses materiais (2,6% e 4,3%), indicando uma incorporação de N proveniente do próprio íon nitrato do sal de ferro utilizado. Já o carvão magnético obtido em uma temperatura mais elevada

(CM-270°C) exibiu 38,5% de C, 6,7% de H (6,7%) e não exibiu valores de N detectáveis (0%). Os carvões magnéticos possuem maiores quantidades de Fe, com valores entre 103,26 – 126,21 mg/g, indicando assim que a CHT possibilitou a incorporação do Fe no carvão produzido, o que foi confirmado pela análise EDS (Figura D2, apêndice D). Na composição desses materiais também foi verificada a presença de Mg (0,06 - 0,56 mg/g), Ca (0,37 - 0,55 mg/g) e uma pequena quantidade de K para CM-270°C (0,06 mg/g).

Após ativação dos carvões magnéticos, a 700°C, usando a proporção 2:1 de KOH:CM, de modo geral foram observados materiais contendo menores quantidades de C (com exceção de CMA-270°C-2:1-700°C), de H e maiores quantidades de N (com exceção de CMA-250°C-2:1-700°C). O perfil distinto observado para CMA-270°C-2:1-700°C pode estar relacionado à origem do C que compõe CM-270°C, já que em condições hidrotérmicas acima de 230°C a celulose e hemicelulose já foram degradadas. Os carvões magnéticos ativados com menor quantidade de KOH apresentaram maiores quantidades de Mg, Ca, K e principalmente de Fe.

Figura 19. Quantidade de Ca, Mg, Fe e K quantificados por FAAS, porcentagem de resíduo no TGA e magnetização de saturação (M_s) para as amostras de Bagaço de cana, carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH.



Em uma maior proporção de KOH:CM (4:1), foram obtidos carvões magnéticos ativados com valores de C entre 30,9% e 33,5%, valores de H entre 1,2% e 3,2% e valores de N entre 1,9% e 2,7%, sendo que de modo geral foram observados materiais contendo menor quantidade de C, H e de N (com exceção de CMA-270°C-4:1-700°C). Com relação aos elementos avaliados nesses materiais, foram observadas menores quantidades de Mg, Ca e Fe, e por outro lado um aumento na quantidade de K, confirmado pela distribuição de K no mapa EDS (Figura D3, apêndice D). Esses resultados mostram que uma ativação com mais KOH leva à degradação mais intensa do material e perda de componentes inorgânicos, resultando em concentração de K no material. Tal como observado na Tabela 6, o carvão magnético ativado que apresentou a maior quantidade de Fe foi CMA-230°C-2:1-700°C ($332,30 \pm 0,34$ mg/g), enquanto o CMA-230°C-4:1-700°C apresentou a maior quantidade de K ($34,7 \pm 0,35$ mg/g).

Apesar disso, ao se comparar as respostas magnéticas dos materiais ativados, quantificadas pelo parâmetro M_s (magnetização de saturação), verifica-se que CMA-270°C-4:1-700°C exibe um valor bem superior (M_s : $26,2 \text{ emu g}^{-1}$) aos demais materiais (M_s entre 5,3 e $10,1 \text{ emu g}^{-1}$), mesmo não sendo o material com maior quantidade de Fe ($308,77 \pm 0,31$ mg/g). Na Tabela 7, as razões entre as quantidades de Fe e C do bagaço de cana, dos carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH podem ser vistas. A menor razão Fe/C foi encontrada para o bagaço de cana (0,0003). Os carvões magnéticos (antes da ativação com KOH) apresentaram razões Fe/C na faixa entre 0,0471 e 0,0704, indicando assim uma proporção maior do Fe em relação ao C na composição dos materiais. Ao ativar os CM na proporção 2:1 de KOH:CM, as razões Fe/C aumentam consideravelmente para os valores de 0,1799 e 0,3042 respectivamente para CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-250°C-2:1-700°C, o que se reflete no aumento dos valores de M_s (Fig. 19). Já, na proporção 4:1 de KOH:CM, as razões Fe/C caem para valores na faixa entre 0,1186 e 0,1313, o que também é condizente com a diminuição nos valores de M_s para CMA-230°C-4:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C. Por outro lado, CMA-270°C-4:1-700°C foi o carvão magnético ativado que exibiu a maior razão Fe/C dentre os materiais ativados na razão 4:1, o que implicou também no maior valor de M_s dentre esses materiais ($26,2 \text{ emu g}^{-1}$).

Para avaliar a estrutura dos materiais segundo sua estabilidade à degradação térmica, foram realizadas análises de TG/DTG no bagaço de cana e nos carvões magnéticos (Figura 20 e Tabela 7), assim como nos carvões magnéticos após ativação com KOH (Figuras 21, 22 e 23 e Tabela 7). Analisando-se os perfis de TGA, observam-se 2 eventos térmicos principais: I) 30-150 °C: perda de água adsorvida e II) 150-500 °C: combustão da fração orgânica. A porcentagem de massa residual quantificada a 700 °C corresponde às cinzas do material.

Tabela 7. Porcentagens de massa referentes à água, fração carbonácea e ao resíduo obtido na análise TGA do bagaço de cana e dos carvões magnéticos antes e após ativação termoquímica com KOH.

Amostras	% H ₂ O	% fração carbonácea	% resíduo	Razão Fe/C
<i>Bagaço de Cana</i>	7,0	97,9	2,1	0,0003
<i>CM-230°C</i>	5,6	75,0	21,6	0,0471
<i>CMA-230°C-2:1-700°C</i>	12,5	22,2	74,6	0,1799
<i>CMA-230°C-4:1-700°C</i>	11,7	16,8	81,0	0,1313
<i>CM-250°C</i>	5,5	81,8	14,4	0,0564
<i>CMA-250°C-2:1-700°C</i>	6,0	16,4	82,6	0,3042
<i>CMA-250°C-4:1-700°C</i>	14,3	22,5	73,9	0,1186
<i>CM-270°C</i>	3,6	71,6	26,6	0,0704
<i>CMA-270°C-2:1-700°C</i>	17,2	29,5	64,4	-
<i>CMA-270°C-4:1-700°C</i>	9,7	17,5	80,6	0,2345

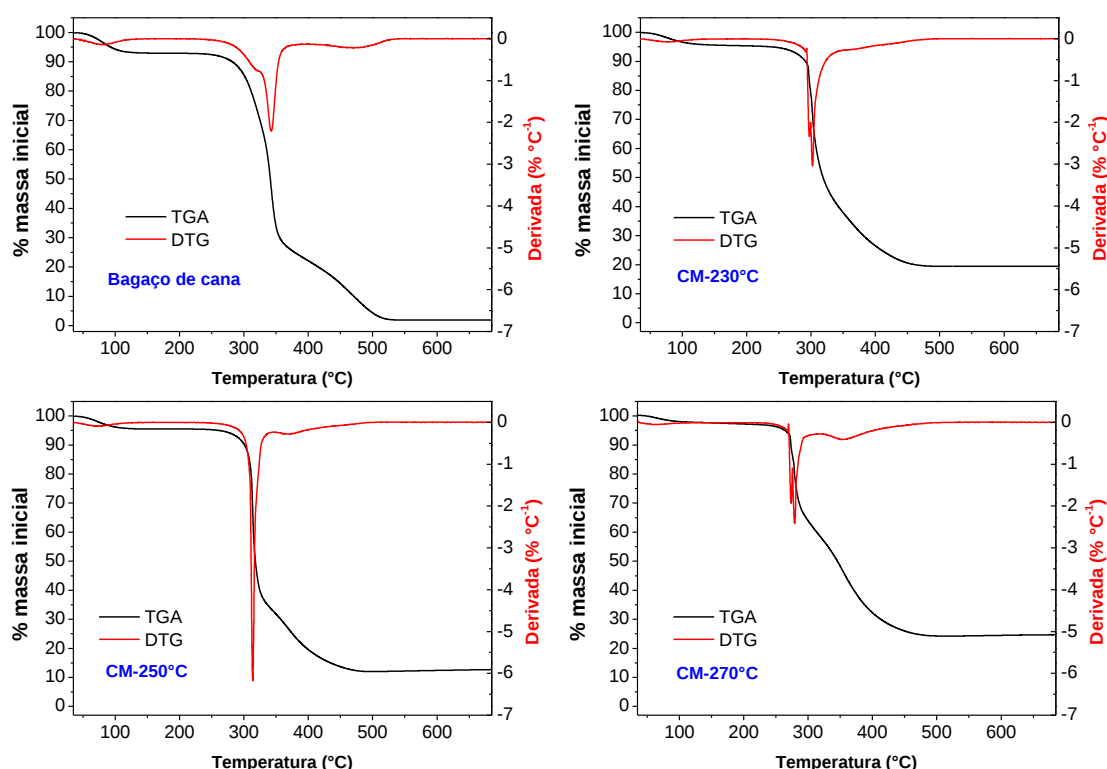
- Quantificação de Fe não realizada.

No evento I, foram observadas perdas de 7,0% para o bagaço de cana e de 2,4-4,4% para os carvões magnéticos, indicando que a biomassa possui um maior teor de umidade (Tabela 7). No evento II, foram obtidas perdas de massa mais intensas para o bagaço (97,9%, máxima em 343 °C), CM-230°C (78,4%, máxima em 297/302 °C), CM-250°C (85,6 %, máxima em 313 °C) e CM-270°C (73,4%, máxima em 276 °C). O bagaço de cana é constituído majoritariamente por polissacarídeos (celulose, hemicelulose) e um composto polifenólico de função estrutural (lignina). Em condições hidrotérmicas, a hemicelulose e celulose começam a se degradar em temperaturas próximas de 190° C e 230°C, respectivamente (SOARES JÚNIOR, 2017). Perdas de massa ocorrendo acima de 250°C podem indicar o início da degradação da lignina, que possuindo maior estabilidade térmica, necessita de maiores temperaturas e leva maior tempo para sofrer alguma degradação.

Como esperado, o perfil TGA do bagaço de cana mostrou a maior perda de massa no evento II e a menor porcentagem de massa residual (2,1%), que corresponde a silicatos presentes em sua estrutura (SILVA et al., 2017) (Figura 20). Quanto aos carvões magnéticos, as perdas ocorridas no evento II são menores se comparadas às perdas da biomassa, visto que uma parte da fração carbonácea já havia sido degradada durante a CHT na formação do carvão. Foram obtidas massas residuais entre 14,4-26,6% após a combustão dos carvões magnéticos, que se devem à presença de compostos inorgânicos nesses materiais, tal como verificado na

quantificação de metais por FAAS. O resíduo produzido ao final da combustão dos CM é de coloração vermelha intensa, típico da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a qual é obtida pela oxidação de Fe presente na amostra. A diferença da porcentagem de resíduo entre os carvões deve-se à temperatura da CHT, já que acima de 230°C , a própria celulose também já está susceptível a sofrer degradação via hidrólise e assim, uma maior fração da biomassa é solubilizada para a fase líquida na CHT.

Figura 20. Curvas de TGA/DTG medidas em atmosfera oxidante para as amostras de Bagaço de cana, CM- 230°C , CM- 250°C e CM- 270°C .



Após a ativação dos carvões magnéticos com KOH, foi possível observar o aumento nas perdas de massa referentes à água adsorvida (Figuras 21, 22 e 23), as quais variaram entre 5,6 e 17,2% (Tabela 7), o que indica um aumento na hidrofiliabilidade desses materiais. Por outro lado, é perceptível o efeito de degradação da fração carbonácea provocada pela ativação termoquímica com KOH, observada pelos menores valores de perda de massa para o evento II (17,4-35,6%), condizente com os dados de CHN (Tabela 6). Por outro lado, com a concentração de diferentes metais no material, ocorre um aumento na porcentagem de cinzas obtidas após a combustão, variando entre 64,4-82,6%.

Figura 21. Curvas de TGA/DTG obtidas em atmosfera de ar sintético para as amostras de carvão magnético (CM-230°C) e após a ativação com KOH (CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-230°C-4:1-700°C).

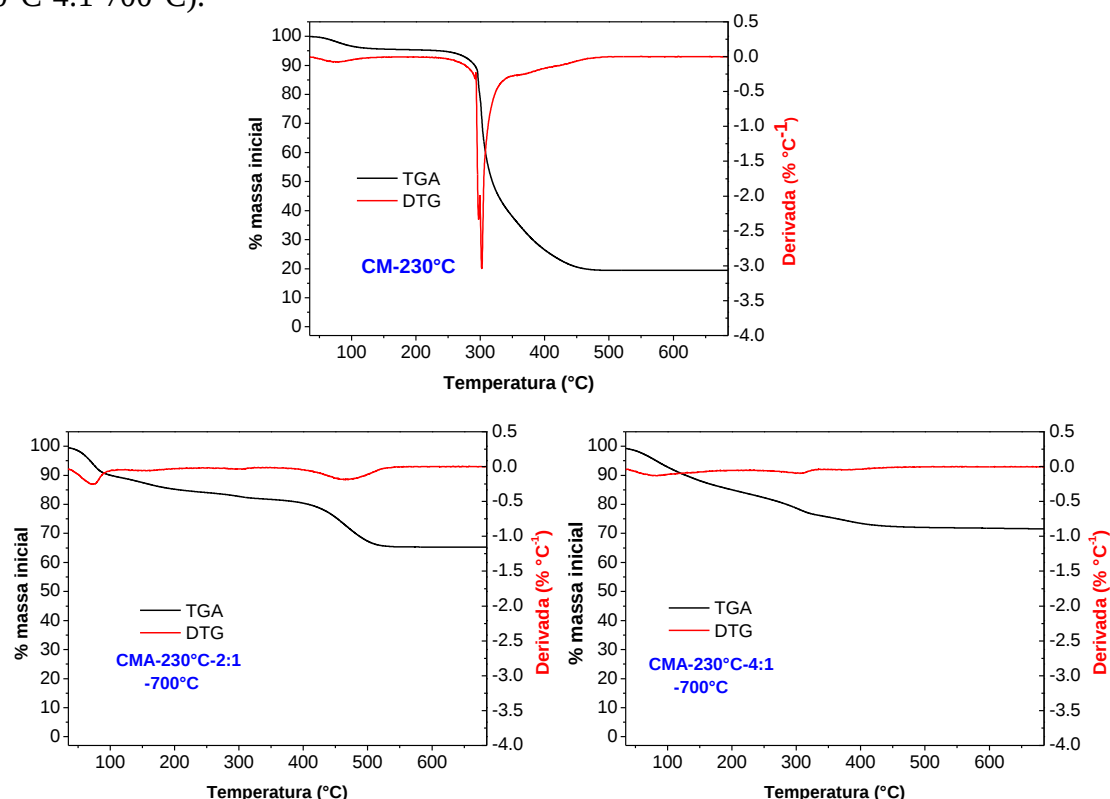


Figura 22. Curvas de TGA/DTG obtidas em atmosfera de ar sintético para as amostras de carvão magnético (CM-250°C) e após a ativação com KOH (CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C).

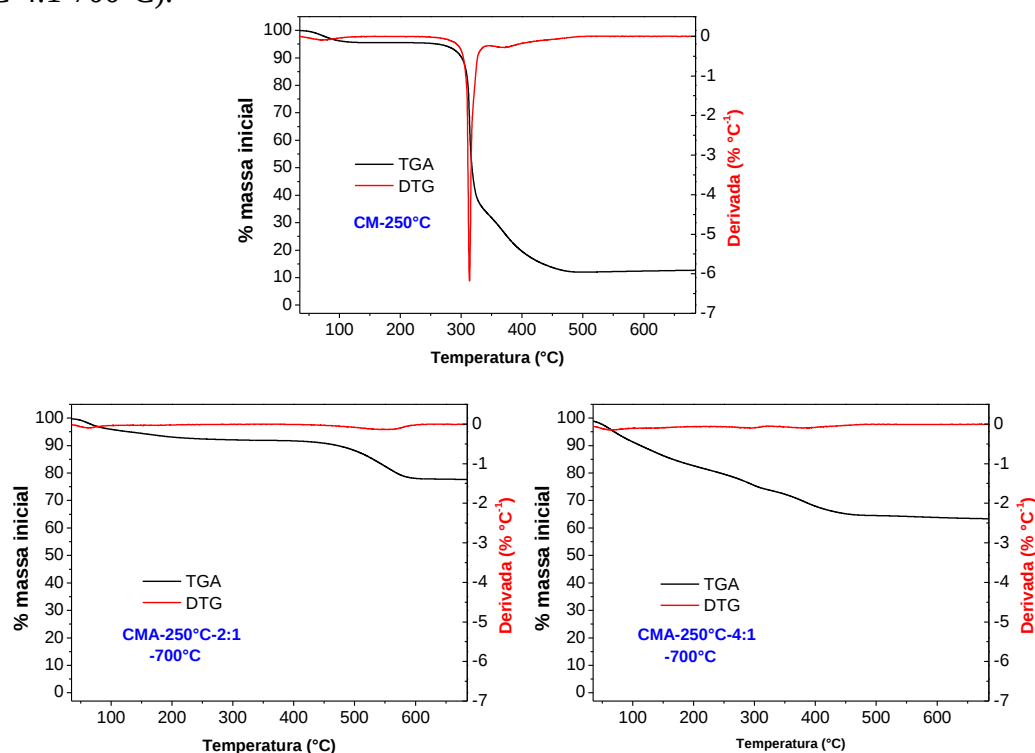
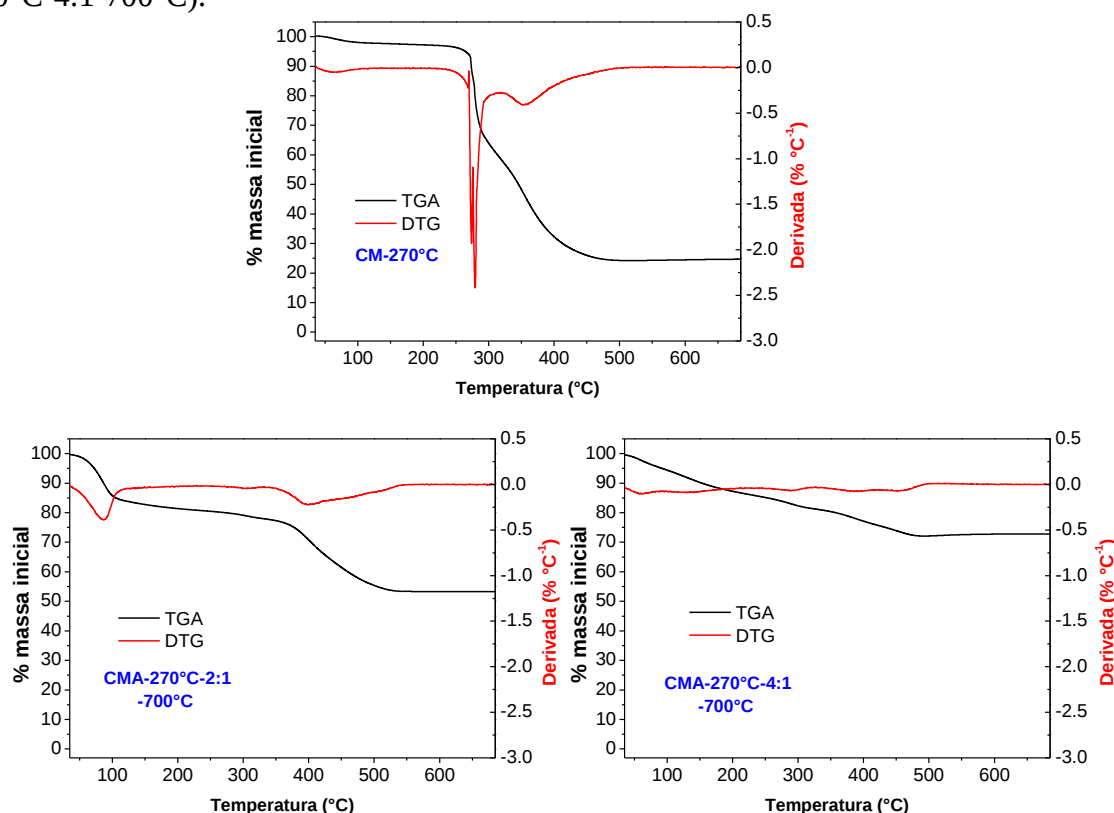


Figura 23. Curvas de TGA/DTG obtidas em atmosfera de ar sintético para as amostras de carvão magnético (CM-270°C) e após a ativação com KOH (CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C).

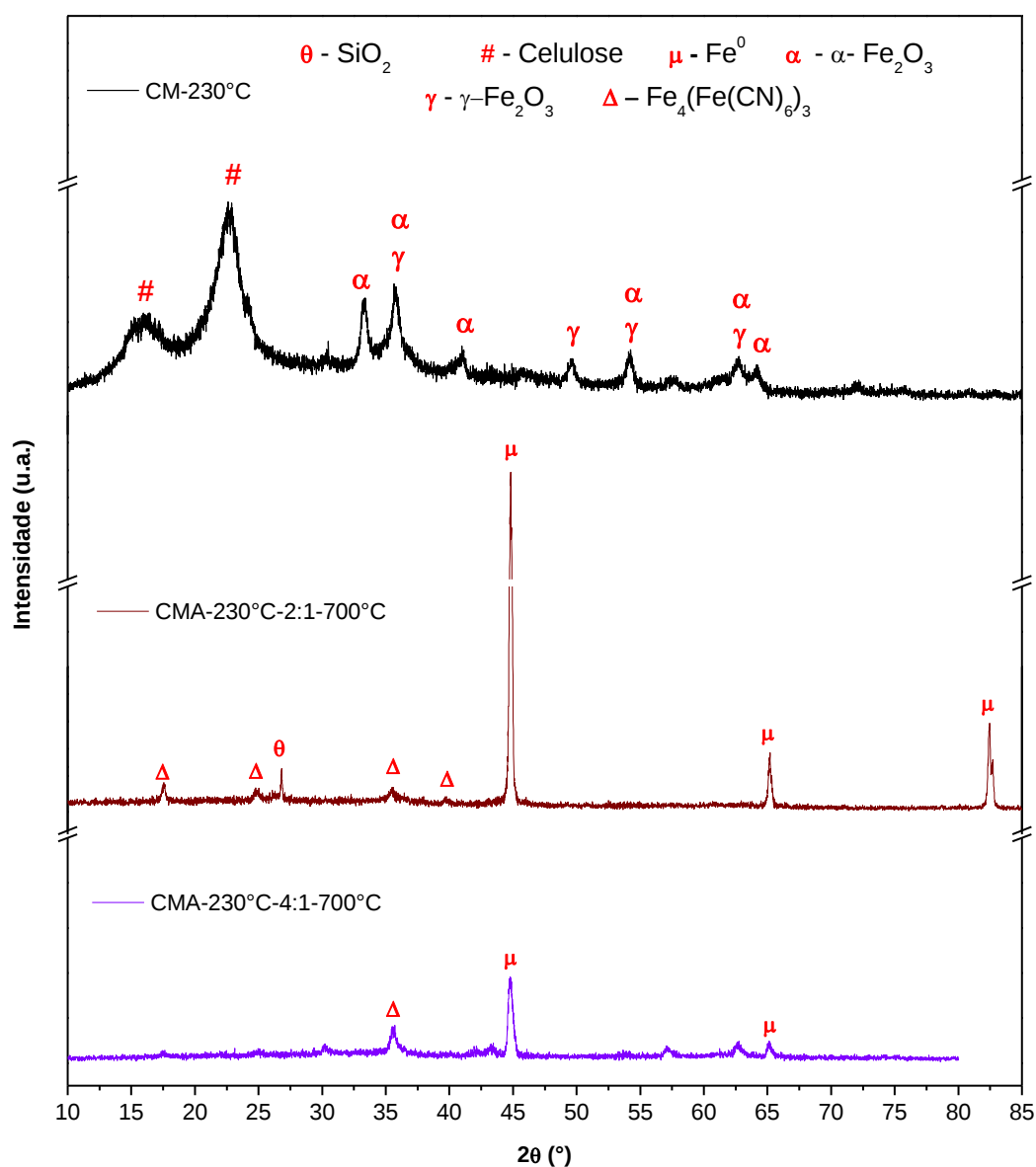


A análise de DRX foi utilizada para a identificação das principais fases cristalinas dos carvões magnéticos, seja antes ou depois da ativação com KOH. No difratograma de CM-230°C (Figura 24), os dois picos amplos de baixa intensidade centrados em 15,4° e 22,2° (2 θ), dentro da faixa de 10-30°, evidenciam um perfil tipicamente característico de material de baixo ordenamento, compatível com a presença de carbono hidrotérmico (MELO et al., 2017), estando geralmente associados à presença de carbono amorfo proveniente da celulose, a qual não foi totalmente degradada durante a CHT do bagaço de cana-de-açúcar.

Os picos identificados em 33,3°, 35,7°, 41,1°, 54,3°, 57,6°, 62,7°, 64,2° e 72,2° (2 θ) estão associados à presença de α -Fe₂O₃, sistema cristalino romboédrico, grupo espacial R4-3c (hematita, ICSD n° 088417). Além disso, o fato desses picos não serem finos é característico da presença de partículas de dimensões nanométricas no material. Por outro lado, alguns picos observados se sobrepõem ao padrão de difração característico de γ -Fe₂O₃, sistema cristalino tetragonal, grupo espacial P43212 (maguemitita, COD 01-076-1470). A distinção entre essas duas fases é uma tarefa difícil, pois o padrão de difração delas são bem parecidos, tornando necessário o emprego de técnicas adicionais para confirmar a identidade dessa fase, tal como a

técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Apesar disso, o perfil VSM (Figura 27a) e a resposta demonstrada por CM-230°C à presença de um ímã (Figura 28) confirmam que uma fase magnética esteja presente no material, e visto que a fase maguemita possui propriedade magnética, é provável então que ocorra a presença de ambas as fases no material.

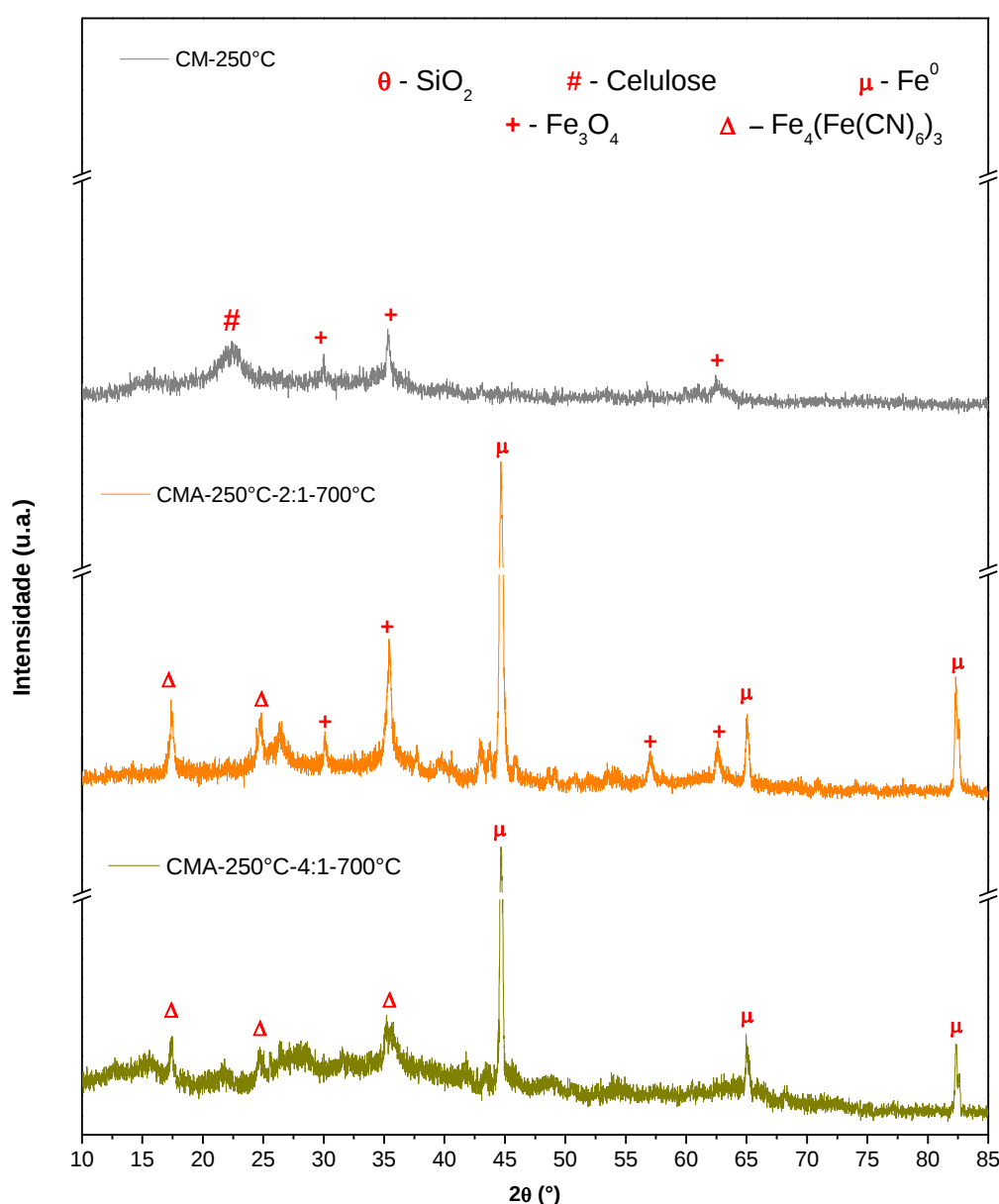
Figura 24. Difratomogramas obtidos na análise de Difração de raios X de CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C.



Na análise do perfil DRX de de CM-250°C (Figura 25), foi verificada uma diminuição na intensidade dos picos largos relacionados ao carbono amorfo da celulose, indicando assim uma maior degradação com o aumento da temperatura de CHT, coerente com os resultados de

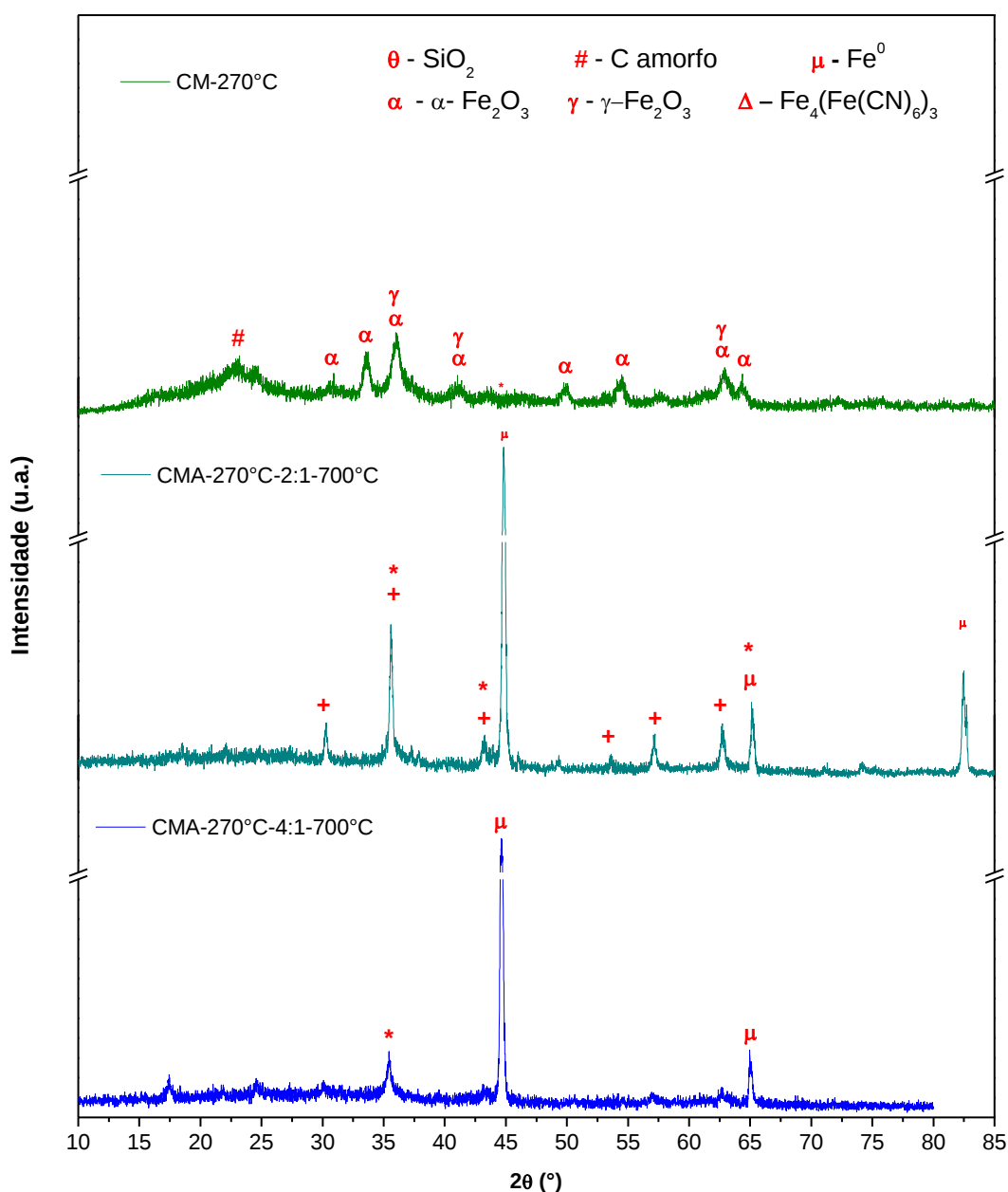
Sevilla e Fuertes (2009). Também foram observados picos em $30,0^\circ$, $35,3^\circ$ e $62,4^\circ$ (2θ), os quais são característicos de Fe_3O_4 , sistema cristalino cúbico, grupo espacial Fd-3m (magnetita, ICSD nº 020596). Dessa forma, é possível inferir que durante a CHT do bagaço de cana-de-açúcar em um meio contendo nitrato de ferro (III) (fonte de Fe^{3+}), houve a formação de magnetita a partir do Fe^{3+} existente no meio, o que foi confirmado no trabalho de Laranja e colaboradores pela técnica de EPR (LARANJA et al., 2022). É interessante ressaltar que isso não se verifica na CHT de glicose, visto que a fase de ferro obtida nesse caso é a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (VIEIRA et al., 2020).

Figura 25. Difratomogramas obtidos na análise de Difração de Raios-X de CM-250°C, CMA-250°C-2:1-700°C, CMA-250°C-4:1-700°C.



No difratograma de CM-270°C (Figura 26), ainda se observa uma banda larga relacionada ao carbono amorfo na região entre 20,0-25,0°, porém de menor intensidade, resultado da maior degradação do carbono em temperaturas maiores. Foram obtidos picos em 30,8°, 33,6°, 49,9°, 54,5 ° e 64,4° (2 θ), associados à presença de α -Fe₂O₃ e picos sobrepostos em 36,0°, 41,0° e 62,9° (2 θ), que podem indicar tanto a presença de α -Fe₂O₃ quanto de γ -Fe₂O₃.

Figura 26. Difratogramas obtidos na análise de Difração de Raios-X de CM-270°C, CMA-270°C-2:1-700°C, CMA-270°C-4:1-700°C.



Após a ativação dos carvões magnéticos com KOH, foi observada uma mudança no perfil de DRX (Figuras 24, 25 e 26), com o desaparecimento dos picos relacionados à celulose, evidenciando assim sua degradação completa. Em todos os materiais ativados foram observados picos em $44,7^\circ$, $65,0^\circ$ e $82,3^\circ$, indexados à Fe^0 , sistema cúbico, grupo Im-3m (ICSD nº 076747) e picos em $17,4^\circ$, $24,7^\circ$ e $35,2^\circ$ (2θ), atribuídos ao complexo $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$, sistema cúbico, grupo Fm-3m (ICSD nº 023102). De acordo com Husmann (2014), esse complexo apresenta comportamento redox, estando os íons K^+ envolvidos na interconversão entre Fe^{3+} e Fe^{2+} da estrutura, sendo esse processo dependente de pH.

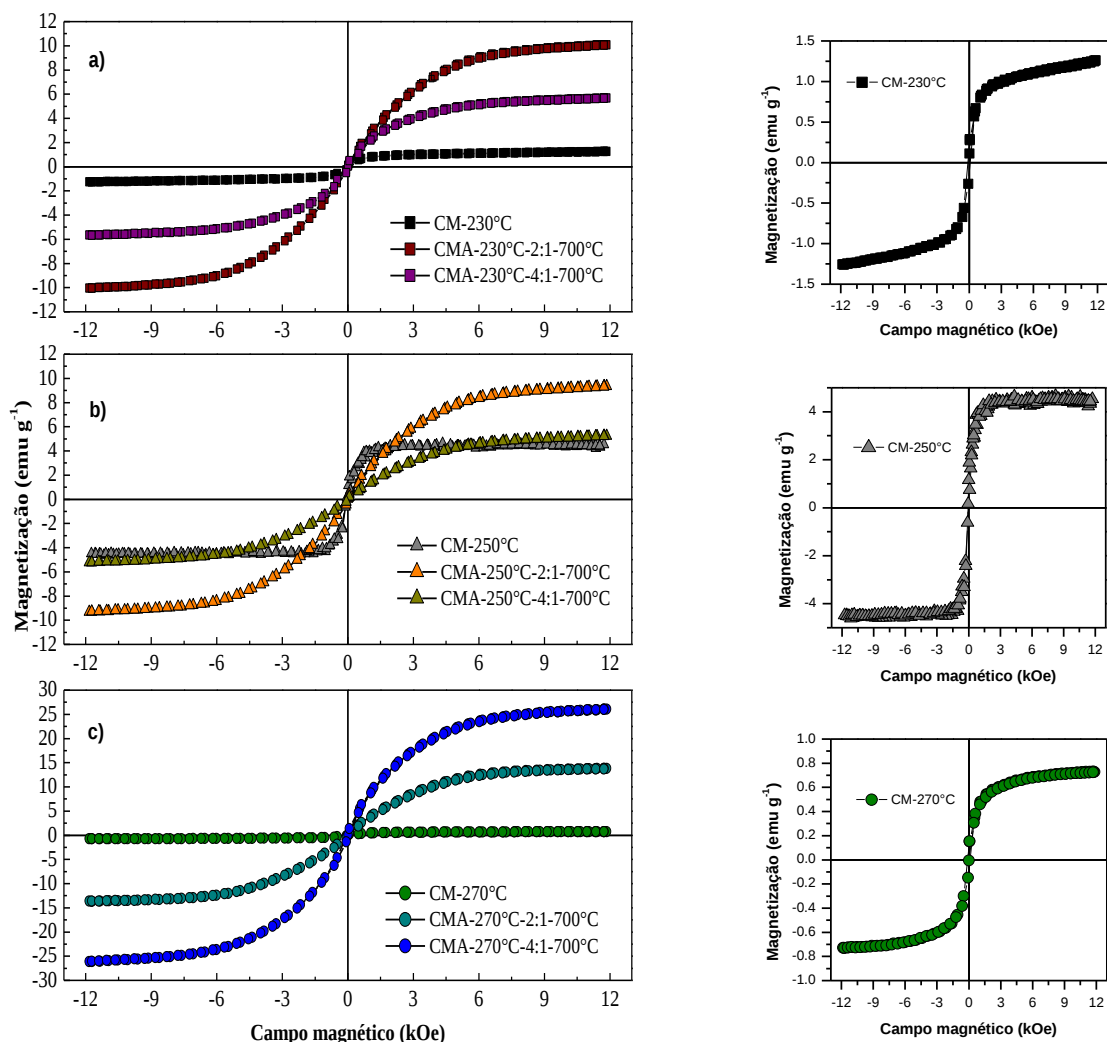
Com relação à fase Fe_3O_4 nos carvões magnéticos ativados, somente foram identificados picos em $30,1^\circ$, $35,5^\circ$, $57,0^\circ$ e $62,6^\circ$ (2θ) para CMA-250°C-2:1-700°C e picos em $30,2^\circ$, $35,6^\circ$, $43,2^\circ$, $53,6^\circ$, $57,2^\circ$, $62,8^\circ$ e $82,2^\circ$ (2θ) para CMA-270°C-2:1-700°C, o que indica que sua formação só foi possível a partir da ativação de carvões magnéticos obtidos em temperatura de CHT iguais ou superiores a 250°C, quando feita com a proporção de KOH:CM de 2:1. Para CMA-270°C-2:1-700°C, também foram identificados picos em $35,4^\circ$, $43,0^\circ$, $44,7^\circ$ e $65,1^\circ$ (2θ), os quais foram indexados à fase Fe_3C , de sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial Pnma (cementita, ICSD nº 099002).

De acordo com os dados apresentados pela análise VSM, os carvões magnéticos CM-230°C (Fig. 27a), CM-250°C (Fig. 27b) e CM-270°C (Fig. 27c) são materiais que apresentam curvas de histerese com boa simetria e comportamento ferrimagnético (Fig. 28), apresentando valores de magnetização (M_s) entre 1,25 e 4,66 emu g^{-1} e magnetização remanescente (M_r) entre 0,10 e 0,34 emu g^{-1} (Tabela 8). Ademais, a coercividade na faixa de 0,06 – 0,12 kOe sugere a presença de partículas bloqueadas, onde seus diâmetros estão acima do diâmetro crítico superparamagnético.

Tabela 8. Valores de coercividade (H_c), magnetização remanescente (M_r) e magnetização de saturação (M_s) obtidos na análise VSM dos carvões magnéticos antes e após ativação termoquímica com KOH.

Amostras	H_c (kOe)	M_r (emu g^{-1})	M_s (emu g^{-1})
CM-230°C	0,11	0,19	1,25
CMA-230°C-2:1-700°C	0,06	0,20	10,10
CMA-230°C-4:1-700°C	0,11	0,30	5,70
CM-250°C	0,06	0,34	4,66
CMA-250°C-2:1-700°C	0,07	0,23	9,36
CMA-250°C-4:1-700°C	0,07	0,10	5,30
CM-270°C	0,12	0,10	0,73
CMA-270°C-2:1-700°C	0,05	0,24	13,82
CMA-270°C-4:1-700°C	0,06	0,62	26,20

Figura 27. Perfis de VSM para os carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH. a) CM-230°C (insert com ampliação do lado direito), CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-230°C-4:1-700°C; b) CM-250°C (insert com ampliação do lado direito), CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C; c) CM-270°C (insert com ampliação do lado direito), CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C.

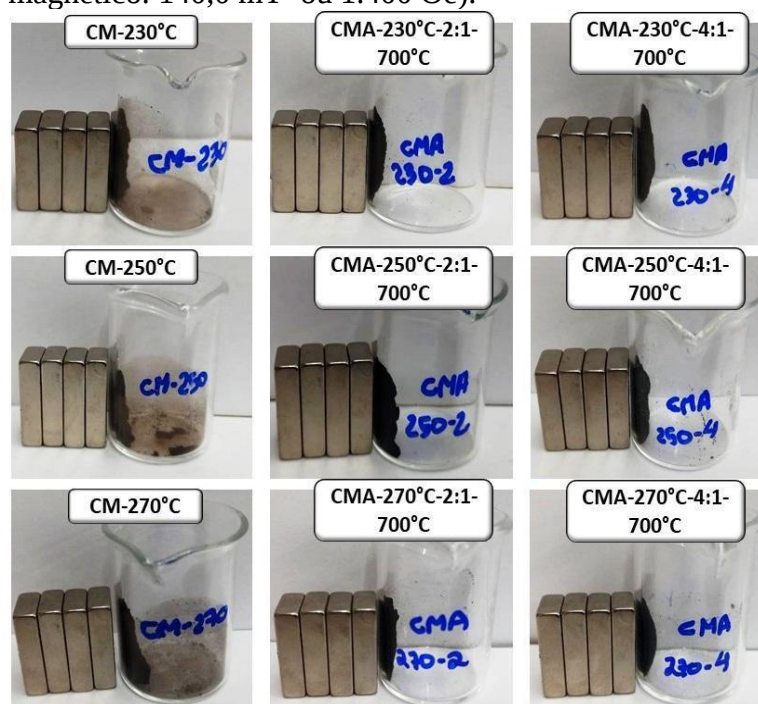


Ativando-se CM-230°C com KOH, verificam-se curvas de histerese com boa simetria e comportamento ferrimagnético (Fig. 27a e 28). Os valores de M_s aumentam para a faixa de 5,70 – 10,10 emu g^{-1} e M_r entre 0,20 – 0,30 emu g^{-1} . CMA-230°C-2:1-700°C exibe coercividade de 0,06 kOe, sendo o superparamagnetismo predominante no material. Já CMA-230°C-4:1-700°C exibe coercividade de 0,10 kOe, com uma distribuição não-uniforme de partículas superparamagnéticas.

Ativando-se CM-250°C com KOH, verificam-se curvas de histerese com boa simetria e comportamento ferrimagnético (Fig. 27b e 28). Os valores de M_s aumentam para a faixa de 5,30 – 9,36 emu g^{-1} e M_r entre 0,10 – 0,23 emu g^{-1} . CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C exibem coercividades de 0,07 kOe, sendo o superparamagnetismo predominante

nesses materiais. Ativando-se CM-270°C com KOH, verificam-se curvas de histerese com boa simetria e comportamento ferrimagnético (Fig. 27c e 28). CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C exibiram os maiores valores de magnetização (M_s) dentre os carvões magnéticos ativados, sendo respectivamente de 13,82 e 26,20 emu g⁻¹, M_r de 0,24 e 0,62 emu g⁻¹ e coercividades de 0,05 e 0,06 kOe, de caráter predominantemente superparamagnético.

Figura 28. Comportamento das amostras de carvões magnéticos, antes e após ativação termoquímica com KOH, diante de um campo magnético produzido por um ímã de liga Nd/Fe/B (Campo magnético: 140,0 mT^a ou 1.400 Oe).



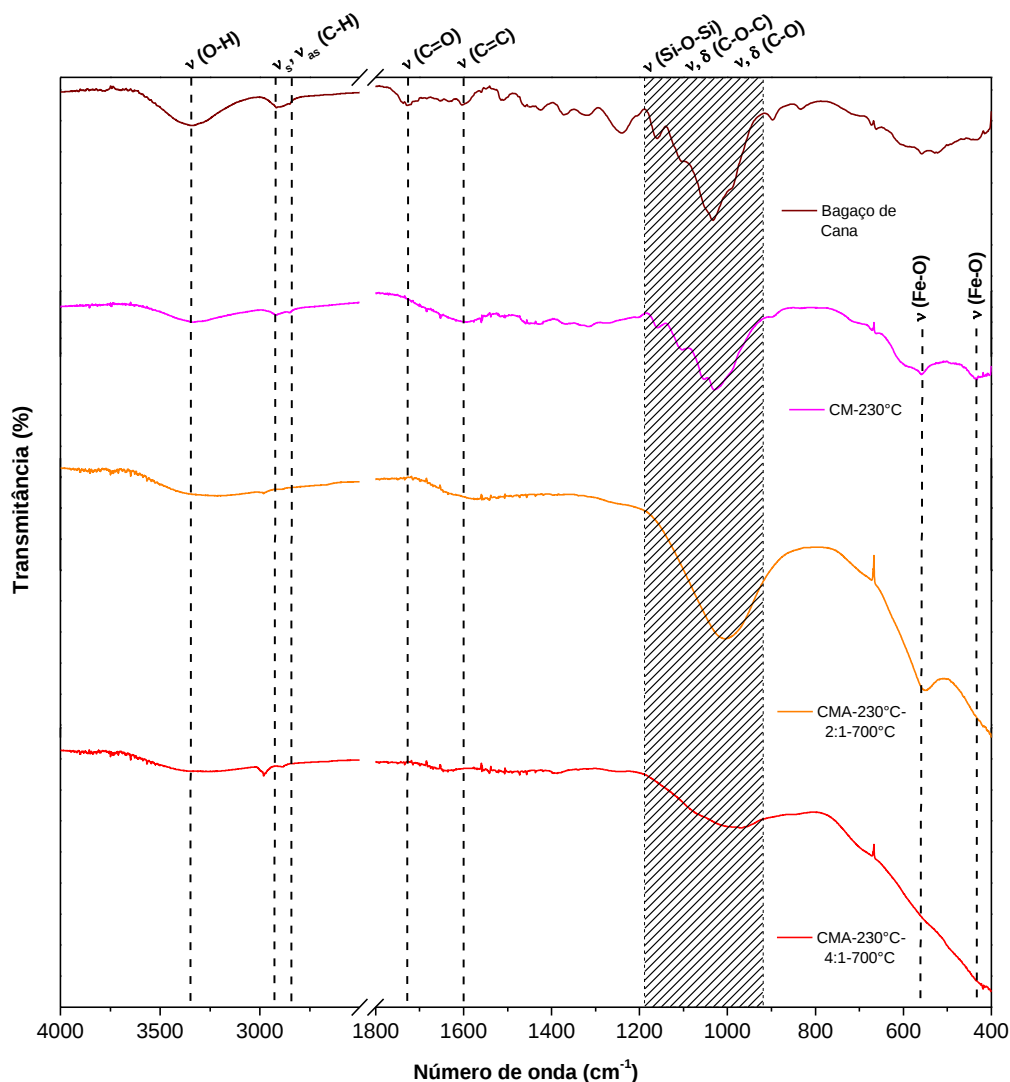
^a1 T = 1000 mT = 10.000 Oerstedt (Oe).

Utilizando-se a técnica de FTIR-ATR, foram realizadas análises do bagaço de cana, dos carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH, visando determinar os principais grupos funcionais presentes na superfície desses materiais (Figs. 29, 30 e 31). Em todas as figuras, optou-se por colocar o espectro FTIR do bagaço de cana, com o intuito de facilitar a comparação dos efeitos decorrentes da CHT e da ativação termoquímica com KOH, para cada grupo de materiais (Fig. 29: CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-230°C-4:1-700°C), (Fig. 30: CM-250°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C) e (Fig. 31: CM-270°C, CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C).

A partir do espectro FTIR do bagaço de cana, é possível observar a diversidade de grupos funcionais oxigenados presentes em sua superfície. A presença de uma banda de absorção intensa e larga, na região de 3650-3000 cm⁻¹, centrada em 3335 cm⁻¹, é atribuída ao

modo de vibração de estiramento das ligações O-H, indicativo da presença dos carboidratos (celulose e hemicelulose), assim como da lignina no bagaço de cana. Na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} , podem ser observadas duas bandas em 2928 e 2844 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos estiramentos simétricos e assimétricos de C-H em estruturas alifáticas do material (BISINOTI et al., 2019).

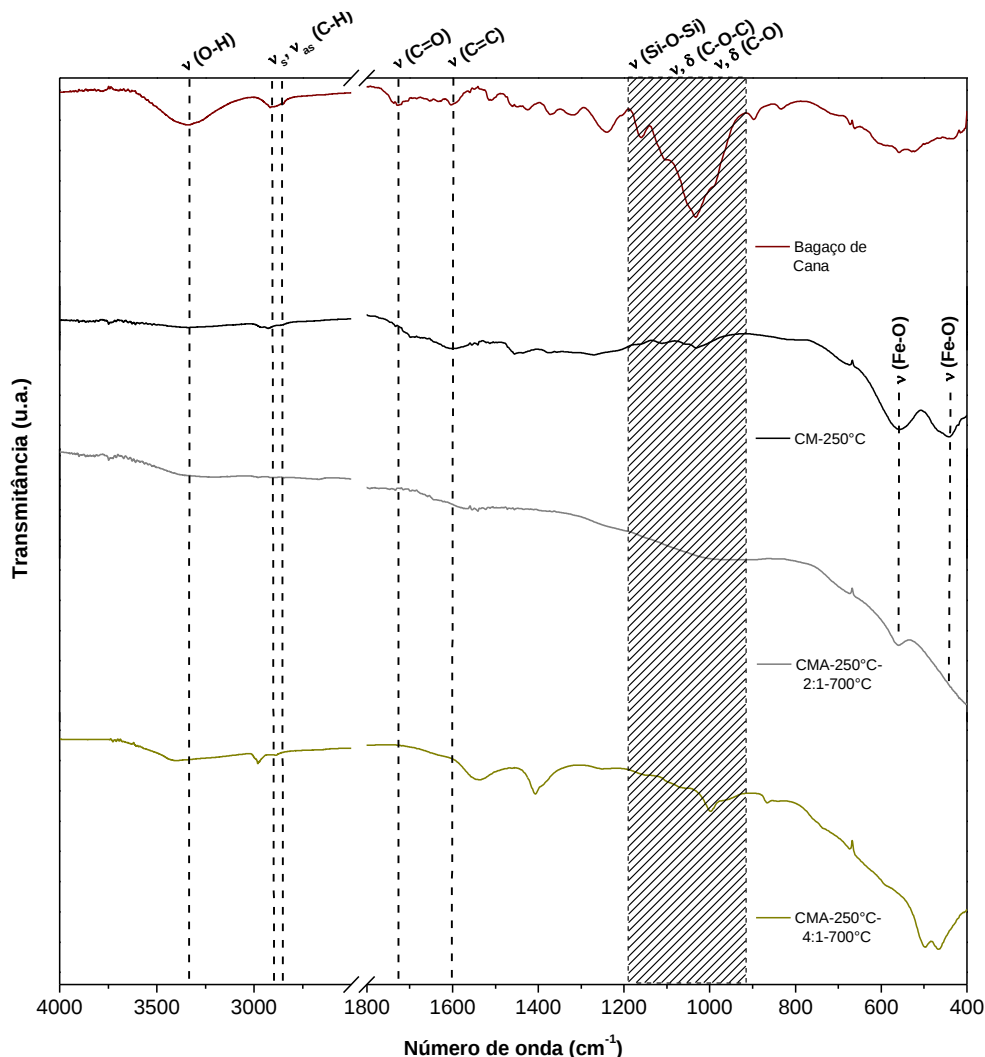
Figura 29. Espectros FTIR, obtidos no modo transmissão, para as amostras do bagaço de cana-de-açúcar e carvões magnéticos CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-230°C-4:1-700°C.



A banda discreta em 1725 cm^{-1} é atribuída ao estiramento em C=O de aldeídos e cetonas da lignina, enquanto a banda em 1603 cm^{-1} é atribuída às vibrações C=C dos anéis aromáticos da lignina (SOARES JÚNIOR, 2017). A banda larga e intensa resultante da superposição de várias bandas, está relacionada com os modos vibracionais de estiramento de C-O-C das cadeias

de celulose, hemicelulose e lignina, podendo também ser originada dos estiramentos em C-O de álcoois e Si-O-Si dos silicatos presentes no bagaço de cana (MELO et al., 2017).

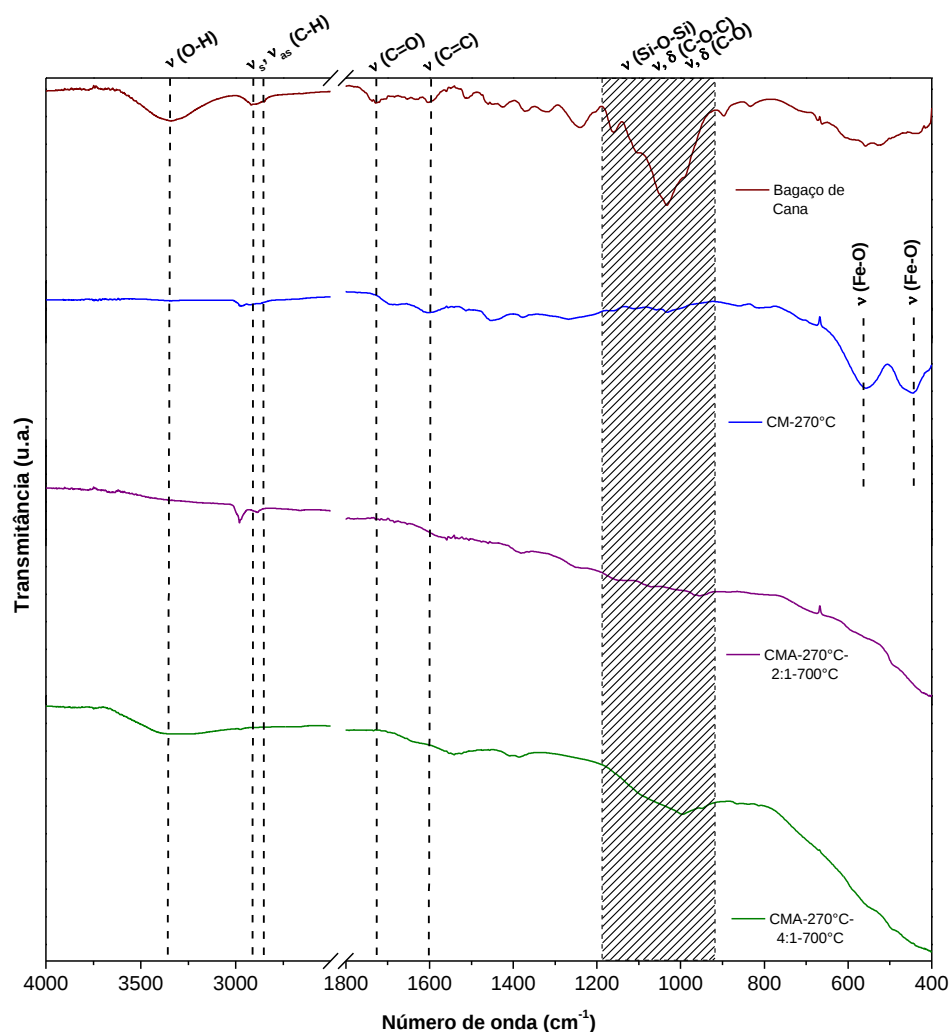
Figura 30. Espectros FTIR, obtidos no modo transmissão, para as amostras do bagaço de cana-de-açúcar e carvões magnéticos CM-250°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C.



Os carvões magnéticos obtidos pela CHT do bagaço de cana e nitrato de ferro (III) (III) exibiram espectros FTIR com bandas de -OH, C-H, C=O e C-O-C de menor intensidade, indicando assim a ocorrência de reações de desidratação e descarboxilação, corroborando com a diminuição da fração carbonácea desses materiais, tal como visto nas análises de CHN e TG. Por outro lado, verificou-se que a banda C=C permaneceu quase inalterada, o que sugere a preservação das estruturas aromáticas, devido em grande parte à maior estabilidade térmica da lignina. As bandas em 1699 e 1694 cm^{-1} , obtidas para CM-250°C e CM-270°C, foram atribuídas ao estiramento das ligações C=O de ácidos carboxílicos e ésteres resultantes da oxidação promovida pelo nitrato de ferro (III) em contato com a biomassa.

As bandas de absorção centradas em $558/436\text{ cm}^{-1}$, $560/440\text{ cm}^{-1}$, $560/444\text{ cm}^{-1}$, obtidas respectivamente para CM-230°C, CM-250°C e CM-270°C, foram atribuídas ao estiramento de Fe-O, sendo que a banda identificada em 558 cm^{-1} já foi observada em outros materiais magnéticos, estando relacionada aos estiramentos da ligação Fe-O nos sítios tetraédricos e octaédricos em uma estrutura tipo espinélio (JIA et al., 2011; ZHAO, N et al., 2013), indicando assim a presença de óxidos de ferro nesses materiais, tal como observado na análise de DRX. Percebe-se um aumento na intensidade e uma maior definição dessas bandas conforme ocorre aumento na temperatura em que é obtido o carvão magnético, o que pode ser efeito da menor quantidade de carbono (de caráter diamagnético) na composição, diminuindo assim o efeito de blindagem no material.

Figura 31. Espectros FTIR, obtidos no modo transmissão, para as amostras do bagaço de cana-de-açúcar e carvões magnéticos CM-270°C, CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C.



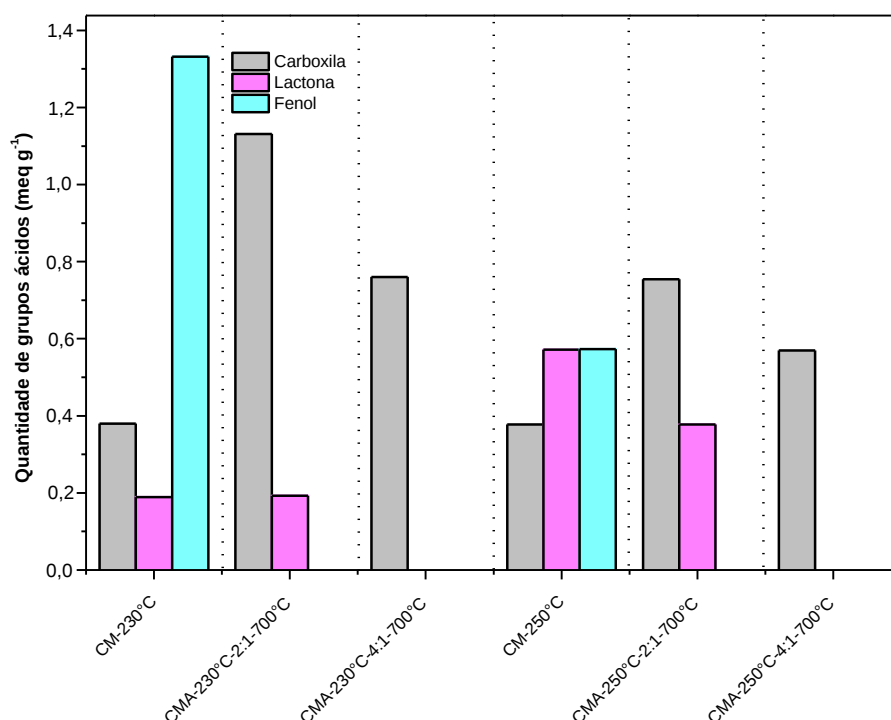
Para as amostras de carvão magnético ativadas, observaram-se a diminuição das intensidades das bandas de O-H, C-H, C=O, C=C e C-O-C. Apesar da amostra CMA-230°C-4:1-700°C também mostrar essa diminuição, o mesmo não ocorreu para a banda de C-H, que apresentou um deslocamento para 2980 cm^{-1} . Com relação às bandas de Fe-O, foi verificada uma diminuição de intensidade em CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-250°C-2:1-700°C, e o desaparecimento delas em CMA-230°C-4:1-700°C, CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C. Tal resultado pode indicar que o ferro presente nesses materiais, na forma de óxidos ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4), está sendo transformado em outras formas de Fe, tal como observado no DRX, com o surgimento de picos associados à Fe^0 , Fe_3C e $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$.

A existência de ferro nos carvões ativados é confirmada pelos resultados obtidos em FAAS, nas cinzas obtidas no TG, pelo comportamento magnético quantificado por VSM e nos mapas de distribuição elementar EDS (Figura D2, apêndice D) desses materiais. Já no espectro FTIR de CMA-250°C-4:1-700°C é possível observar a formação de duas novas bandas de absorção em 500 e 466 cm^{-1} .

Além da determinação dos principais grupos funcionais, foi realizada também a quantificação dos grupos ácidos presentes na superfície dos carvões magnéticos (CM-230°C e CM-250°C) e dos carvões magnéticos ativados com KOH (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C), por meio da titulação Boehm (Fig. 32). Antes da ativação com KOH, os grupos fenólicos predominavam em CM-230°C, com aproximadamente $1,33\text{ mmol g}^{-1}$ de grupos fenólicos, $0,38\text{ mmol g}^{-1}$ de grupos carboxílicos e $0,19\text{ mmol g}^{-1}$ de grupos lactônicos. Com o aumento da temperatura na CHT, essa composição é alterada, havendo uma diminuição na quantidade de fenóis (para $0,57\text{ mmol g}^{-1}$) e aumento na de grupos lactônicos ($0,57\text{ mmol g}^{-1}$) determinado para CM-250°C.

Após a ativação desses carvões magnéticos com KOH na proporção 2:1 de KOH:CM, verifica-se o desaparecimento total dos grupos fenólicos, diminuição na quantidade de grupos lactônicos e um aumento na quantidade de grupos carboxílicos, o que indica a ocorrência de reações oxidativas nesses materiais. Contudo, ao aumentar essa proporção para 4:1 de KOH:CM, ocorre o desaparecimento total dos grupos lactônicos e a diminuição na quantidade de grupos carboxílicos. Analisando-se a quantidade total de grupos ácidos dos carvões magnéticos obtidos por Boehm, verifica-se que antes da ativação, os materiais apresentam o total de $1,90$ e $1,52\text{ mmol g}^{-1}$ de grupos ácidos, e após a ativação com KOH, esse valor é diminuído para valores entre $1,32$ e $1,13\text{ mmol g}^{-1}$ na proporção 2:1 e entre $0,57$ e $0,76\text{ mmol g}^{-1}$ na proporção 4:1.

Figura 32. Quantidade de grupos funcionais ácidos determinados por titulação Boehm para CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C, CM-250°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C.



Tratando-se de materiais que foram desenvolvidos pensando em aplicações como adsorvente, é fundamental avaliar parâmetros como área específica (S_{BET}) e volume de poros, já que influenciam na capacidade adsorptiva desses materiais. Analisando-se a tabela 9, se observa que os carvões magnéticos possuem baixa área específica (S_{BET} : 14 – 21 m^2g^{-1}) e um pequeno volume de poros (V_t : 0,05 – 0,07 cm^3g^{-1}). A partir das Figuras 33a (CM-230°C), 34a (CM-250°C) e 35a (CM-270°C), podem ser observadas os perfis de isotermas de N_2 , características do perfil Tipo III, obtido para materiais essencialmente não-porosos, segundo a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). Esses perfis são bem característicos de carbonos hidrotérmicos, tendo sido observado para carvões hidrotérmicos de glicose e compostos de glicose com sais de ferro obtidos por CHT (VIEIRA et al., 2020).

Após a ativação dos carvões magnéticos com KOH na proporção de 2:1, observou-se um aumento considerável da área específica (S_{BET} : 92 – 427 m^2g^{-1}) e do volume de poros desses materiais (V_t : 0,36 – 0,52 cm^3g^{-1}). Os carvões magnéticos ativados com menor proporção de KOH:CM (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C), exibiram um grande volume de mesoporos (V_{mes} : 0,23-0,30 cm^3g^{-1}) e de microporos (V_{mic} : 0,13-0,22 cm^3g^{-1}), com uma distribuição médio de poros entre os diâmetros de 2,4 e 5,1 nanômetros (Tabela 9 e Figuras 33b, 34b e 35b).

Tabela 9. Área específica (S_{BET}), volume total de poro (V_t), diâmetro médio de poros (D_p), volume de mesoporos (V_{mes}) e volume de microporos (V_{mic}) obtidos da isoterma de N_2 para os carvões magnéticos e para os carvões magnéticos ativados com KOH.

Amostras	Propriedades Texturais				
	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	D_p^b (nm)	V_t (cm^3g^{-1})	V_{mes} (cm^3g^{-1}) ^b	V_{mic} (cm^3g^{-1}) ^c
<i>CM-230°C</i>	20	13,9	0,07	n.a.	n.a.
<i>CMA-230°C-2:1-700°C</i>	320	5,1	0,41	0,26	0,15
<i>CMA-230°C-4:1-700°C</i>	164	9,0	0,37	0,35	n.a.
<i>CM-250°C</i>	21	11,7	0,06	n.a.	n.a.
<i>CMA-250°C-2:1-700°C</i>	427	4,8	0,52	0,30	0,22
<i>CMA-250°C-4:1-700°C</i>	129	5,5	0,35	0,35	n.a.
<i>CM-270°C</i>	14	7,8	0,05	n.a.	n.a.
<i>CMA-270°C-2:1-700°C</i>	307	2,4	0,36	0,23	0,13
<i>CMA-270°C-4:1-700°C</i>	92	8,4	0,39	0,38	n.a.

^aDeterminado pelo método da equação de BET; ^bDeterminado pelo método BJH;

^cDeterminado pelo método t-plot. n.a. - Não aplicado

Analisando-se as isotermas de N_2 para CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C, pode-se constatar a alteração no perfil de isoterma para o tipo IV, característico de materiais mesoporosos, que é percebida pelo grande aumento na quantidade de N_2 que é adsorvido pelo material em pressões mais elevadas. É possível também ver a contribuição dos microporos nas isotermas desses materiais, verificada pelo rápido aumento inicial na quantidade de N_2 adsorvida, na região de p/p_0 inferior a 0,01.

Por outro lado, ao se aumentar a proporção de KOH no processo de ativação para 4:1, verifica-se, em relação aos materiais ativados na proporção de 2:1, uma diminuição no volume de poros (V_t : 0,35 – 0,39 cm^3g^{-1}) e na área específica (S_{BET} : 92 – 164 m^2g^{-1}). Nesse caso percebe-se que apesar de ocorrer um aumento no volume de mesoporos (V_{mes} : 0,35 – 0,38 cm^3g^{-1}), não se observa mais a presença de microporos nesse material, sugerindo que esse aumento de porosidade foi causado pelo colapso dos microporos, com consequente aumento do tamanho dos poros, confirmado pelo aumento correspondente dos diâmetros médios dos poros nesses materiais (9,0 nm para CMA-230°C-4:1-700°C; 5,5 nm para CMA-250°C-4:1-700°C e 8,4 nm para CMA-270°C-4:1-700°C). Os perfis das isotermas de N_2 para os carvões magnéticos ativados na proporção de 4:1 evidenciam bem esse resultado, já que não se observa mais o aumento inicial da adsorção de N_2 para p/p_0 inferior a 0,01. O aumento na adsorção de N_2 só ocorre para valores de p/p_0 mais elevados (superiores a 0,5).

Figura 33. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o carvão magnético obtido a 230°C (CM- 230°C) e suas ativações com KOH a 700°C (CMA- 230°C -2:1- 700°C e CMA- 230°C -4:1- 700°C) com inset mostrando a isoterma de CM- 230°C de forma ampliada; b) Distribuição dos tamanhos de poros entre 1 e 100 nm com c) inset mostrando, de forma ampliada, essa distribuição na faixa entre 1-10 nm.

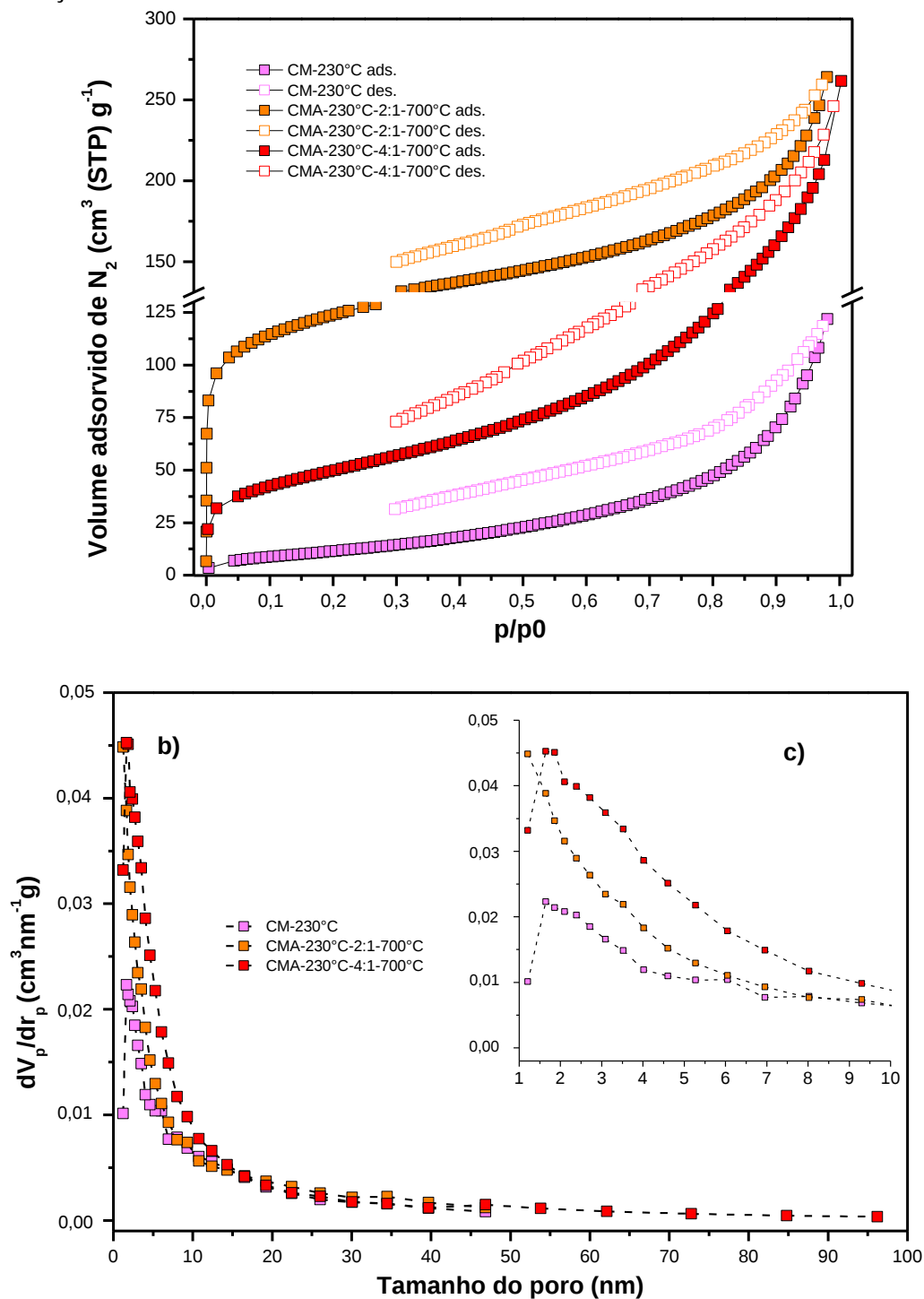


Figura 34. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o carvão magnético obtido a 250°C (CM-250°C) e suas ativações com KOH a 700°C (CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C) com inset mostrando a isoterma de CM-250°C de forma ampliada; b) Distribuição dos tamanhos de poros entre 1 e 100 nm com c) inset mostrando, de forma ampliada, essa distribuição na faixa entre 1-10 nm.

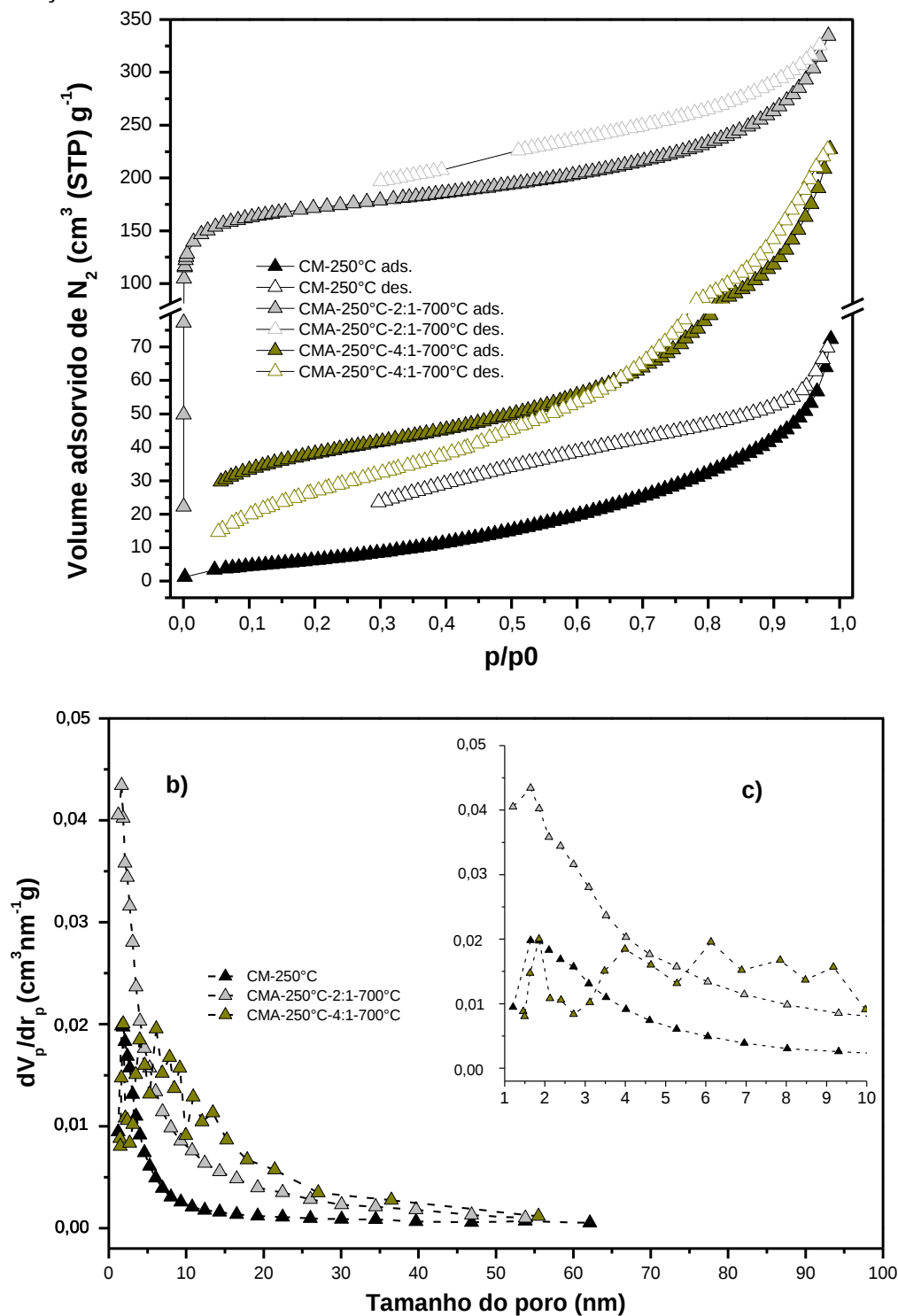
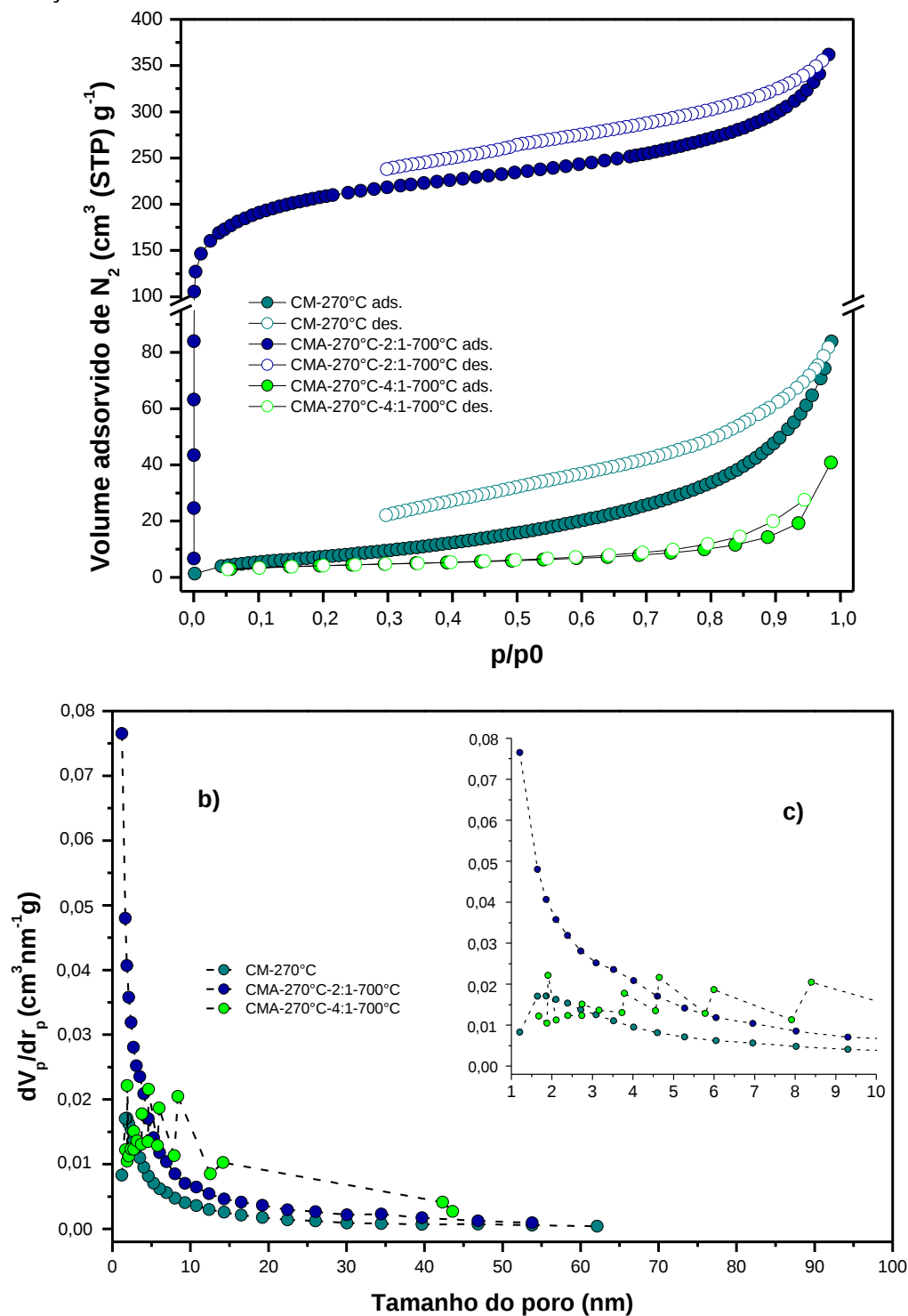
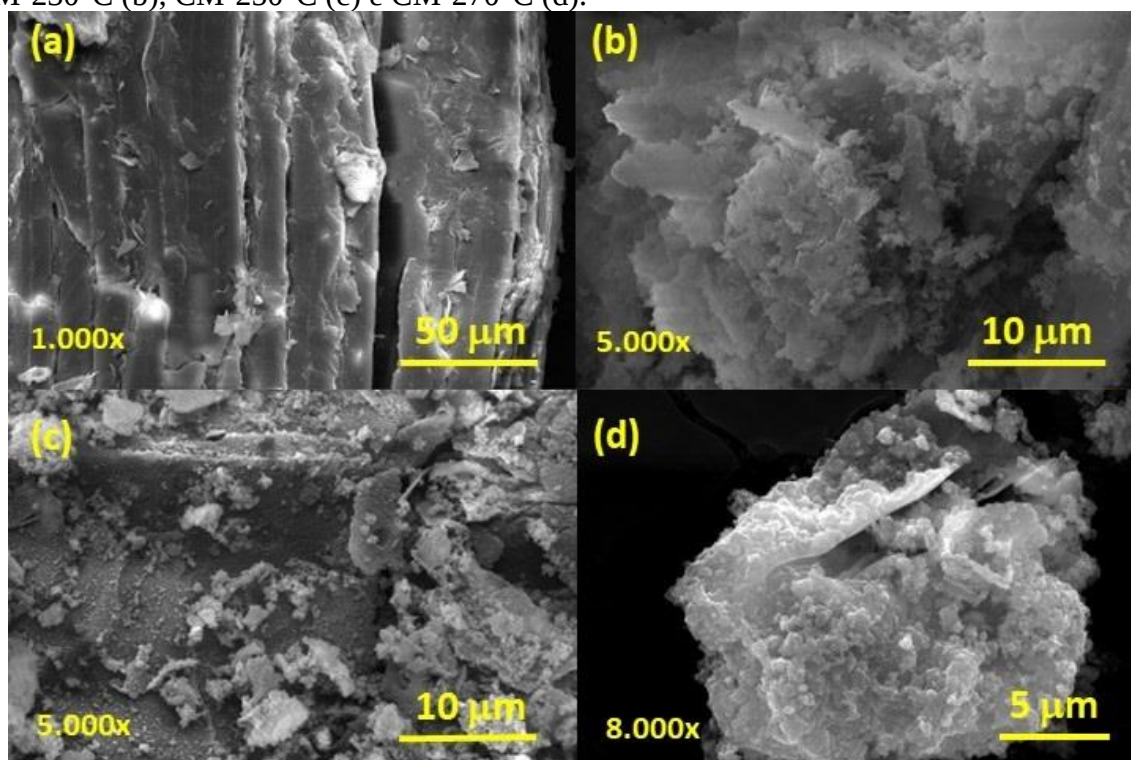


Figura 35. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o carvão magnético obtido a 270°C (CM-270°C) e suas ativações com KOH a 700°C (CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C) com inset mostrando a isoterma de CM-270°C de forma ampliada; b) Distribuição dos tamanhos de poros entre 1 e 100 nm com c) inset mostrando, de forma ampliada, essa distribuição na faixa entre 1-10 nm.



Uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada, sendo possível a obtenção de imagens de alta resolução, que revelaram detalhes morfológicos da topografia da superfície do bagaço de cana (Fig. 36a), dos carvões magnéticos (Figs. 36b-d) e carvões magnéticos ativados com KOH (Figs. 37 d-h). Nesse trabalho, a técnica de EDS foi utilizada de maneira integrada à obtenção das imagens de MEV, possibilitando assim visualizar a distribuição do Fe (Figura D2, apêndice D) e K (Figura D3, apêndice D) nos materiais.

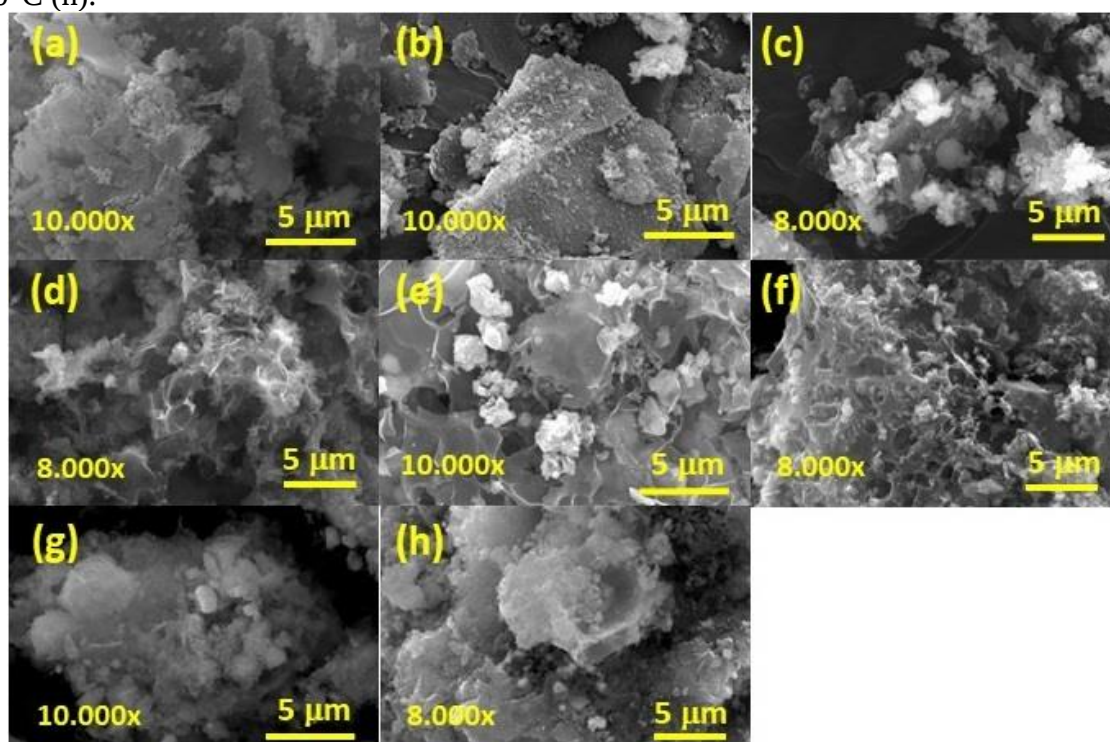
Figura 36. Micrografias MEV mostrando a morfologia do Bagaço de cana-de-açúcar (a), CM-230°C (b), CM-250°C (c) e CM-270°C (d).



Na Figura 36a, podem ser observadas as principais morfologias da biomassa (bagaço de cana-de-açúcar) utilizada como fonte de carbono na produção dos carvões magnéticos, sendo possível observar morfologias cilíndricas, correspondente ao conjunto das fibras lignocelulósicas, com um diâmetro variando entre 40-50 µm (REZA et al., 2015). Para os carvões magnéticos (Fig. 36 b-d), foi observada uma modificação na morfologia do material, com o aparecimento de aglomerados de estruturas esféricas, típicas da degradação da celulose/hemicelulose ocorrida na CHT, observado também por Reza e colaboradores durante a CHT da celulose (REZA et al., 2015). Além disso, foram obtidas morfologias rugosas e irregulares, as quais podem ser resultantes dos resíduos de lignina (XU et al., 2015), que quase não sofrem degradação em temperaturas abaixo de 250°C.

De acordo com Zheng e colaboradores, os cristalitos de Fe_3O_4 formados durante a CHT possuem elevada energia de superfície e tendem a se agregar rapidamente. No entanto, as camadas de carbono que são adsorvidas na superfície desses nanocristais impedem que a agregação ocorra em longa extensão, e por isso favorece a ocorrência de maior quantidade de núcleos quase esféricos, de dimensões pequenas (submicrométricas) (ZHENG et al., 2012). Em outro estudo, foi observado que a CHT de celulose nanocristalina na presença de ferrita provocou uma diminuição no tamanho das partículas obtidas, de cerca de $20\ \mu\text{m}$ (celulose) para $<1\ \mu\text{m}$ (compósito magnético) (REZA et al., 2015). Além disso, por análise EDS, Reza e colaboradores verificaram que as partículas obtidas eram amorfas e majoritariamente constituídas de carbono, oxigênio, ferro e em menor quantidade por outros metais provenientes da ferrita (Co, Ni, Mn, Zn e Cr). Além disso, foi observado que as partículas de carbono iniciaram seu crescimento sobre a superfície da ferrita, revestindo a mesma com uma camada carbonácea, resultando em estrutura do tipo *core-shell*. Diferentemente aos resultados reportados por Reza e colaboradores, a análise dos mapas de distribuição de Fe nos carvões magnéticos produzidos neste estudo (Figs. D2a-c) indicou que essa distribuição ocorre de forma homogênea pelos carvões magnéticos oriundos do bagaço de cana.

Figura 37. Micrografias MEV mostrando as morfologias de CM-230°C (a), CM-250°C (b), CM-270°C (c) e a alteração na morfologia dos carvões magnéticos após ativação com KOH na proporção de 2:1, CMA-230°C-2:1-700°C (d), CMA-250°C-2:1-700°C (e), CMA-270°C-2:1-700°C (f) e após ativação na proporção de 4:1, CMA-230°C-4:1-700°C (g) e CMA-250°C-4:1-700°C (h).



A ativação dos carvões magnéticos na proporção de 2:1 de KOH, em uma temperatura de ativação de 700°C (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C) provocou o aparecimento de inúmeras morfologias em formato de cavidades no lugar das microesferas de carbono (Fig. 37 d-f), as quais são importantes para o desenvolvimento de porosidade no material e o aumento da área específica do carvão magnético, tal como mostrado na Tabela 9. Além disso, examinando a distribuição de Fe (Figs. D2i-j), verifica-se que ela ocorre por todo o material, mas com a tendência de se concentrar em algumas regiões.

Ao aumentar a proporção de KOH para 4:1 (Fig. 37 g-h), se observa novamente morfologias contendo cavidades, porém também se observa o surgimento de precipitados inorgânicos. De acordo com os dados dos mapas EDS (Figs. D2 m-n), a distribuição de Fe ocorre por todo o material, havendo locais de maior concentração de Fe (de cor mais intensa no mapa). Além disso, o mapa de distribuição de K (Figs. D3 j-k) indicou a presença de K retido no material, tal como mostrado na análise de K por FAAS.

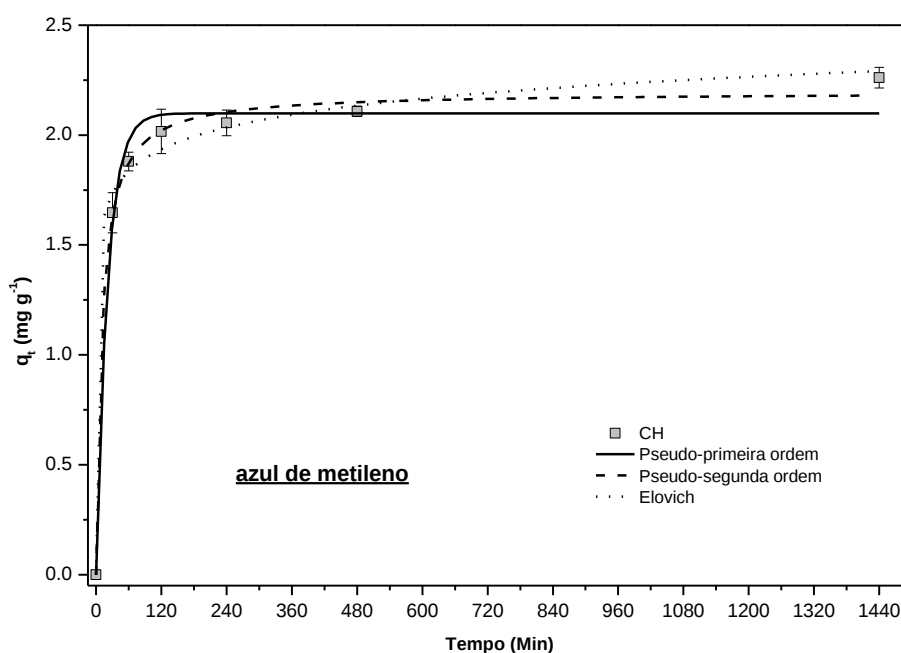
5.2 Aplicação dos materiais carbonáceos obtidos a partir da CHT como adsorventes de contaminantes ambientais

Experimentos de adsorção em batelada auxiliaram a avaliar o comportamento dos diferentes tipos de adsorventes carbonáceos obtidos neste trabalho frente à remoção de alguns contaminantes ambientais. Tais compostos foram escolhidos de forma a abranger espécies de diferentes naturezas químicas, tendo se escolhido um composto catiônico (azul de metileno), um aniônico (cromo VI) e outro sem carga (Fipronil), quando em pH próximo de 7. É válido ressaltar que nos experimentos com Cr (VI), os quais foram realizados com ajuste de pH para 5, as espécies predominantes em solução são $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- , segundo o diagrama de fases. Além disso, a partir desses experimentos, foi possível obter uma comparação entre a performance dos materiais carbonáceos produzidos nesse estudo, além de observar os efeitos decorrentes do tempo de contato entre cada material e a solução do contaminante em estudo (perfil cinético) e da concentração desse contaminante (perfil de isoterma) sobre a adsorção.

5.2.1 Aplicação do carvão hidrotérmico e dos carvões hidrotérmicos ativados com KOH como adsorventes de azul de metileno (AM)

Na Figura 38, pode ser verificado o perfil cinético da adsorção de AM pelo carvão hidrotérmico (CH). Nas primeiras 2 horas de experimento, q_t aumenta rapidamente, com 89% da adsorção ocorrendo nesse intervalo de tempo. Após 4 horas, percebe-se que há uma tendência dos valores de q_t começarem a se estabilizar, indicando que o processo atingiu seu equilíbrio nas primeiras 4 horas de experimento. Ao final de 24 horas, uma quantidade de $2,3 \text{ mg g}^{-1}$ de AM foi adsorvida por CH.

Figura 38. Perfil cinético de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão hidrotérmico. (Condições experimentais - [AM]: $25,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de adsorvente: 6 g L^{-1} ; Tempos de contato: 30, 60, 120, 240, 480 e 1440 min; pH: 6,0).



Os dados experimentais obtidos para a cinética da adsorção de AM foram avaliados por meio de ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (Figura 38 e Tabela 10), para a obtenção dos parâmetros cinéticos. Pela análise da Tabela 10, verifica-se que um maior coeficiente de determinação (R^2 mais próximo de 1) é obtido quando os dados são ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,996$), quando comparados ao de pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,985$), estando os valores obtidos pelo modelo de Elovich bem próximos ($R^2 = 0,994$). Assim, os dados indicam que a adsorção de AM no carvão hidrotérmico é melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, ou seja,

a cinética de adsorção é influenciada pela quantidade de adsorvente que é colocado no experimento. Baseado na estrutura do carvão hidrotérmico, que contém grupos funcionais oxigenados (C=O, O-H, C-O-C) e também regiões aromáticas (C=C), tal como confirmado pelas análises de FTIR (Fig. 15) e titulação Boehm (Fig. 16), é razoável supor que no processo de adsorção esteja ocorrendo interações químicas entre esses grupos polares do adsorvente e as moléculas de AM, o que é corroborado pela literatura, quando se trata de carvão hidrotérmico (KHOSHBOUY; TAKAHASHI; YOSHIKAWA, 2019; QIAN et al., 2018).

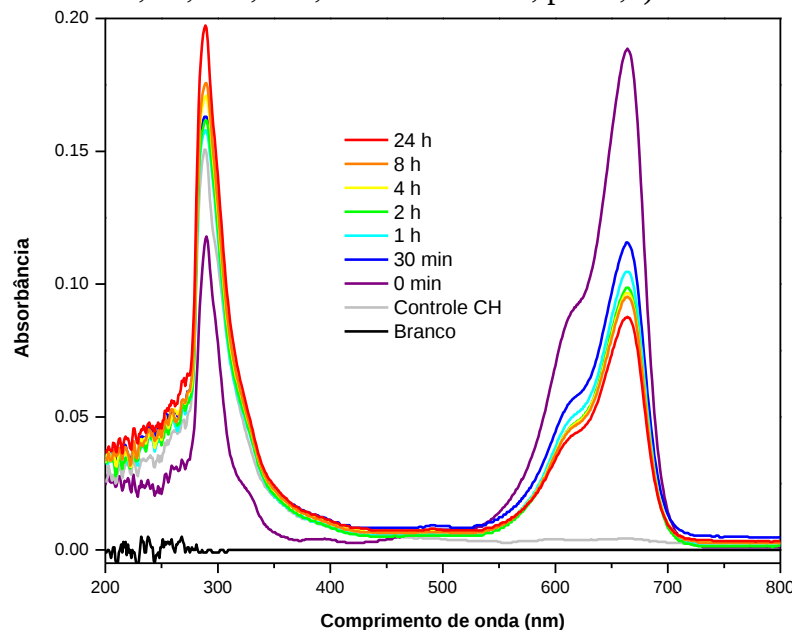
Tabela 10. Parâmetros cinéticos do experimento de adsorção do azul de metileno no carvão hidrotérmico, obtidos dos modelos matemáticos não-lineares de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Modelos cinéticos	CH
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	2,06
Pseudo-primeira ordem	
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	2,10
k_1 (min ⁻¹)	0,048
R^2	0,985
χ^2 reduzido	0,009
Pseudo-segunda ordem	
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	2,19
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,044
R^2	0,996
χ^2 reduzido	0,002
Elovich	
α (g mg ⁻¹ min ⁻²)	879,37
β (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	6,9807
R^2	0,994
χ^2 reduzido	0,004

Ao fazer uma análise dos espectros UV-Vis obtidos para cada ponto da cinética (Fig. 39), pode ser observada a diminuição na intensidade de luz absorvida em λ_{664} com o passar do tempo de contato entre a solução de AM e o carvão hidrotérmico. O comprimento de onda determinado a 664 nm (λ_{664}) é muito utilizado para análise UV-Vis em experimentos com AM, visto ser onde ocorre a absorbância máxima para esse corante (KHOSHBOUY; TAKAHASHI; YOSHIKAWA, 2019; VAHDATI-KHAJEH et al., 2019). Desse modo, infere-se que o carvão hidrotérmico está interagindo com AM da solução, sendo esse processo dependente do tempo. Por outro lado, o controle CH (água deionizada em contato com carvão hidrotérmico) não apresentou absorção em λ_{664} , reforçando a ideia de que a absorção de luz ocorrida em 664 nm é somente devida ao corante. Por outro lado, na Figura 39, percebe-se no espectro UV-Vis que

também ocorre absorção de luz em $\lambda < 350$ nm, geralmente associada a compostos de estrutura aromática (fenólicos, flavonoides, taninos), os quais possuem absorbância elevada na região UV (PATLE et al., 2020; TIAN et al., 2020).

Figura 39. Espectros UV-Vis obtidos, no modo absorção, do experimento da cinética de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão hidrotérmico, na faixa de comprimento de onda de 200-800 nm. (Condições experimentais - [AM]: 25,0 mg L⁻¹; dose de adsorvente: 6 g L⁻¹; Tempos de contato: 30, 60, 120, 240, 480 e 1440 min; pH: 6,0).



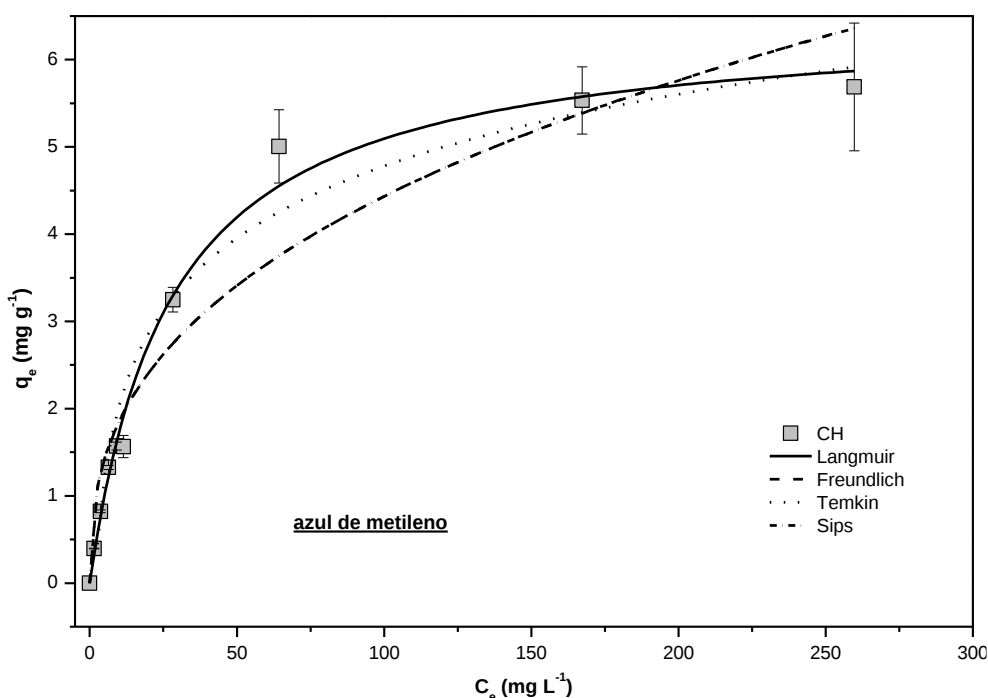
O controle CH mostrou absorção de luz na região de $\lambda < 350$ nm, indicando que compostos aromáticos da estrutura do carvão hidrotérmico possam ser liberados do material, quando em contato com a água (BENTO et al., 2019). Esse resultado é corroborado por Laranja e colaboradores, que identificaram uma série de compostos aromáticos e fenólicos nesse carvão hidrotérmico, por meio da análise GC-MS dos compostos semivoláteis extraídos desse material (LARANJA et al., 2020).

Na figura 40, verifica-se o perfil da isoterma de adsorção de AM pelo CH, no qual pode-se observar o efeito do aumento da concentração de AM no processo de adsorção. Um aumento acentuado de q_e é observado até $C_0 = 100,0$ mg L⁻¹ de AM ($q_e = 5,0$ mg g⁻¹). Para valores de C_0 superiores a 100,0 mg L⁻¹, o aumento de q_e já se torna menos expressivo, indicando que a condição de saturação dos sítios foi alcançada, obtendo-se a capacidade de adsorção máxima do material (Q_0), com o valor experimental de 5,7 mg g⁻¹.

A isoterma de adsorção de AM foi avaliada segundo os modelos de isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916), Frëndlich (FRËUNDLICH, 1906), Temkin (TEMKIN, 1940) e Sips (SIPS, 1946), para identificar aquele que melhor se adequasse ao processo de adsorção

ocorrido em CH. Na Figura 40, é possível ver as curvas de predição dos modelos utilizados, enquanto na Tabela 11 estão os parâmetros obtidos dessas isotermas e as coeficientes de determinação (R^2) para esses modelos.

Figura 40. Isoterma de equilíbrio da adsorção do corante azul de metileno pelo carvão hidrotérmico. (Condições experimentais - [AM]: 5,0-300,0 mg L⁻¹; Dose do adsorvente: 6 g L⁻¹; Tempo de contato: 240 min; pH natural da solução).



O coeficiente de determinação obtido a partir do modelo de isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,99$) está mais próximo de 1, se comparado aos R^2 obtidos para os modelos de isoterma de Fréundlich ($R^2 = 0,92$), de Temkin ($R^2 = 0,96$) e de Sips ($R^2 = 0,91$), indicando que o processo de adsorção ocorre de forma homogênea, sendo formada uma monocamada na superfície do adsorvente, assim como também observado para outros materiais carbonáceos existentes na literatura (KHOSHBOUY; TAKAHASHI; YOSHIKAWA, 2019; QIAN et al., 2018; SAYĞILI, 2019; VAHDATI-KHAJEH et al., 2019). Por meio do modelo de Langmuir, é possível obter o valor teórico da capacidade máxima de adsorção (Q_0) para CH, tal como mostrado na Tabela 11, no valor de 6,49 mg g⁻¹.

Tabela 11. Parâmetros obtidos no experimento da isoterma de adsorção do azul de metileno no carvão hidrotérmico, após aplicação dos modelos matemáticos não-lineares de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips.

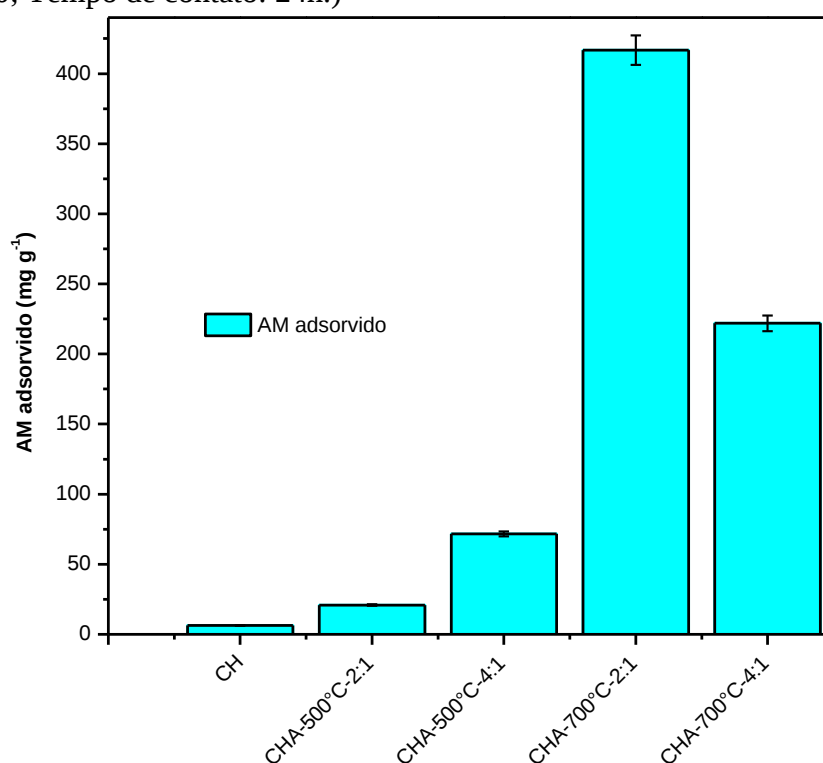
Modelos de isoterma	CH
Langmuir	
Q_0 (mg g ⁻¹)	6,49
K_L (L mg ⁻¹)	$3,66 \times 10^{-2}$
R^2	0,99
χ^2 reduzido	0,048
Freundlich	
K_F (L mg ⁻¹)	$7,75 \times 10^{-1}$
n_F	2,64
R^2	0,92
χ^2 reduzido	0,379
Temkin	
K_T (L mg ⁻¹)	0,55
B_T (J mol ⁻¹)	1,19
R^2	0,96
χ^2 reduzido	0,193
Sips	
q_m (mg g ⁻¹)	0,77
K_S (L mg ⁻¹)	$8,05 \times 10^{45}$
n	0,62
R^2	0,91
χ^2 reduzido	0,433

Khoshbouy, Takahashi e Yoshikawa produziram carvões hidrotérmicos a partir de lodo de esgoto, nas temperaturas de 170 a 260 °C, para a adsorção de AM, obtendo uma capacidade de adsorção de 63,3 mg g⁻¹ para o melhor material, produzido na temperatura CHT de 260 °C (KHOSHBOUY; TAKAHASHI; YOSHIKAWA., 2019). Após aplicar diferentes tratamentos termoquímicos nos carvões hidrotérmicos, por tratamento com CO₂ a 900 °C (P-SAC) ou tratamento com KOH a 700 °C em ambiente sob fluxo de N₂ (C-SAC), foram obtidos materiais com maior capacidade de adsorção do corante AM (P-SAC: 122,4 mg g⁻¹ e C-SAC: 588,2 mg g⁻¹), o que foi atribuído ao aumento de área específica (P-SAC: 4,3 para 261,6 m²g⁻¹ e C-SAC: 6,3 para 1613,9 m²g⁻¹) nesses materiais, especialmente na ativação com KOH.

Na Figura 41, podem ser vistos os resultados obtidos com o experimento de adsorção em batelada com o azul de metileno realizado para comparar a adsorção de AM utilizando-se o carvão hidrotérmico (CH) e os carvões ativados resultantes do tratamento termoquímico com KOH a 500°C (CHA-500°C-2:1 e CHA-500°C-4:1) e 700°C (CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1). De acordo com a Figura 41, o carvão hidrotérmico exibiu a menor adsorção dentre os

materiais avaliados ($6,3 \text{ mg g}^{-1}$). Enquanto isso, os carvões ativados (CHA) exibiram maiores quantidades de AM adsorvidas, com destaque para aqueles obtidos a 700°C ($416,8$ e $221,9 \text{ mg g}^{-1}$ para CHA- 700°C -2:1 e CHA- 700°C -4:1 respectivamente) e depois com valores intermediários, os carvões ativados a 500°C ($20,9$ e $71,7 \text{ mg g}^{-1}$ para CHA- 500°C -2:1 e CHA- 500°C -4:1 respectivamente).

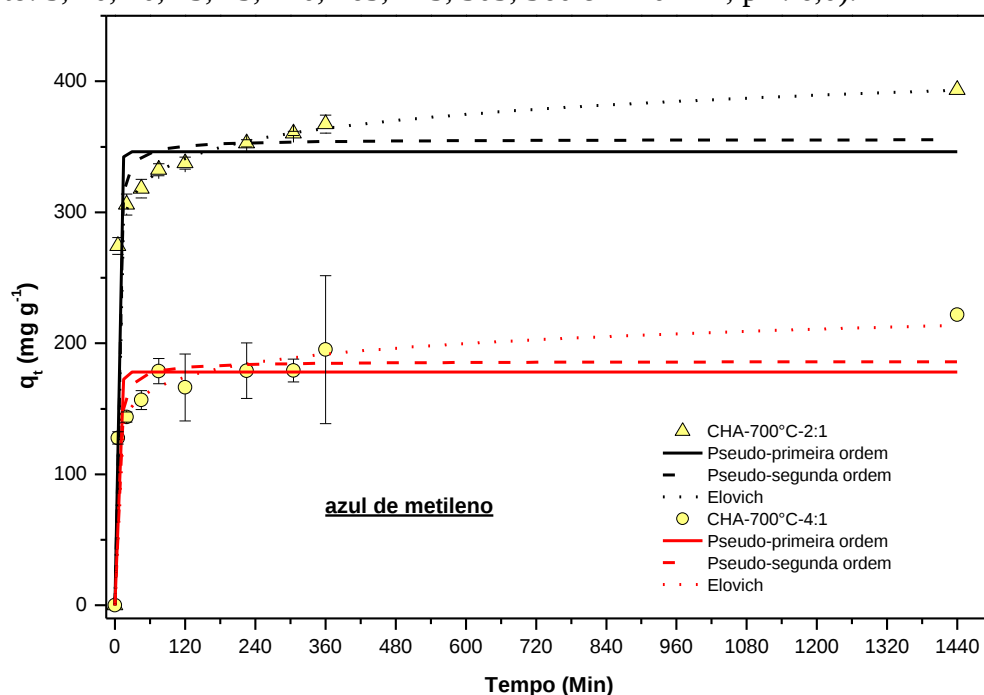
Figura 41. Comparação entre a adsorção de azul de metileno (AM) pelo carvão hidrotérmico (CH) e pelos carvões hidrotérmico ativados (CHA- 500°C -2:1, CHA- 500°C -4:1, CHA- 700°C -2:1 e CHA- 700°C -4:1). (Condições experimentais - [AM]: $500,0 \text{ mg L}^{-1}$; dose de adsorvente: 1 g L^{-1} ; pH: 6,0; Tempo de contato: 24h.)



Na Figura 42 se observa o perfil cinético da adsorção de AM pelo carvão hidrotérmico ativado com KOH a 700°C , na proporção 2:1 (CHA- 700°C -2:1) e na proporção 4:1 (CHA- 700°C -4:1), de KOH:CH. Inicialmente, observa-se um rápido aumento de q_t , no qual após 2 horas de experimento, aproximadamente 86% e 75% da adsorção ocorreu respectivamente para CHA- 700°C -2:1 e CHA- 700°C -4:1. Após 4 horas, percebe-se que há uma tendência dos valores de q_t começarem a se estabilizar, indicando que o processo atingiu seu equilíbrio nas primeiras 4 horas de experimento. Ao final de 24 horas, as quantidades respectivas de 393 e 222 mg g^{-1} de AM foram adsorvidas por CHA- 700°C -2:1 e CHA- 700°C -4:1.

Da mesma forma, os dados cinéticos obtidos para CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1 foram avaliados por meio de ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (Figura 42 e Tabela 12), para a obtenção dos parâmetros cinéticos. Pela análise da Tabela 12, verificam-se que melhores correlações são obtidas respectivamente para CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1 na sequência: modelo de Elovich ($R^2 = 0,999$ e $0,985$) > pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,968$ e $0,916$) > pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,945$ e $0,866$).

Figura 42. Perfil cinético de adsorção do azul de metileno por CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1. (Condições experimentais - [AM]: 500,0 mg L⁻¹; Dose de adsorvente: 1,0 g L⁻¹; Tempos de contato: 5, 10, 20, 45, 75, 120, 165, 225, 305, 360 e 1440 min; pH: 6,0).



O modelo de Elovich é mais apropriado para adsorventes com superfícies de elevada heterogeneidade, já que leva em consideração uma variação na taxa de adsorção com o tempo. Além disso, é relevante em sistemas onde ocorrem múltiplos processos, como a adsorção inicial rápida seguida por um processo mais lento devido à saturação da superfície do adsorvente. Os parâmetros α e β do modelo de Elovich estão associados, por sua vez, à velocidade da etapa inicial de adsorção e à desaceleração do processo adsorptivo antes da estabilização. Desse modo, CHA-700°C-2:1 possui α mais elevado ($1,95 \times 10^6$) e β mais reduzido ($4,76 \times 10^{-2}$) do que CHA-700°C-4:1 (α : $7,91 \times 10^3$ e β : $6,31 \times 10^{-2}$), indicando que além do processo adsorptivo ocorrer mais rapidamente para CHA-700°C-2:1, ele também tende a desacelerar de maneira igualmente rápida.

Tabela 12. Parâmetros cinéticos do experimento de adsorção do azul de metileno usando CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1, obtidos dos modelos matemáticos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Modelos cinéticos	Materiais	
	CHA-700°C-2:1	CHA-700°C-4:1
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	416,78	221,88
Pseudo-primeira ordem		
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	346,18	178,16
k_1 (min ⁻¹)	0,310	0,238
R^2	0,945	0,866
χ^2 reduzido	694,29	487,40
Pseudo-segunda ordem		
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	355,77	186,34
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$1,52 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$
R^2	0,968	0,916
χ^2 reduzido	403,74	307,99
Elovich		
α (g mg ⁻¹ min ⁻²)	$1,95 \times 10^6$	$7,91 \times 10^3$
β (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0476	0,0631
R^2	0,999	0,985
χ^2 reduzido	4,84	53,96

Na Figura 43, verifica-se o perfil da isoterma de adsorção de AM por CHA-700°C-4:1. Um aumento acentuado de q_e é observado até $C_0 = 250,0$ mg L⁻¹ de AM ($q_e = 166,0$ mg g⁻¹). Para valores de C_0 superiores a 250,0 mg L⁻¹, o perfil de isoterma começa a se estabilizar, obtendo-se uma adsorção de 253,0 mg g⁻¹ na maior concentração de AM ($C_0 = 1200,0$ mg L⁻¹).

Por meio das curvas dos modelos de isoterma de Langmuir, Frëndlich, Temkin e Sips (Fig. 43), foram avaliados os dados experimentais, ao passo que na Tabela 13 estão os parâmetros obtidos dessas isotermas e os coeficientes de determinação (R^2) para esses modelos. Os coeficientes de determinação da isoterma de CHA-700°C-4:1 resultaram em valores de 0,84 (Langmuir), 0,92 (Freundlich), 0,90 (Temkin) e 0,89 (Sips) ou seja, não estão muito próximos de 1. Esses resultados podem indicar que a adsorção ocorrida pode ser um processo mais complexo, no qual modelos mais simples não são adequados para descrever o processo adsorativo ocorrido, o que implica na necessidade de se utilizar combinação de modelos para melhorar o ajuste desses dados. Por outro lado, levando-se em conta o modelo de Freundlich, o qual teve o maior coeficiente de determinação, verifica-se que o parâmetro n_F é 10,82 o que implica no recíproco ($1/n_F$) de 0,09, sendo um valor que se encontra na faixa $0 < 1/n_F < 1$, indicando que o processo adsorativo ocorre de modo favorável, já que a energia de adsorção vai diminuindo conforme a concentração em superfície aumenta (CHEN et al., 2022).

Figura 43. Isoterma de equilíbrio de adsorção do azul de metileno por CHA-700°C-4:1. (Condições experimentais - [AM]: 10,0-1200,0 mg L⁻¹; Dose do adsorvente: 1 g L⁻¹; Tempo de contato: 225 min; pH natural da solução).

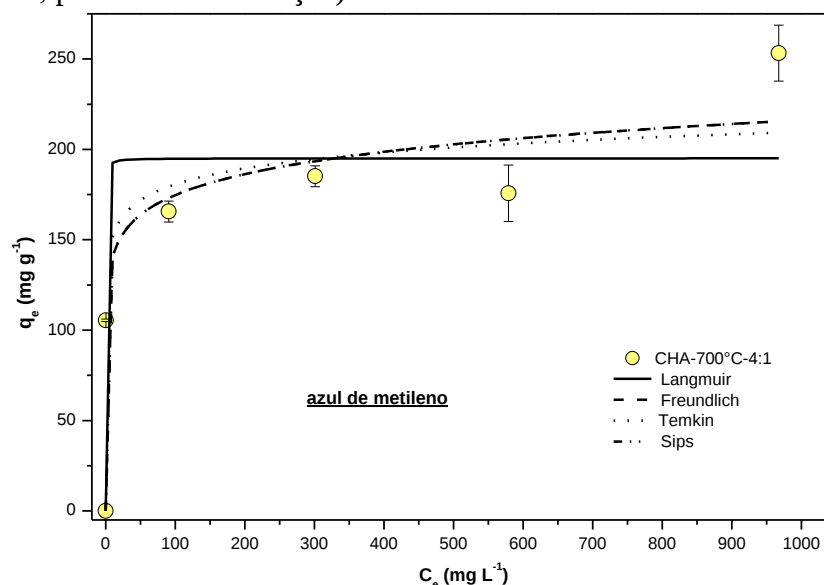


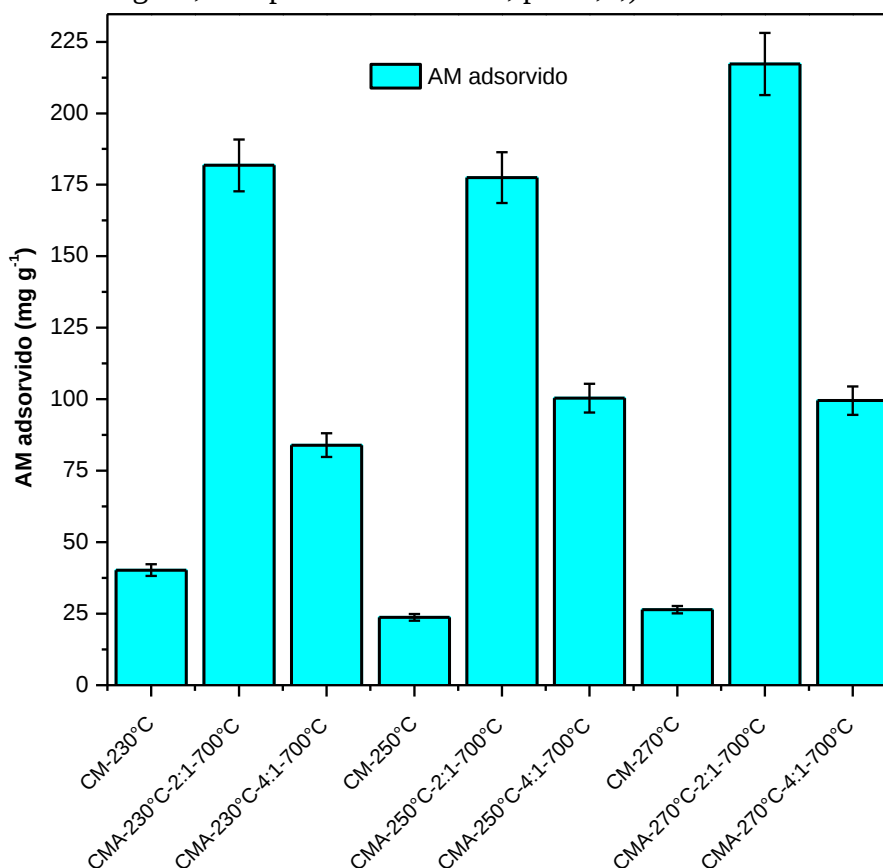
Tabela 13. Parâmetros obtidos no experimento da isoterma de adsorção do Azul de metileno usando CHA-700°C-4:1, após aplicação dos modelos matemáticos não-lineares de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips.

Modelos de isoterma	CHA-700°C-4:1
Langmuir	
Q_0 (mg g ⁻¹)	195,06
K_L (L g ⁻¹)	7,82
R^2	0,84
χ^2 reduzido	1177,11
Freundlich	
K_F (L mg ⁻¹)	114,18
n_F	10,82
R^2	0,92
χ^2 reduzido	633,48
Temkin	
K_T (L mg ⁻¹)	$1,71 \times 10^4$
B_T (J mol ⁻¹)	12,59
R^2	0,90
χ^2 reduzido	748,39
Sips	
q_m (mg g ⁻¹)	114,27
K_S (L ^{ns} mg ^{-ns})	$7,44 \times 10^{44}$
n	0,91
R^2	0,89
χ^2 reduzido	844,64

5.2.2 Aplicação dos carvões magnéticos (ativados) com KOH como adsorventes de Azul de metileno

Comparando-se as adsorções de AM pelos carvões magnéticos em 24h, CM-230°C consegue adsorver uma quantidade maior do corante (q : 40,2 mg g⁻¹) do que CM-250°C e CM-270°C (q : 23,7 e 26,4 mg g⁻¹, respectivamente), tal como mostrado na Figura 44. Apesar desses resultados, ao se observar os valores de área específica e volume de poros apresentados por CM-230°C (19,9 m²g⁻¹ e 0,07 cm³g⁻¹), verifica-se que são similares aos valores obtidos para CM-250°C (21,1 m²g⁻¹ e 0,06 cm³g⁻¹) e CM-270°C (14,0 m²g⁻¹ e 0,05 cm³g⁻¹). A ativação dos carvões magnéticos com KOH a 700 °C na proporção 2:1 de KOH:CM resultou na produção de materiais capazes de adsorver maiores quantidades de AM (q : 177,5-217,3 mg g⁻¹), resultante do aumento nas áreas específicas (S_{BET}) e nos volumes de poros (V_p) desses materiais, tal como indicado na Tabela 9.

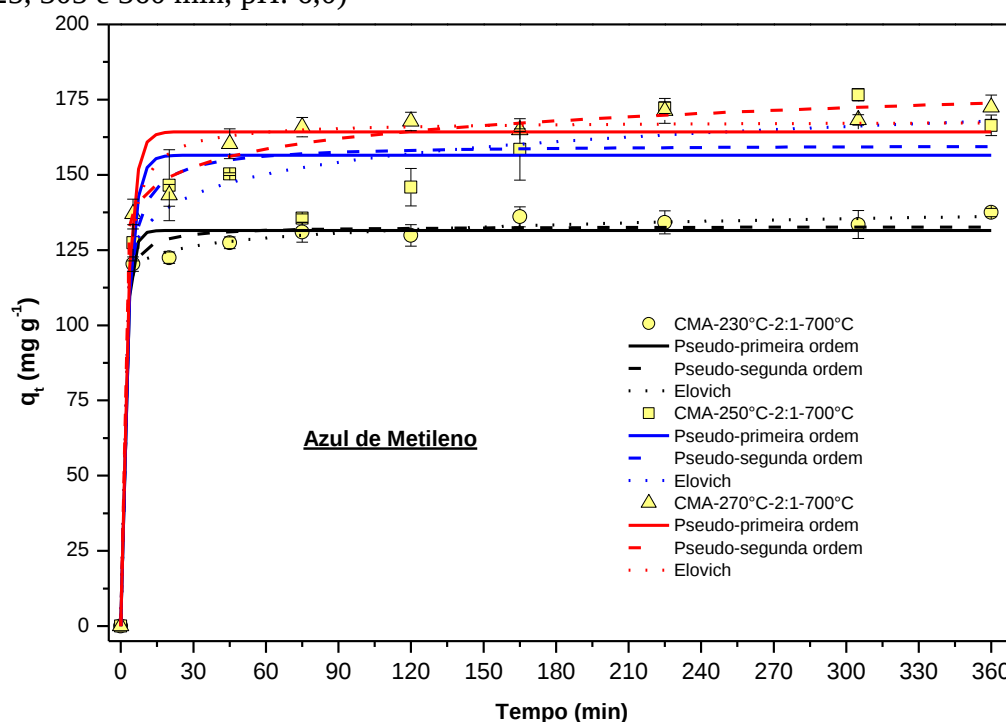
Figura 44. Comparação entre a adsorção de azul de metileno (AM) pelos carvões magnéticos (CM-230°C, CM-250°C e CM-270°C) e carvões magnéticos ativados com KOH (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C, CMA-250°C-4:1-700°C, CMA-270°C-2:1-700°C e CMA-270°C-4:1-700°C). (Condições experimentais- [AM]: 300,0 mg L⁻¹; dose de adsorvente: 1 g L⁻¹; Tempo de contato: 24h; pH: 6,0;).



Os carvões magnéticos ativados a 700°C com uma proporção maior de KOH:CM (4:1), adsorvem menores quantidades de AM (84,0-100,4 mg g⁻¹), em relação aos carvões magnéticos ativados na proporção de 2:1, o que pode estar relacionado com a diminuição de área superficial provocada com o uso de mais KOH na ativação (Tabela 9). Tal efeito pode estar associado à destruição dos próprios poros formados durante o tratamento, causado pela degradação mais intensa da matriz carbonácea na presença de uma quantidade excessiva de KOH (LI; LI; LIU, 2011). Os resultados do experimento de comparação entre os carvões magnéticos nos permitem inferir que a ativação com KOH a 700°C é uma técnica eficiente para a obtenção de carvões magnéticos com a capacidade adsorvente melhorada, especialmente usando uma baixa quantidade de KOH.

Na Figura 45, é exibido o perfil cinético da adsorção de AM por CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C. De acordo com os dados apresentados, ocorreu uma adsorção rápida do corante, na qual cerca de 87%, 72% e 78% da quantidade de AM que foi adsorvida por cada material, respectivamente para CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C, se deu em 5 minutos. Na Tabela 14 e Figura 45, podem ser observados os resultados dos ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Figura 45. Perfil cinético de adsorção do azul de metileno por CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C como adsorventes. (Condições experimentais-[AM]: 300,0 mg L⁻¹; Dose de adsorvente: 1,0 g L⁻¹; Tempos de contato: 5, 10, 20, 45, 75, 120, 165, 225, 305 e 360 min; pH: 6,0)



De acordo com os valores do coeficiente de determinação (R^2), percebe-se que a cinética de adsorção se ajusta melhor aos modelos cinéticos na seguinte sequência: Elovich ($R^2 = 0,998$; $0,968$ e $0,994$), pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,992$; $0,943$ e $0,987$) e pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,988$; $0,931$ e $0,973$). Assim, o modelo cinético de Elovich é o mais adequado para descrever a cinética de adsorção de AM para os carvões magnéticos ativados com KOH. O modelo de Elovich é adequado para descrever a cinética de adsorção em materiais com superfícies heterogêneas, em que existem diferentes tipos de sítios de adsorção. A constante α está diretamente relacionada com a disponibilidade de sítios ativos no início da adsorção, enquanto a constante β pode indicar a afinidade de adsorção entre os sítios ativos na superfície do material e o soluto.

Tabela 14. Parâmetros do experimento da cinética de adsorção do Azul de metileno usando CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C, obtidos dos modelos matemáticos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

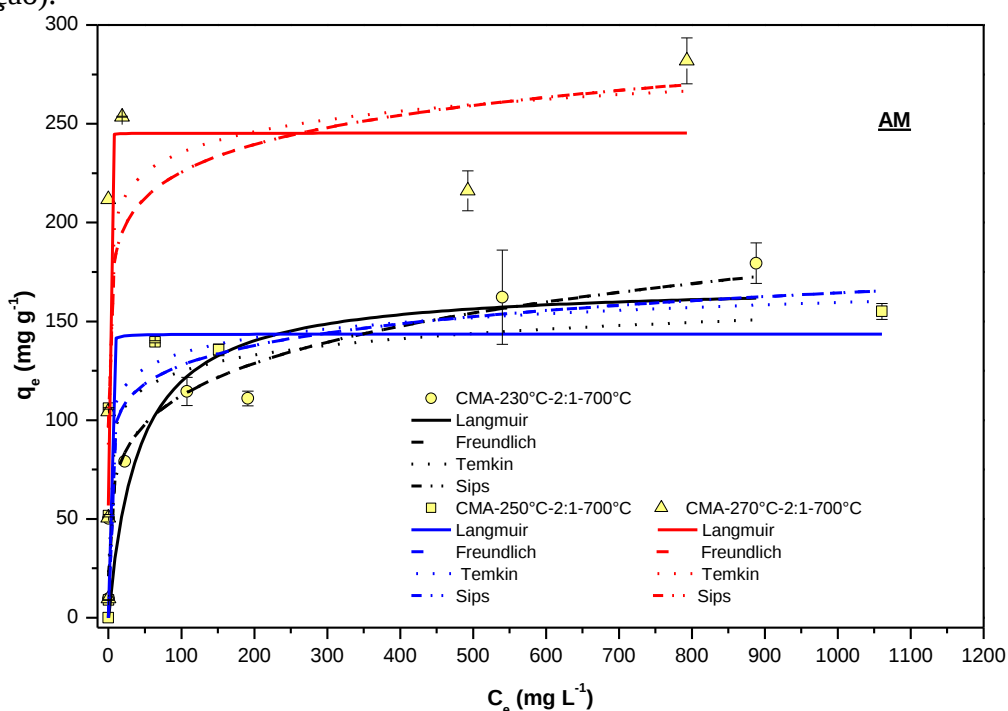
Modelos cinéticos	Materiais		
	CMA-230°C- 2:1-700°C	CMA-250°C- 2:1-700°C	CMA-270°C- 2:1-700°C
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	136,05	158,43	164,84
Pseudo-primeira ordem			
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	131,48	156,55	164,30
k_1 (min ⁻¹)	0,494	0,334	0,356
R^2	0,988	0,931	0,973
χ^2 reduzido	21,17	179,84	75,09
Pseudo-segunda ordem			
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	132,90	160,06	167,87
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$1,20 \times 10^{-2}$	$4,24 \times 10^{-3}$	$4,39 \times 10^{-3}$
R^2	0,992	0,943	0,987
χ^2 reduzido	13,26	146,79	35,25
Elovich			
α (g mg ⁻¹ min ⁻²)	$6,36 \times 10^{12}$	$6,78 \times 10^5$	$1,68 \times 10^7$
β (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$2,49 \times 10^{-1}$	$1,01 \times 10^{-1}$	$1,17 \times 10^{-1}$
R^2	0,998	0,968	0,994
χ^2 reduzido	0,004	4,84	15,10

De acordo com os dados apresentados na Tabela 14, CMA-230°C-2:1-700°C exibe os maiores valores de α ($6,36 \times 10^{12}$) e β ($2,49 \times 10^{-1}$), indicando que esse material possui a maior quantidade de sítios disponíveis para a adsorção de AM na etapa inicial, além disso, possui a maior afinidade entre os sítios ativos e as moléculas de AM da solução. Dentre os possíveis mecanismos que podem explicar a adsorção de AM, são relatados a interação eletrostática, troca iônica, complexação de superfície e adsorção física (CHO et al., 2016). Vale ressaltar que a

forma catiônica do azul de metileno pode interagir facilmente com os grupos funcionais ácidos, assim como seu sistema de anéis aromáticos deficiente em elétrons π pode estabelecer interações π - π com regiões da superfície do material ricas em elétrons π (AHMAD et al., 2014).

Os perfis das isoterma de adsorção de AM também foram estudados para os carvões magnéticos ativados com KOH (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C), tal como pode ser observado na Figura 46. Inicialmente, o q_e dos materiais aumenta rapidamente, alcançando em $C_0 = 200,0 \text{ mg L}^{-1}$ os valores de $114,6 \text{ mg g}^{-1}$ (CMA-230°C-2:1-700°C), $139,6 \text{ mg g}^{-1}$ (CMA-250°C-2:1-700°C) e $211,7 \text{ mg g}^{-1}$ (CMA-270°C-2:1-700°C). Para valores acima de $200,0 \text{ mg L}^{-1}$, o perfil de isoterma começa a assumir uma tendência de estabilização, indicando que o processo adsorptivo está alcançando o estágio de saturação dos sítios, obtendo-se valores de adsorção de $179,5 \text{ mg g}^{-1}$ (CMA-230°C-2:1-700°C), $155,0 \text{ mg g}^{-1}$ (CMA-250°C-2:1-700°C) e $281,8 \text{ mg g}^{-1}$ (CMA-270°C-2:1-700°C).

Figura 46. Isotherma de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno por CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C. (Condições experimentais - [AM]: 10,0-1200,0 mg L^{-1} ; Dose do adsorvente: 1 g L^{-1} ; Tempo de contato: 165 min; pH natural da solução).



Os dados obtidos no experimento de isoterma foram então avaliados pelos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips (Tabela 15 e Figura 46). Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para o modelo de Langmuir (0,45-0,77), Freundlich (0,48-0,92), Temkin (0,51-0,81) e Sips (0,35-0,90) não estão próximos de 1, indicando que os modelos

utilizados para descrever as isotermas desses materiais, na adsorção de AM, não são adequados para avaliar esses materiais.

Tabela 15. Parâmetros obtidos no experimento da isoterma de adsorção do Azul de metileno usando CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C, após aplicação dos modelos matemáticos não-lineares de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips.

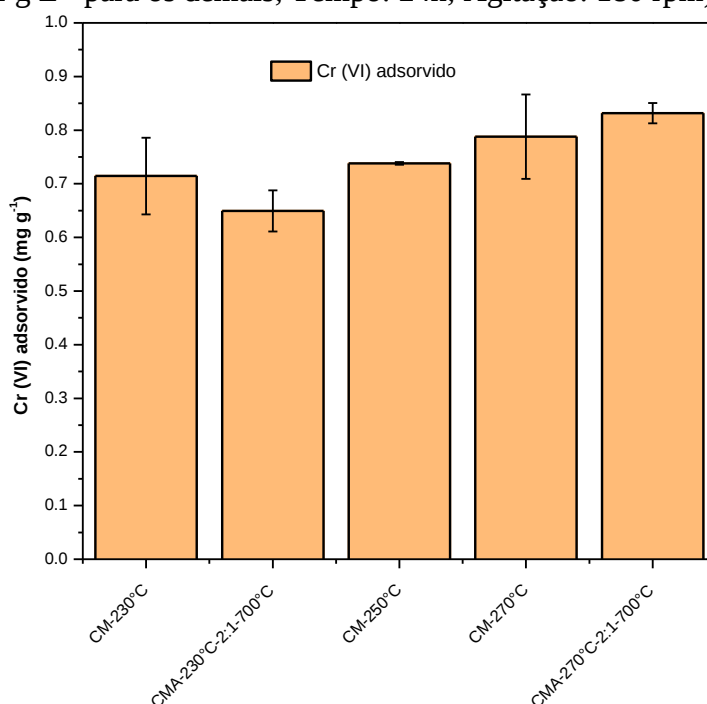
Modelos de isoterma	Materiais		
	CMA-230°C-2:1-700°C	CMA-250°C-2:1-700°C	CMA-270°C-2:1-700°C
Langmuir			
Q_0 (mg g ⁻¹)	169,32	143,58	245,26
K_L (L mg ⁻¹)	0,024	6,78	56,88
R^2	0,77	0,76	0,45
χ^2 reduzido	839,57	982,38	6092,36
Freundlich			
K_F (L mg ⁻¹)	45,34	77,18	151,57
n_F	5,08	9,13	11,58
R^2	0,92	0,75	0,48
χ^2 reduzido	272,93	1039,68	5790,97
Temkin			
K_T (L mg ⁻¹)	3,44x10 ²	1,72x10 ³	6,43x10 ⁴
B_T (J mol ⁻¹)	11,93	11,11	15,03
R^2	0,81	0,77	0,51
χ^2 reduzido	679,36	972,36	5517,83
Sips			
q_m (mg g ⁻¹)	45,61	77,22	151,53
K_S (L mg ⁻¹)	1,02x10 ⁴⁶	2,21x10 ⁴⁵	1,82x10 ⁴⁶
n	0,80	0,89	0,91
R^2	0,90	0,69	0,35
χ^2 reduzido	341,21	1299,60	7238,72

Apesar disso, ao se observar os valores de Q_0 obtidos pelo modelo de Langmuir (169,32 mg g⁻¹, 143,58 mg g⁻¹ e 245,26 mg g⁻¹), respectivamente para CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C, verifica-se que o carvão magnético ativado com a melhor capacidade de adsorção é CMA-270°C-2:1-700°C, tal como apontado pelos dados experimentais na isoterma de adsorção (Fig. 46). Tal resultado é reforçado pelos maiores valores de K_F (151,57) e n_F (11,58), ou também pelo menor valor de $1/n_F$ (0,09), obtidos pelo modelo de Freundlich para CMA-270°C-2:1-700°C, em relação aos demais carvões magnéticos ativados avaliados, indicando maior capacidade de adsorção e um processo de adsorção mais favorável para o material em questão.

5.2.3 Aplicação dos carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH como adsorventes de cromo (VI)

Os diferentes carvões magnéticos (CM-230°C, CM-250°C e CM-270°C) e carvões magnéticos ativados com KOH (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C) foram avaliados, em um experimento de adsorção em batelada, para avaliar remoção de Cr (VI) de uma solução aquosa (Figura 47). Antes da ativação termoquímica com KOH, os carvões magnéticos removeram quantidades de Cr (VI) na faixa de valores entre 0,71-0,79 mg g⁻¹ de Cr (VI) após 24h de contato com uma solução contendo 2,5 mg L⁻¹ de Cr (VI), para CM-230°C e CM-270°C, enquanto a concentração de 1,0 mg L⁻¹ foi utilizada para avaliar CM-250°C.

Figura 47. Quantidade de cromo hexavalente removida pelos carvões magnéticos. (Condições experimentais- [Cr (VI)]: 1,0 mg L⁻¹ para CM-250°C e [Cr (VI)]: 2,5 mg L⁻¹ para CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C, CM-270°C e CMA-270°C-2:1-700°C; Dose de material: 0,5 g L⁻¹ para CM-250°C e 1 g L⁻¹ para os demais; Tempo: 24h; Agitação: 180 rpm).



Após a ativação termoquímica de CM-230°C e CM-270°C com KOH (proporção 2:1) a 700°C, não se observou uma variação significativa na remoção do Cr (VI). Nesse caso, o aumento de área específica e do volume de poros causado pela ativação desses materiais com KOH não implicou em melhoria de performance para eles na aplicação como adsorventes de Cr (VI), o que indica que outras propriedades do material possam ser mais importantes para

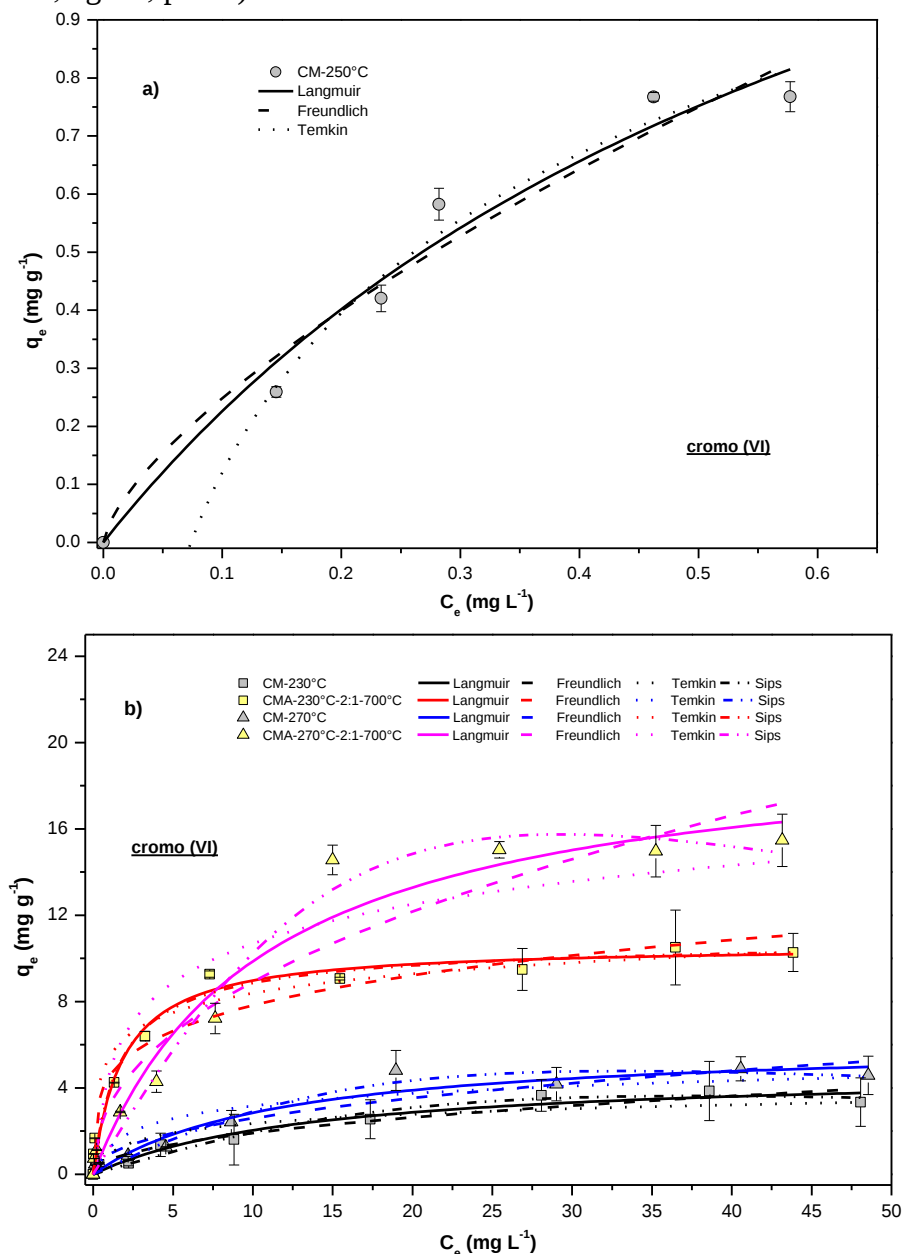
explicar essa relação entre as propriedades do material e seus efeitos na aplicação como adsorvente desse contaminante.

Em alguns estudos envolvendo materiais carbonáceos magnéticos, foi observada haver uma relação entre o ferro presente no material (Fe^0 ou Fe^{2+}) e a remoção de Cr (VI). No estudo desenvolvido por Soares Júnior (2017), nanocompósitos magnéticos foram produzidos por CHT utilizando-se a glicose como fonte precursora de carbono, os quais foram aplicados na remoção de Cr (VI) a pH próximo de 5. Segundo o estudo, pode-se observar uma tendência de aumento na quantidade de cromo adsorvido pelo nanocompósito em função da quantidade de Fe_3O_4 presente no material, resultando em uma capacidade máxima de adsorção de $0,83 \text{ mg g}^{-1}$ para o nanocompósito contendo 11% de Fe_3O_4 , enquanto os valores de 1,08 e $1,51 \text{ mg g}^{-1}$ foram obtidos para aqueles nanocompósitos contendo 23% e 46 % de Fe_3O_4 . De acordo com a literatura, se supõe que $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ estejam envolvidos no mecanismo de remoção do contaminante, por meio da redução de Cr (VI) a Cr (III) em condições ácidas (CAO et al., 2016; HUANG, J. et al., 2019). Por outro lado, o carvão hidrotérmico também contém grupos funcionais ($\text{C}=\text{O}$, OH) que podem atuar como agente redutor de Cr (VI) em um processo redox, contribuindo assim para a sua remoção (YAN et al., 2018). Além disso, segundo alguns estudos, os grupos funcionais polares presentes no carvão hidrotérmico podem atuar na complexação do Cr (III) produzida na redução, contribuindo indiretamente para a remoção de cromo (VI) da solução (KHOSHBOUY; TAKAHASHI; YOSHIKAWA, 2019; QIAN et al., 2018).

Para avaliar a capacidade máxima de adsorção desses materiais, experimentos de isoterma de equilíbrio foram realizados (Fig. 48a,b). O carvão magnético CM-250°C foi aplicado na dose de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ em soluções contendo Cr (VI) na faixa de C_0 entre $0,3\text{-}1,1 \text{ mg L}^{-1}$ pelo período de 10h (Fig. 48a). Verifica-se que a quantidade de Cr (VI) adsorvida (q_e) aumenta até atingir $0,77 \text{ mg g}^{-1}$ em $C_0 = 0,9 \text{ mg L}^{-1}$. A partir dessa concentração, os valores de q_e não sofrem mais alteração, indicando que a saturação dos sítios em superfície foi alcançada. Uma tendência similar foi verificada na aplicação de um compósito magnético obtido da CHT da glicose a 230°C e ativação térmica a 500°C (LARANJA et al., 2022).

Em outro experimento, foi empregada uma dose de material mais elevada ($1,0 \text{ g L}^{-1}$), utilizando soluções de Cr (VI) com concentrações mais elevadas ($0,25 - 50,0 \text{ mg L}^{-1}$) e um período de contato prolongado (24 h). Foram avaliados os demais carvões magnéticos (CM-230°C, CM-270°C) em conjunto com os carvões magnéticos obtidos após ativação termoquímica com KOH (CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C), visando determinar a capacidade máxima de adsorção desses materiais, conforme ilustrado na Figura 48b.

Figura 48. Isoterma de equilíbrio da adsorção de Cr (VI) por a) CM-250°C (Condições experimentais - [Cr (VI)]: 0,3-1,1 mg L⁻¹; Dose de adsorvente: 0,5 g L⁻¹; Tempo de contato: 10 h; pH: 5) e por b) CM-230°C, CMA-230°C-2:1-700°C, CM-270°C e CMA-270°C-2:1-700°C. (Condições experimentais- [Cr (VI)]: 0,25-50,0 mg L⁻¹; Tempo de contato: 24 h; Dose de adsorvente: 0,5 g L⁻¹; pH- 5)



Na Figura 48a,b podem ser visualizadas as curvas dos modelos de isoterma (Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips) aplicados aos dados experimentais de remoção do Cr (VI), enquanto na Tabela 16 são mostrados os parâmetros obtidos para cada modelo de isoterma e os valores de R^2 obtidos após aplicação desses modelos.

De acordo com a Tabela 16, os modelos das isotermas de Langmuir e Sips foram aqueles que se ajustaram melhor aos dados experimentais de remoção do Cr (VI) para os materiais CM-

230°C, CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C, com valores de R^2 entre 0,95-0,97. No caso do modelo de Langmuir, foram encontradas capacidades maiores de adsorção de Cr (VI) para os carvões magnéticos obtidos após a ativação com KOH (10,62-20,32 mg g⁻¹) do que aqueles sem ativação (4,84-6,16 mg g⁻¹). No caso de CM-250°C e CM-270°C, o modelo de Sips foi o que mostrou os maiores valores de R^2 (0,99 e 0,98 respectivamente).

Tabela 16. Parâmetros obtidos no experimento da isoterma de adsorção de Cr (VI) usando CM-230°C, CM-250°C, CM-270°C, CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-270°C-2:1-700°C a partir dos modelos matemáticos não-lineares de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips.

Modelos de Isoterma	Materiais				
	CM-230°C	CMA-230°C-2:1-700°C	CM-250°C	CM-270°C	CMA-270°C-2:1-700°C
Langmuir					
Q ₀ (mg g ⁻¹)	4,84	10,62	1,79	6,16	20,32
K _L (L g ⁻¹)	0,07	0,55	1,44	0,08	0,09
R ²	0,95	0,97	0,97	0,95	0,96
χ ² reduzido	0,10	0,43	0,01	0,22	1,59
Freundlich					
K _F (L mg ⁻¹)	0,66	4,54	1,21	0,93	3,16
n _F	2,17	4,23	1,46	2,25	2,22
R ²	0,94	0,95	0,95	0,91	0,93
χ ² reduzido	0,13	0,86	0,01	0,35	3,15
Temkin					
K _T (L mg ⁻¹)	4,36	67,12	13,57	4,27	6,00
B _T (J mol ⁻¹)	0,62	1,29	0,40	0,84	2,61
R ²	0,84	0,96	0,98	0,83	0,84
χ ² reduzido	0,35	0,76	0,01	0,67	6,94
Sips					
q _m (mg g ⁻¹)	118,32	9,66	0,29	418,85	107,63
K _S (L ^{n_s} mg ^{-n_s})	1,82x10 ⁻³	6,74x10 ⁻¹	6,63	2,89x10 ⁻³	3,16x10 ⁻³
n	1,80	0,97	4,85	1,80	1,73
R ²	0,95	0,97	0,99	0,98	0,96
χ ² reduzido	0,10	0,49	0,001	0,87	0,16

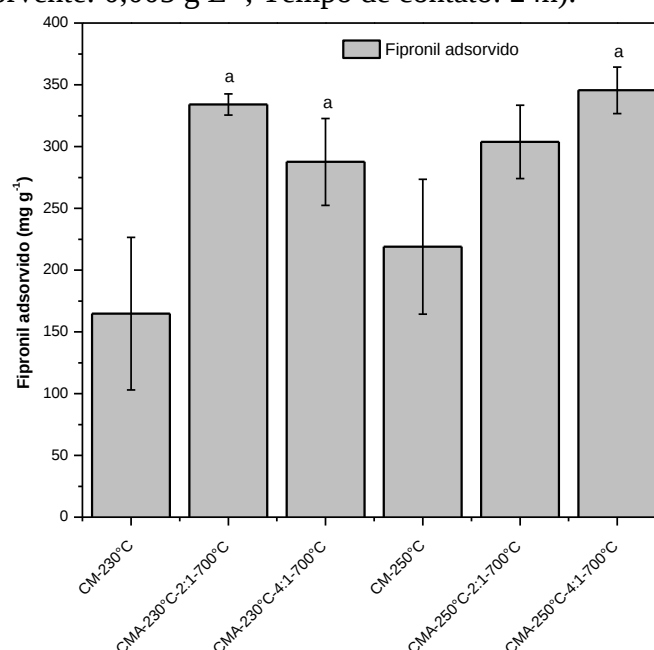
O modelo de Sips incorpora as características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, sendo, portanto, considerado um modelo híbrido (SIPS, 1948). O parâmetro n_s fornece uma medida da heterogeneidade do processo de adsorção, tornando-se mais parecido ao modelo de Langmuir conforme n_s aproxima-se de 1. Os valores de n_s variaram entre 0,97 (CMA-230°C-2:1-700°C) e 4,85 (CM-250°C) e desse modo, mostram que a adsorção de Cr (VI) ocorre geralmente por um processo heterogêneo.

Em outros trabalhos na literatura envolvendo a aplicação de carvões magnéticos para adsorção de Cr (VI), o modelo de Freundlich se mostrou mais adequado, devido à característica heterogênea das superfícies desses materiais (DEMARCHI et al., 2019; HUANG et al., 2018). No caso dos carvões magnéticos que foram aplicados nesse estudo de isoterma, todos os materiais apresentaram valores de $1/n_F$ abaixo de 1 (0,24-0,68), indicando assim que a interação com os íons Cr (VI) ocorre de maneira favorável, sendo que a remoção desses íons pode estar relacionada a um mecanismo de adsorção-redução, cuja ocorrência tem sido relatada em diversos outros materiais carbonáceos com propriedades magnéticas (CAO et al., 2016; SHI et al., 2018; ZHOU et al., 2016).

5.2.4 Aplicação dos carvões magnéticos e carvões magnéticos ativados com KOH como adsorventes de Fipronil

Na Figura 49, pode ser observada a quantidade de Fipronil que foi adsorvida pelos carvões magnéticos (CM-230°C e CM-250°C) e carvões magnéticos ativados após tratamento termoquímico com KOH a 700°C (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C).

Figura 49. Quantidade de fipronil adsorvida (mg g^{-1}) pelos carvões magnéticos (CM-230°C e CM-250°C) e carvões magnéticos ativados (CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C). (Condições experimentais - [Fipronil]: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$; Dose de adsorvente: $0,005 \text{ g L}^{-1}$; Tempo de contato: 24h).



^aDiferença estatística, em relação a CM-230°C ou CM-250°C, ao nível de confiança de 95% por meio da análise ANOVA.

Os dados obtidos indicaram que a temperatura na qual o carvão magnético é produzido durante a CHT tem um efeito estatisticamente pouco significativo sobre a adsorção de Fipronil ($p = 0,3186$), sendo obtidos valores de $164,7 \pm 61,8$ e $218,9 \pm 54,5 \text{ mg g}^{-1}$ para CM-230°C e CM-250°C respectivamente.

Com relação ao efeito da ativação do carvão magnético CM-230°C com KOH na temperatura de 700°C, verificaram-se aumentos nas quantidades adsorvidas, resultando nos valores de $334,1 \pm 8,5 \text{ mg g}^{-1}$ para CMA-230°C-2:1-700°C e $287,5 \pm 35,2 \text{ mg g}^{-1}$ para CMA-230°C-4:1-700°C, os quais possuem diferenças estatísticas em relação à amostra CM-230°C ($p = 0,0106$ e $0,0406$ para CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-230°C-4:1-700°C respectivamente). Da mesma forma, após ativação termoquímica do carvão magnético CM-250°C com KOH, foram obtidas maiores quantidades adsorvidas de Fipronil, de $303,7 \pm 29,7 \text{ mg g}^{-1}$ para CMA-250°C-2:1-700°C e $345,6 \pm 18,8 \text{ mg g}^{-1}$ para CMA-250°C-4:1-700°C. Nesse caso, somente a amostra ativada com maior quantidade de KOH (CMA-250°C-4:1-700°C) apresentou valor de adsorção com diferença estatística de CM-250°C ($p = 0,0200$ para CMA-250°C-4:1-700°C e $0,0768$ para CMA-250°C-2:1-700°C). Por último, entre duas diferentes condições de ativação de um mesmo carvão magnético, tanto para CM-230°C ($p = 0,0897$), quanto para CM-250°C ($p = 0,1073$) não foram constatadas diferenças estatísticas.

Na figura 50 podem ser vistos os perfis cinéticos dos carvões magnéticos ativados que apresentaram uma melhor performance na adsorção de uma solução contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fipronil (CMA-230°C-2:1 e CMA-250°C-4:1), utilizando-se uma dose de $0,005 \text{ g L}^{-1}$ desses materiais. Como pode ser observado, CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C adsorveram em 30 minutos cerca de $199,7 \text{ mg g}^{-1}$ e $116,9 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente, valores esses que correspondem a 88% e 84% da quantidade total de Fipronil que foi adsorvida ao final do experimento. Após os primeiros 30 minutos, o processo de adsorção desacelera e atinge uma condição de equilíbrio dinâmico em cerca de 120 minutos, obtendo-se valores de $212,9 \text{ mg g}^{-1}$ para CMA-230°C-2:1-700°C e de $117,0 \text{ mg g}^{-1}$ para CMA-250°C-4:1-700°C. Transcorrido o período de 24 horas do experimento, os valores de q_t obtidos para CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C foram respectivamente de $226,3 \text{ mg g}^{-1}$ e $139,4 \text{ mg g}^{-1}$.

Ajustando-se os dados de cinética aos modelos adotados (Tabela 17 e Figura 50), verifica-se que o modelo de pseudo-segunda ordem fornece valores maiores de R^2 para CMA-230°C-2:1-700°C (0,979), enquanto o modelo de Elovich exibe os maiores valores de R^2 para CMA-250°C-4:1-700°C (0,779).

Figura 50. Perfil cinético de adsorção do Fipronil por CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C. (Condições experimentais - [Fipronil]: 2,0 mg L⁻¹; Dose de adsorvente: 0,005 g L⁻¹; Tempos de contato: 0,08, 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 e 24h)

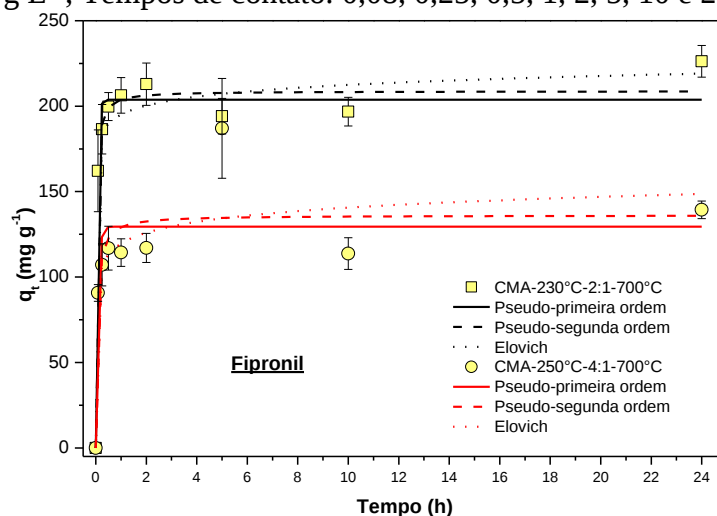


Tabela 17. Parâmetros cinéticos obtidos no experimento de adsorção de Fipronil usando CMA-230°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C, a partir dos modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Modelos cinéticos	Materiais	
	CMA-230°C-2:1-700°C	CMA-250°C-4:1-700°C
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	212,87 (12,34)	116,99 (8,50)
Pseudo-primeira ordem		
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	203,77	129,47
k_1 (min ⁻¹)	0,308	0,210
R^2	0,970	0,734
Reduced χ^2	141,65	644,55
Pseudo-segunda ordem		
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	208,78	136,12
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$3,24 \times 10^{-3}$	$2,28 \times 10^{-3}$
R^2	0,979	0,776
Reduced χ^2	99,53	543,23
Elovich		
α (g mg ⁻¹ min ⁻²)	$2,08 \times 10^{10}$	$7,49 \times 10^4$
β (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,1324	0,1096
R^2	0,968	0,779
Reduced χ^2	150,84	534,80

Desse modo, a cinética de adsorção do Fipronil por CMA-230°C-2:1-700°C pode ser descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com o valor de q_e teórico (208,78 mg g⁻¹) bem próximo daquele determinado experimentalmente (212,87 mg g⁻¹). Já para CMA-250°C-4:1-700°C, os modelos empregados não obtiveram um R^2 elevado, não sendo, portanto, adequados para descrever a cinética de adsorção que ocorre nesse material.

5.2.5 Avaliação dos materiais carbonáceos (magnéticos) obtidos a partir da CHT e tratamento termoquímico com KOH como adsorventes ambientais

A Tabela 18 traz os valores das capacidades de adsorção para os materiais carbonáceos que melhor se destacaram como adsorventes do azul de metileno (AM), cromo (VI) e Fipronil neste trabalho, assim como de outros materiais carbonáceos utilizados como adsorventes na literatura para esses contaminantes.

Um carvão hidrotérmico ativado foi desenvolvido utilizando-se o lodo de esgoto como fonte de carbono na CHT e realizando-se a ativação a 700°C, empregando-se KOH como agente de ativação, tendo esse material apresentado a capacidade de adsorção de 588,2 mg g⁻¹ para o azul de metileno (KHOSHBOUY et al., 2019). Em outro estudo, um carvão magnético foi produzido por meio de CHT da glicose, seguido de tratamento termoquímico com KOH (na proporção de 4:1), conduzido na temperatura de 700°C por 1 hora em ambiente de N₂. Após aplicação desse compósito magnético para a remoção de AM da água, o material apresentou a capacidade máxima de adsorção de 457,0 mg g⁻¹ (VIEIRA et al, 2020).

Os materiais CHA-700°C-4:1 e CMA-270°C-2:1-700°C (amostra magnética) exibiram as maiores capacidades de adsorção do azul de metileno (416,8 e 217,3 mg g⁻¹ respectivamente), dentre os materiais desenvolvidos nesta Tese. Após transcorrido o período de 24h, esses materiais adsorveram quantidades de AM na mesma faixa em que o CH ativado de lodo e o carvão magnético de glicose ativado com KOH, mesmo apresentando menos da metade das áreas específicas desses materiais.

Em relação à remoção de cromo (VI), um carvão magnético obtido a partir de detritos de cupim foi submetido à ativação com H₂SO₄ e tratamento térmico a 800°C, sendo esse material utilizado para a remoção de cromo (VI) no pH ótimo (3,0), exibindo uma capacidade máxima de adsorção de 66,0 mg g⁻¹ (DEMARCHI et al., 2019). Em outro trabalho, um carvão magnético foi obtido a partir do lodo, por meio de tratamento com ultrassom (800 W), seguido de tratamento térmico a 800°C, sendo aplicado na remoção de cromo (VI), obtendo-se a capacidade máxima de adsorção de 203 mg g⁻¹ (GONG et al., 2018).

O material CMA-270°C-2:1-700°C foi aquele que demonstrou a maior capacidade de adsorção dentre todos os carvões magnéticos ativados desta Tese, alcançando o valor de 20,3 mg g⁻¹. Vale ser ressaltado que os experimentos de remoção de Cr (VI) conduzidos nesta Tese foram realizados em pH próximo de 5, na dose de 0,5 g L⁻¹ de adsorvente e em soluções de cromo (VI) de até 50,0 mg L⁻¹, ao passo que nos demais trabalhos, esses experimentos foram conduzidos em condições mais ácidas (pH entre 2-3), em doses maiores (1,0 g L⁻¹) e em

concentrações de trabalho bem mais elevadas de cromo (VI). O meio mais ácido (pH entre 2 e 3) proporciona condições mais favoráveis para a adsorção dessa espécie química, já que ocorre a protonação de grupos básicos na superfície desses materiais (a exemplo de grupos nitrogenados), o que aumenta a interação eletrostática com as espécies aniônicas de cromo (VI) (HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Tabela 18. Quantidade de azul de metileno (AM), cromo (VI) e Fipronil adsorvidas por diferentes materiais carbonáceos, obtidos em trabalhos publicados na literatura e nesta Tese, e dados de área superficial específica (S_{BET}).

		Contaminantes Ambientais			
		Azul de metileno	Fipronil	Cr (VI)	
Material Adsorvente	S_{BET} (m^2g^{-1})	Q (mg g^{-1}) / Tempo de contato			Referências
Carvão hidrotérmico de lodo, ativado com KOH	1613,9	588,2 / 4h	-	-	KHOSHBOUY et al (2019)
CHA-700°C-2:1	620,0	416,8 / 24h			Este trabalho
MCN-74	766,0	457,0 / 4h			VIEIRA et al. (2020)
CMA-270°C-2:1-700°C	306,8	217,3 / 24h			Este trabalho
M-ZIF-8@ZIF-67	219,0	-	3,9 / 40 min	-	LI et al (2020)
Ce ₂₅ ZSM-5	193,0		598,8 / 120 min		RATHI et al (2019)
CMA-230°C-2:1-700°C	320,0		212,3 / 120 min		Este trabalho
Carvão Magnético de Lodo com tratamento térmico/ultrassom	114,2	-	-	203,0 / 10 min	GONG et al (2018)
Carvão Magnético Ativado por H ₂ SO ₄ /Tratamento térmico a 800°C	699,0			66,0 / 120 min	DEMARCHI et al (2019)
CMA-270°C-2:1-700°C	306,8			20,3 / 24h	Este Trabalho

Na literatura, uma zeólita modificada com óxido de cério (RATHI; BASU; BARMAN, 2019) foi aplicada na dose de $3,5 \text{ g L}^{-1}$ para a remoção de Fipronil, apresentando uma capacidade de adsorção de $598,8 \text{ mg g}^{-1}$. Li e colaboradores desenvolveram um material de estrutura metal-orgânica (M-ZIF-8@ZIF-67), o qual foi aplicado como adsorvente de Fipronil, na dose de $3,75 \text{ g L}^{-1}$, resultando em uma capacidade máxima de adsorção de $3,9 \text{ mg g}^{-1}$ (LI et al., 2020). No que diz respeito à aplicação dos carvões magnéticos ativados como adsorventes de Fipronil, destacou-se CMA-230°C-2:1-700°C, já que o uso de uma dose mais baixa do material ($0,005 \text{ g L}^{-1}$) proporcionou a adsorção de $212,3 \text{ mg g}^{-1}$ de Fipronil em 120 min, a qual encontra-se na mesma ordem de grandeza aos observados para a zeólita modificada com cério obtida por Li, com a vantagem adicional de apresentar resposta magnética, o que pode facilitar sua separação sólido-líquido após uma potencial aplicação.

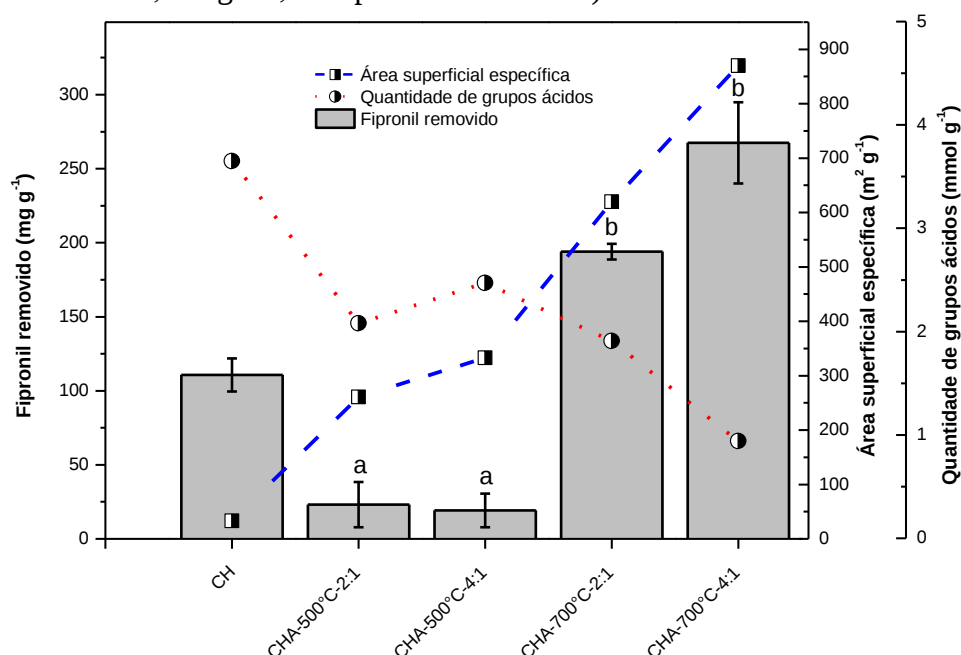
A aplicação desses materiais poderia ser realizada como uma estratégia para o pré-tratamento de resíduos contendo cromo (VI), azul de metileno e principalmente de Fipronil, em vista da possibilidade de conseguir ótimas remoções com o uso de pequenas doses.

5.3 Avaliação da capacidade dos carvões ativados com KOH em remover Fipronil, visando aplicação nos solos.

Na Figura 51, podem ser verificadas as quantidades de Fipronil removidas pelo carvão hidrotérmico e pelos carvões ativados com KOH, após 24 horas de contato em um experimento de adsorção em batelada. Na mesma figura, podem ser visualizados os dados de área específica e da quantidade de grupos funcionais ácidos desses mesmos materiais.

Apesar do carvão hidrotérmico ser um material praticamente não-poroso e possuir uma baixa área superficial (S_{BET} : $33 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ele foi capaz de remover 111 mg g^{-1} de Fipronil da água. De acordo com os resultados obtidos por titulação Boehm, esse material possui uma quantidade aproximada de $3,64 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos funcionais ácidos em sua superfície. Tais grupos, segundo a Teoria de Lewis, são aceptores de elétrons, e, portanto, podem interagir com grupos doadores de elétrons, tais como amina, imina e sulfonila presentes na molécula desse composto. Além disso, domínios aromáticos do carvão hidrotérmico podem interagir com a nuvem de elétrons π dos anéis benzênico e imidazólico, contribuindo para o processo de adsorção do Fipronil.

Figura 51. Quantidade de fipronil removido (mg g^{-1}) pelo carvão hidrotérmico (CH) e pelos carvões hidrotérmicos ativados (CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1). (Condições experimentais - [Fipronil]: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$; Dose de adsorvente: $0,005 \text{ g L}^{-1}$; Tempo de contato: 24h).



^aDiferença estatística negativa em relação ao carvão hidrotérmico; ^bDiferença estatística positiva em relação ao carvão hidrotérmico, ambas ao nível de confiança de 95%, por meio da análise ANOVA.

A ativação do CH com KOH a 500 °C produziu materiais com menor capacidade de remoção do Fipronil (CHA-500°C-2:1: 23 mg g^{-1} e CHA-500°C-4:1: 19 mg g^{-1}), enquanto a ativação do CH a 700 °C resultou em materiais com maior capacidade de remoção do Fipronil (CHA-700°C-2:1: 194 mg g^{-1} e CHA-700°C-4:1: 281 mg g^{-1}), sendo essas diferenças estatisticamente significativas em relação ao CH ($p < 0,01$).

Com o aumento da temperatura de ativação, ocorre uma transformação na estrutura carbonácea do material, com a perda de grupos funcionais polares, mas consequente desenvolvimento na área superficial dos materiais (Figura 51). De acordo com os resultados, é possível inferir que a 500 °C, o impacto da perda de grupos ácidos é mais significativo do que o aumento de área específica para a propriedade de adsorção nesses materiais. Por outro lado, em uma temperatura mais elevada, o ganho de área superficial obtido com o maior desenvolvimento de poros consegue influenciar mais a propriedade de adsorção do que a perda desses grupos, sugerindo que interações não-polares, envolvendo a própria fração aromática desses materiais, possam estar contribuindo para a remoção do Fipronil.

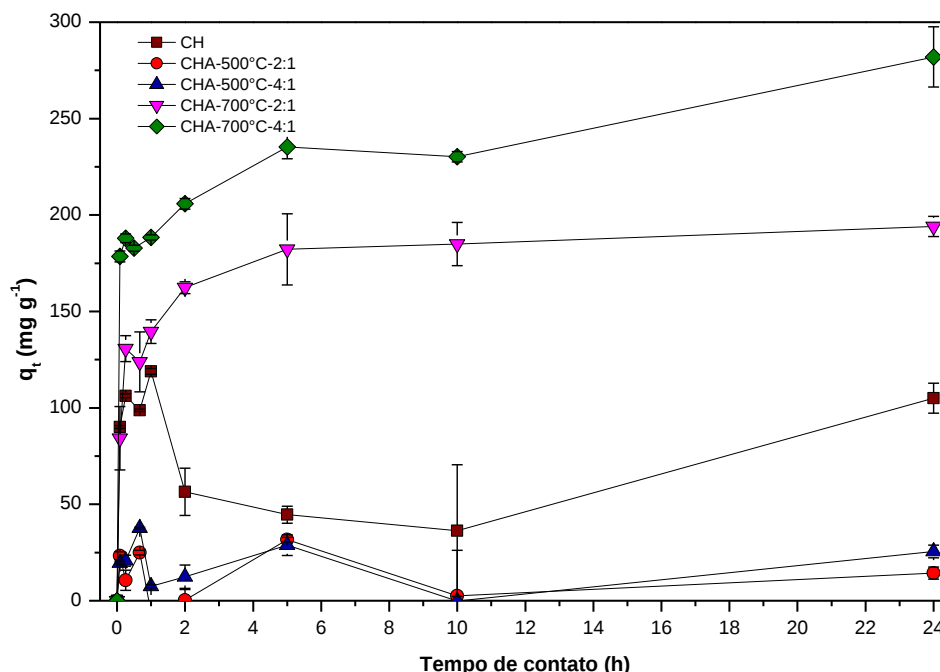
Por outro lado, o aumento na proporção de CH:KOH de 1:2 para 1:4 não produziu um efeito significativo para a remoção de Fipronil pelos carvões ativados a 500 °C, mesmo com o aumento de área específica (de 261 para $333 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) e da quantidade de grupos ácidos (de 2,08

para $2,46 \text{ mmol g}^{-1}$) nesses materiais. No entanto, a 700°C , foi observado um efeito positivo sobre a remoção de Fipronil quando empregada a proporção de 1:4. Nessa temperatura, o uso de uma maior quantidade de KOH causou um aumento bem mais intenso de área específica (de 620 para $870 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), além disso verificou-se uma perda de 50% na quantidade de grupos funcionais ácidos, especialmente dos compostos carboxílicos (de $1,61$ para $0,47 \text{ mmol g}^{-1}$), indicando que a interação do Fipronil com esses grupos não se dá somente via interações polares.

O perfil cinético de adsorção do Fipronil foi obtido, após deixar os carvões em contato com a solução durante o período de 24 h (Figura 52). Nos primeiros 15 minutos, a quantidade de Fipronil adsorvida aumenta rapidamente, obtendo-se valores de 188 , 131 e 106 mg g^{-1} para CHA- 700°C -4:1, CHA- 700°C -2:1 e CH. Já para CHA- 500°C -2:1 e CHA- 500°C -4:1, a quantidade adsorvida nesses primeiros 15 minutos é bem menor, correspondendo aos valores de 11 e 21 mg g^{-1} . Entre 15 e 30 minutos, ocorre uma pequena oscilação negativa nesses valores para CH, CHA- 700°C -2:1 e CHA- 700°C -4:1 e por outro lado, uma oscilação positiva nos valores para CHA- 500°C -2:1 e CHA- 500°C -4:1, os quais alcançam os valores de 25 e 38 mg g^{-1} de Fipronil adsorvido. Acima de 30 minutos, a quantidade de Fipronil adsorvida volta a aumentar, prosseguindo nesse aumento até 5 horas para os carvões ativados a 700°C (CHA- 700°C -2:1 e CHA- 700°C -4:1), quando então atinge um equilíbrio dinâmico aparente. No entanto, para CHA- 700°C -4:1, após um período de estabilidade entre 5 e 10h, ainda foi observado um novo aumento até 24h.

O perfil cinético para CH e para os carvões ativados a 500°C (CHA- 500°C -2:1 e CHA- 500°C -4:1) apresentam um perfil distinto a partir de 30 minutos, no qual para CH se verifica uma tendência de diminuição nesses valores até 10 horas, momento em que essa tendência se reverte, aumentando novamente e ao final das 24 horas, atingindo-se uma adsorção de 105 mg g^{-1} . Já em relação a CHA- 500°C -2:1 e CHA- 500°C -4:1, os valores permanecem em oscilação, sem uma tendência de aumento definida, em valores abaixo de 50 mg g^{-1} . Os dados experimentais obtidos na cinética de adsorção foram avaliados por diferentes modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich), além do modelo mecanístico de difusão intrapartícula (Weber-Morris), para verificar aquele que melhor descrevesse a dinâmica de remoção do Fipronil pelo carvão hidrotérmico e pelos carvões ativados com KOH. Os parâmetros cinéticos obtidos em cada modelo estão na Tabela 19.

Figura 52. Perfil cinético da remoção de fipronil (mg g^{-1}) após contato com o carvão hidrotérmico (CH) e com os carvões hidrotérmicos ativados com KOH (CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1). (Condições experimentais - [Fipronil]: $2,0 \text{ mg L}^{-1}$; Dose de adsorvente: $0,005 \text{ g L}^{-1}$; Tempos de contato: 0,08, 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 e 24h).



O melhor ajuste aos dados de cinética de adsorção do Fipronil foi considerado para o modelo com os maiores valores de R^2 , menores valores de χ^2 e acurácia em prever q_e , tal como feito por outros trabalhos (CÁCERES et al., 2010). Analisando-se os dados da Tabela 19, foram verificados que os dados cinéticos de adsorção do Fipronil pelo carvão hidrotérmico (CH) e pelos carvões ativados a 500°C (CHA-500°C-2:1 e CHA-500°C-4:1) não obtiveram um ajuste adequado com os modelos empregados, com baixos valores de R^2 ($< 0,386$) e $\chi^2 > 147,97$, o que pode ser visto na Figura 53. O parâmetro χ^2 fornece uma medida da qualidade do ajuste dos dados a uma curva, e valores distantes de 1 indicam que o modelo de ajuste empregado não é adequado para avaliar esses dados. Esse resultado está relacionado aos perfis de adsorção irregulares mostrados por esses materiais (Fig. 52), indicando que a interação quando ocorre se dá em regiões mais favoráveis no material.

Os perfis cinéticos dos carvões ativados a 700°C ajustam-se aos modelos de adsorção empregados, na sequência Elovich > pseudo-segunda ordem > pseudo-primeira ordem para ambos os carvões ativados (CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1), tal como observado na Tabela 19 e Figura 53. O modelo de Elovich exibiu os maiores valores de R^2 (0,974 e 0,964) e os menores valores de χ^2 (95,79 e 218,18), sendo então considerado o mais adequado para descrever a cinética de remoção do Fipronil por esses materiais. De acordo com esse modelo,

o sorbato é removido inicialmente de forma rápida por sítios de adsorção que se encontram disponíveis no material, e em seguida de forma lenta, se difunde pelos microporos do material.

Tabela 19. Parâmetros cinéticos obtidos no experimento de adsorção de Fipronil usando CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1, a partir dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e de difusão intrapartícula.

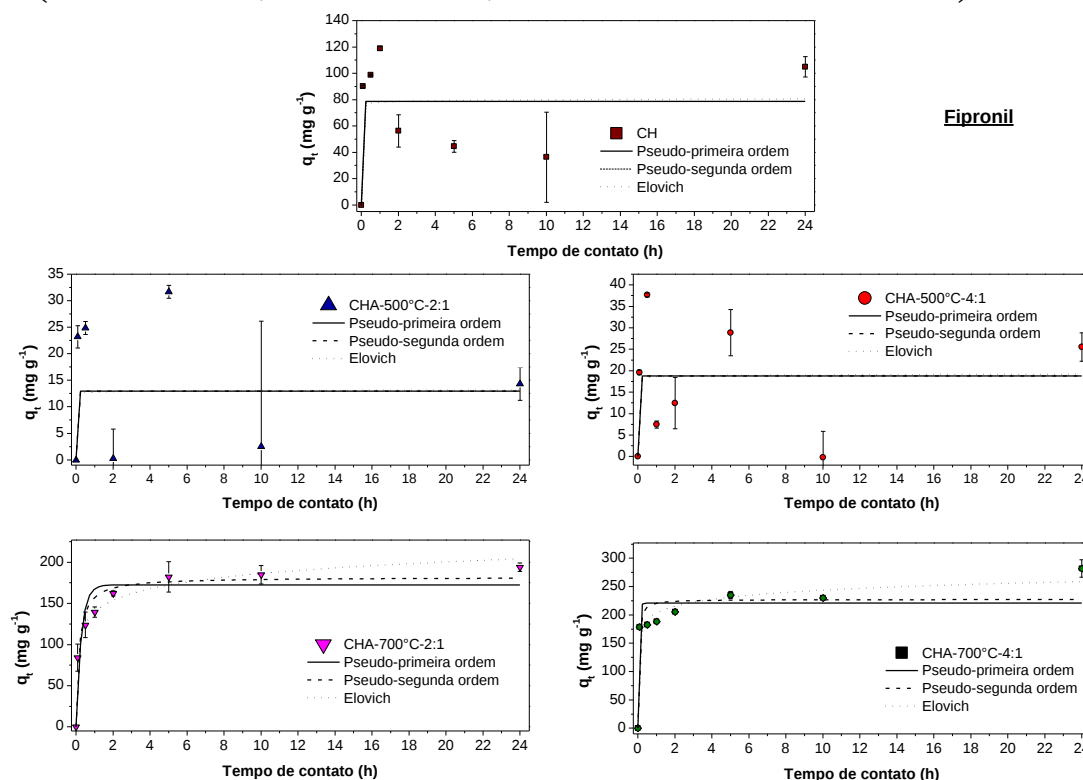
Modelos cinéticos	Materiais				
	CH	CHA-500°C-2:1	CHA-500°C-4:1	CHA-700°C-2:1	CHA-700°C-4:1
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	194,00	235,30
Pseudo-primeira ordem					
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	82,07	12,68	19,04	168,00	220,75
k_1 (min ⁻¹)	13,77	8,19	6,21x10 ⁴	9,30x10 ⁻²	3,31x10 ⁻¹
R ²	0,386	-0,025	0,128	0,860	0,838
Reduced χ^2	994,23	177,57	147,97	598,57	1126,98
Pseudo-segunda ordem					
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	82,07	12,68	19,04	181,83	227,40
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,59x10 ¹⁷	2,21x10 ⁴⁶	1,26x10 ⁴⁵	5,84x10 ⁻⁴	2,30x10 ⁻³
R ²	0,386	-0,025	0,128	0,951	0,865
Reduced χ^2	994,23	177,57	147,97	209,74	936,60
Elovich					
α (g mg ⁻¹ min ⁻²)	1,18x10 ⁴⁴	1,17x10 ⁴⁴	1,54x10 ⁴³	5,38x10 ²	4,97x10 ⁴
β (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,3045	8,5570	5,5674	0,0524	0,0590
R ²	0,360	-0,030	0,119	0,974	0,964
Reduced χ^2	1035,26	178,56	149,58	95,79	218,18
Weber-Morris					
k_{id1} (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	*	*	*	5,64	2,84
C_1 (mg g ⁻¹)	*	*	*	92,38	172,36
R ²	*	*	*	0,814	0,945
RMSE	*	*	*	844,45	419,01
k_{id2} (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	*	*	*	0,59	
C_2 (mg g ⁻¹)	*	*	*	171,48	
R ²	*	*	*	0,969	
RMSE	*	*	*	1,21	

n.d – Não determinado; *Não se aplica.

O parâmetro cinético α está relacionado com a velocidade inicial do processo adsorptivo, enquanto β fornece informação a respeito da quantidade de sítios ativos disponíveis para interagir com o adsorvato. De acordo com os dados, um maior número de sítios de adsorção está disponível em CHA-700°C-4:1 (β : 0,0590) do que em CHA-700°C-2:1 (β : 0,0524), corroborando com os dados de área superficial obtidos por esses materiais, e que justifica a maior remoção de Fipronil por CHA-700°C-4:1. Além disso, a remoção inicial ocorre quase 100x mais rápida para CHA-700°C-4:1 (α : 4,97x10⁴) do que para CHA-700°C-2:1 (α : 5,38x10²), o que pode ser resultante de um maior volume de poros desse material,

especialmente dos mesoporos, que triplicaram de CHA-700°C-2:1 para CHA-700°C-4:1 (0,07 para 0,21 cm³g⁻¹).

Figura 53. Modelos cinéticos (Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich) aplicados na remoção de Fipronil pelo carvão hidrotérmico (CH) e pelos carvões ativados com KOH (CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1).

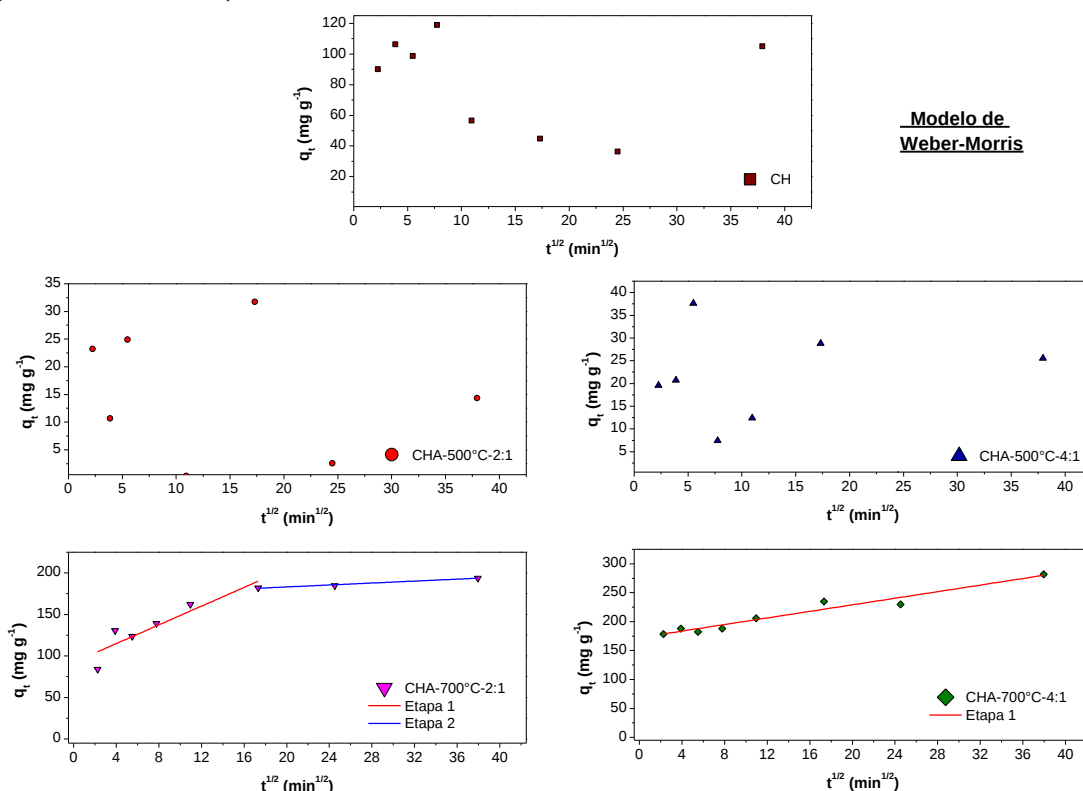


O modelo de difusão intrapartícula ou de Weber-Morris foi empregado para avaliar a influência do processo de difusão na remoção do Fipronil pelo carvão hidrotérmico e pelos carvões ativados com KOH (Fig. 54). Nesse modelo, o gráfico é construído pela plotagem de q_t versus $t_{1/2}$. A partir desse gráfico, podem ser obtidos os parâmetros k_{id} e C , respectivamente a inclinação da reta e o intercepto em $t_{1/2} = 0$. O parâmetro k_{id} é a constante de velocidade do processo difusivo intrapartícula, enquanto o valor de C está relacionado à espessura da camada limite, sendo uma medida de resistência à transferência de massa do sorbato no estágio inicial da adsorção. Um processo adsorptivo que é controlado apenas pela difusão intrapartícula exibe um gráfico de $q_t \times t_{1/2}$ que passa pela origem ($C = 0$).

Na Figura 54, são apresentados os gráficos de $q_t \times t_{1/2}$ para CH, CHA-500°C-2:1 e CHA-500°C-4:1, nos quais podem ser observados uma elevada dispersão entre os pontos, indicativo de que a adsorção de Fipronil nesses materiais não é controlada pelo mecanismo de difusão intrapartícula, o que pode estar relacionado diretamente com a elevada heterogeneidade da

superfície, além da ausência (CH) ou presença de uma baixa quantidade de microporos (CHA-500°C-2:1 e CHA-500°C-4:1) nesses materiais.

Figura 54. Modelo de Weber-Morris aplicado na remoção de Fipronil por CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1.



Um gráfico multilinear (Figura 54), observado para CHA-700°C-2:1, é característico de processos adsorptivos que ocorrem em diferentes etapas, de forma simultânea (CÁCERES-JENSEN et al., 2013). No caso de CHA-700°C-2:1, é possível ver duas retas com diferentes inclinações, o que denota a existência de duas etapas na adsorção de Fipronil. Na primeira etapa (R^2 : 0,814), a reta mais íngreme indica maior velocidade da adsorção, enquanto na segunda (R^2 : 0,969) verifica-se uma reta de menor inclinação, sugerindo uma tendência de estabilização nesse processo, alcançando um equilíbrio dinâmico entre a solução e o sorvente. Já CHA-700°C-4:1 exibe um perfil de adsorção de apenas uma etapa (R^2 : 0,945). Em ambos os casos, o gráfico não intercepta a origem ($C \neq 0$), indicando que o processo de difusão intrapartícula não é o único a determinar a velocidade de remoção do Fipronil. O parâmetro C está associado indiretamente às características estruturais e químicas do adsorvente, sendo que o aumento da heterogeneidade e da natureza hidrofílica do adsorvente implicam na diminuição de C , tal como observado por Ruiz e colaboradores (RUIZ et al., 2010). Por outro lado, maiores valores de C

indicam que o adsorvente possui uma distribuição nos tamanhos dos poros de forma mais ampla.

O valor de k_{id} para CHA-700°C-4:1 é intermediário aos k_{id} obtidos para CHA-700°C-2:1, o que implica dizer que a remoção de Fipronil por CHA-700°C-4:1 ocorre a uma velocidade menor do que a etapa mais rápida de CHA-700°C-2:1 e a uma velocidade maior do que a etapa mais lenta. Além disso, os dados do modelo de Weber-Morris evidenciam que CHA-700°C-4:1 (C_1 : 172,36) é um adsorvente com uma superfície de menor caráter hidrofílico, assim como já indicado pela menor quantidade de grupos ácidos no material (Figura 51), e seus poros estão distribuídos em uma faixa mais ampla de tamanhos do que CHA-700°C-2:1 (C_2 92.38), corroborado pela análise da distribuição dos poros desses materiais (Figura 17c). A difusão do Fipronil em CHA-700°C-4:1 ocorre em um material que possui maior quantidade de microporos e mesoporos, o que implica em que uma maior quantidade de Fipronil consiga ser removida e que o estado de equilíbrio leve mais tempo para ser alcançado, tal como anteriormente observado na Figura 52.

Em vista dos resultados obtidos, os carvões ativados com KOH a 700°C exibiram melhores propriedades adsorptivas em relação ao Fipronil, pois além dos elevados valores adsorvidos, também apresentaram uma dinâmica de remoção mais estável para esse composto. Assim, o tratamento termoquímico com KOH foi eficaz em alterar a estrutura do carvão hidrotérmico, possibilitando sua transformação em materiais (carvões ativados) mais adequados para interagir com o Fipronil. Um estudo de aplicação desses materiais em solo ainda é necessário para avaliar como a interação carvão-Fipronil pode ser afetada no sistema solo, mediante a realização de experimentos de lixiviação em coluna.

6. CONCLUSÃO

A CHT do bagaço de cana-de-açúcar, realizado na presença de nitrato de ferro (III), por meio de um processo em etapa única, possibilitou a incorporação de Ferro na estrutura carbonácea dos carvões magnéticos (CM), sob as formas de hematita e maguemita para CM-230°C e CM-270°C, e magnetita para CM-250°C. A análise EDS mostrou uma distribuição homogênea do Ferro nesses materiais. Os CM obtidos neste trabalho apresentam uma superfície rica em grupos oxigenados, contendo grande quantidade de grupos fenólicos. De acordo com a análise das isotermas de N₂, são classificados como materiais essencialmente não-porosos, apresentando baixa área específica. Além disso, os resultados de VSM mostram que os carvões magnéticos obtidos do bagaço de cana já possuem propriedade magnética, assim como obtidos, destacando-se em relação a outros carvões magnéticos obtidos por CHT de outras fontes (glicose, celulose), os quais demandam o uso de tratamento térmico para adquirir a propriedade magnética. Os CM obtidos neste trabalho foram capazes de adsorver um composto catiônico (azul de metileno-AM), um composto aniônico que contém o cromo (VI) (dicromato) e um composto de baixa polaridade (Fipronil) a partir da água.

A ativação termoquímica com KOH promoveu a conversão do ferro presente nos CM para as fases magnetita (Fe₃O₄), ferro metálico (Fe⁰), carbeto de ferro (Fe₃C) e no complexo Fe₄(Fe(CN)₆)₃. Além disso, o comportamento magnético desses materiais foi intensificado, com destaque para CMA-270°C-4:1-700°C, enquanto as áreas específicas foram aumentadas, resultante da estrutura mais porosa verificada para esses materiais, especialmente para CMA-250°C-2:1-700°C. O resultado prático da ativação termoquímica dos CM com KOH é a obtenção de maior adsorção de AM e cromo (VI) (na proporção 2:1 de KOH:CM) e Fipronil (na proporção 4:1 de KOH:CM).

Em relação ao carvão hidrotérmico (CH), os resultados de FAAS e CHN indicaram que a ativação termoquímica com KOH alterou sua composição química, reduzindo as quantidades de Ca e Mg e aumentando a quantidade de K, e aumentando as razões O/C desses materiais. Uma mudança também pôde ser vista no padrão de grupos ácidos titulados pelo método Boehm, de grupos fenólicos para carboxílicos. Além disso, os carvões hidrotérmicos ativados apresentaram maior estabilidade térmica do que o carvão hidrotérmico, tal como apontado pela análise no TG. De igual forma, a ativação com KOH promoveu o desenvolvimento da porosidade e área específica do CH.

Os carvões hidrotérmicos ativados com KOH a 700°C alcançaram melhores resultados na remoção de Fipronil, sugerindo que esses materiais poderiam ser aplicados no solo, em uma

potencial aplicação agrícola, para aumentar a retenção do Fipronil. Como sugestões de trabalhos futuros, a aplicação dos carvões ativados no sistema solo, para retenção de fipronil ou de outros pesticidas, pode ser avaliada por meio de estudos de lixiviação em coluna, visando verificar a influência da matéria orgânica durante o mecanismo de retenção dessas substâncias nos carvões ativados com KOH.

Uma outra técnica de ativação do carvão hidrotérmico e dos carvões magnéticos pode ser empregada (tal como a ativação por CO₂) para avaliar a influência sobre as características desses materiais e potencial aumento na capacidade de adsorção deles. Ademais, carvões magnéticos ativados poderiam ser aplicados no solo, para avaliar potencial de remediação de metais nesse compartimento, aproveitando-se da facilidade de separação proporcionada pelo comportamento magnético desses materiais. Da mesma forma, estudos de fotodegradação e fotocatalise podem ser conduzidos para avaliar outras formas de remoção de contaminantes orgânicos, tais como os corantes, em vista da presença de ferro incorporado nesses materiais.

REFERÊNCIAS

- ABILIO, T. E. et al. Hexavalent chromium removal from water: adsorption properties of in natura and magnetic nanomodified sugarcane bagasse. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021.
- AGEGNEHU, G.; SRIVASTAVA, A. K.; BIRD, M. I. The role of biochar and biochar compost in improving soil quality and crop performance: a review. **Applied Soil Ecology**, v. 119, p. 156–170, 2017.
- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.
- AHMED, M.B.; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N.S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 274–298, 2017.
- AIGBE, U. O.; OSIBOTE, O. A. A review of Hexavalent Chromium removal from aqueous solutions by sorption technique using nanomaterials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104503, 2020.
- ALI, N. et al. Biochars reduced the bioaccessibility and (bio) uptake of organochlorine pesticides and changed the microbial community dynamics in agricultural soils. **Chemosphere**, v. 224, p. 805–815, 2019.
- ALOKIKA, ANU, KUMAR, A., KUMAR, V., SINGH, B. Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse: Potential, challenges and future perspective. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 169, p. 564–582, 2021.
- ALSHABIB, M. et al. Experimental and DFT investigation of ceria-nanocomposite decorated AC derived from groundnut shell for efficient removal of methylene-blue from wastewater effluent. **Applied Surface Science**, v. 536, 2021.
- ARANHA, A.; ROCHA, L. “Coquetel” com 27 agrotóxicos foi achado na água de 1 em cada 4 municípios – consulte o seu. Disponível em: <https://apublica.org/2019/04/coquetel-com-27-agrotoxicos-foi-achado-na-agua-de-1-em-cada-4-municipios-consulte-o-seu/?mc_cid=2852bffc06&mc_eid=d680b34410>. Acesso em: 15 abr. 2019.
- BAI, S. et al. One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal. **Carbon**, v. 50, p. 2337–2346, 2012.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARBOSA, F. H. F. et al. Versatile magnetic carbon nanotubes for sampling and pre concentration of pesticides in environmental water. **Talanta**, v. 167, p. 538–543, 2017.
- 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.
- BECKER, R. et al. Hydrothermally carbonized plant materials: Patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 621–628, 2013.

BEESELEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J. L. Effects of biochar and green waste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2282–2287, 2010.

BENTO, L. R. et al. Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. **Geoderma**, v. 334, n. July 2018, p. 24–32, 2019.

BENTO, L. R. et al. Humic extracts of hydrochar and Amazonian Dark Earth: Molecular characteristics and effects on maize seed germination. **Science of the Total Environment**, 2020.

BENTO, L. R. et al. Hydrochar obtained with by-products from the sugarcane industry: Molecular features and effects of extracts on maize seed germination. **Journal of Environmental Management**, v. 281, n. May 2020, 2021.

BISINOTI, M. C. et al. Application of Carbon-Based Nanomaterials as Fertilizers in Soils. In: **Nanomaterials Applications for Environmental Matrices: Water, Soil and Air**. [s.l.] Elsevier, p. 305–333, 2019.

BORDIGNON, S.E. et al. Combined sugarcane pretreatment for the generation of ethanol and value-added products. **Front. Energy Res.**, v. 10, 834966, 2022.

BORGES, M. M. C. et al. Magnetic and pH responsive composite hydrogel-based on poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate)/chitosan for Fipronil removal from aqueous medium. **Reactive and Functional Polymers**, v. 168, 2021.

BOWNIK, A.; SZABELAK, A. Short-term effects of pesticide Fipronil on behavioral and physiological endpoints of *Daphnia magna*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 33254–33264, 2021.

CÁCERES, L.; ESCUDEY, M.; FUENTES, E.; BÁEZ, M.E. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 795-803, 2010.

CÁCERES-JENSEN, L. et al. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 602-616, 2013.

CAO, Q.; XIE, K-C.; LV, Y-K.; BAO, W-R. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 110-115, 2006.

CAO, Y. et al. One-pot melamine derived nitrogen doped magnetic carbon nanoadsorbents with enhanced chromium removal. **Carbon**, v. 109, p. 640–649, 2016.

CARO, H. **Engl. Pat.** 3751, 9/10, 1877.

CASTRO, A. J. R. DE. **Carbonização hidrotérmica de celulose e nanocelulose e preparação de compósitos magnéticos em única etapa**. Tese de Doutorado—[s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2018.

CHANG, K. L. et al. Adsorption Studies on the Removal of an Endocrine-Disrupting Compound (Bisphenol A) using Activated Carbon from Rice Straw Agricultural Waste. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 47, n. 10, p. 1514–1521, 2012.

CHEN, H. et al. Transformation of Nitrogen and Evolution of N-Containing Species during Algae Pyrolysis. **Environ. Sci. Technol.**, v. 51, n. 11, p. 6570-6579, 2017.

CHEN, T. et al. One-step hydrothermal synthesis of carbon@Fe₃O₄ nanoparticles with high adsorption capacity. **Journal of Material Science: Materials Electronics**, v. 25, p. 1381–1387, 2014.

CHEN, X. et al. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water – A review. **Chemosphere**, v. 307, 135545, 2022.

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

CHOPPALA, G. K. et al. The Influence of Biochar and Black Carbon on Reduction and Bioavailability of Chromate in Soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, p. 1175–1184, 2012.

COLLIVIGNARELLI, M.C.; ABBÀ, A; MIINO, M.C.; DAMIANI, S. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 727-745, 2019.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira (Cana-de-Açúcar) - Safra 2023/24 - Terceiro Levantamento. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento, v. 11, n. 3, p. 1-56, 2023. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso em 06 jan. 2024.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 145–155, 2019.

DA SILVA, D. R. O. et al. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**. [s.l: s.n.]. 2011.

DAVIES, G.; MCGREGOR, J. Hydrothermal Synthesis of Biomass-Derived Magnetic Carbon Composites for Adsorption and Catalysis. **ACS Omega**, v. 6, p. 33000-33009, 2021.

DE MELO, C. A. et al. **Method for producing organo-mineral fertilizer by hydrothermal carbonisation of sugarcane vinasse and bagasse and thus obtained product.**, 2016.

DEMARCHI, C. A. et al. Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon from termite feces for the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. **Powder Technology**, v. 354, p. 432–441, 2019.

DONG, X.; MA, L. Q.; LI, Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 909–915, 2011.

ENSMINGER, M. P. et al. Pesticide occurrence and aquatic benchmark exceedances in urban surface waters and sediments in three urban areas of California, USA, 2008-2011. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 5, p. 3697–3710, 2013.

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. Morphological and Structural Differences between Glucose, Cellulose and Lignocellulosic Biomass Derived Hydrothermal Carbons. **Green Chemistry**, v. 13, p. 3273–3281, 2011.

FANG, J. et al. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 253–259, 2015.

FANG, J. et al. Physically (CO₂) activated hydrochars from hickory and peanut hull: Preparation, characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium. **RSC Advances**, v. 6, n. 30, p. 24906–24911, 2016.

FANG, J. et al. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 15–21, 2018.

FREGOLENTE, L. G. et al. New proposal for sugarcane vinasse treatment by hydrothermal carbonization: An evaluation of solid and liquid products. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 1, p. 40–50, 2020.

FRÜNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in losungen. **Z. Phys. Chem.**, v. 57, p. 385–471, 1906.

GAN, J. et al. Occurrence of Fipronil and its biologically active derivatives in urban residential runoff. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 1489–1495, 2012.

GASCÓ, G.; PAZ-FERREIRO, J.; ÁLVAREZ, M.L.; SAA, A.; MÉNDEZ, A. Biochars and hydrochars prepared by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of pig manure. **Waste Management**, v. 79, p. 395–403, 2018.

GONG, K. et al. Ultrasonic pretreated sludge derived stable magnetic active carbon for Cr(VI) removal from wastewater. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, p. 7283–7291, 2018.

GONG, Y. et al. An efficient way to introduce hierarchical structure into biomass-based hydrothermal carbonaceous materials. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 10, p. 2435–2441, 2014.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. August 2017, p. 1393–1414, 2018.

GRIPP, H. S. et al. Biochemical effects of Fipronil and its metabolites on lipid peroxidation and enzymatic antioxidant defense in tadpoles (*Eupemphix nattereri*: Leiuperidae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 136, p. 173–179, 2017.

GULLÓN, P.; et al. Potential of hydrothermal treatments in lignocellulose biorefineries. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 2, p. 219–232, 2012.

GUNASEKARA, A.S.; TRUONG, T.; GOH, K.S.; SPURLOCK, F.; TJERDEEMA, R.S. Environmental fate and toxicology of Fipronil. **Journal of Pesticide Science**, v. 32, n. 3, p. 189–199, 2007.

GUPTA, V.K.; SUHAS, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

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.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; KOISTINEN, A.; KANGAS, T.; LASSI, U.; SILLANPÄÄ, M. Comparison of adsorption equilibrium models and error functions for the study of sulfate removal by calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite, *Environmental Technology*, v. 38, n. 8, p. 952–966, 2018.

HOLKAR, C.R.; JADHAV, A.J.; PINJARI, D.V.; MAHAMUNI, N.M.; PANDIT, A.B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HUANG, G.; LIU, Y.; WU, X.; CAI, J. Activated carbons prepared by the KOH activation of a hydrochar from garlic peel and their CO₂ adsorption performance. **New Carbon Mater.**, v. 34, n. 3, p. 247–257, 2019.

HUANG, J. et al. Hexavalent chromium removal over magnetic carbon nanoadsorbents: Synergistic effect of fluorine and nitrogen co-doping. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 27, p. 13062–13074, 2018.

HUANG, J. et al. Highly efficient and acid-corrosion resistant nitrogen doped magnetic carbon nanotubes for the hexavalent chromium removal with subsequent reutilization. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, n. December 2018, p. 547–558, 2019.

HUANG, Y.; PENG, J.; HUANG, X. One-pot preparation of magnetic carbon adsorbent derived from pomelo peel for magnetic solid-phase extraction of pollutants in environmental waters. v. 1546, p. 28–35, 2018.

HUSMANN, S. **Materiais multifuncionais baseados em nanocompósitos do tipo nanotubos de Carbono e análogos de azul da Prússia**. Tese—Curitiba: Universidade Federal do Paraná - UFPR, 22 jul. 2014.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 03 jan. 2024.

JIA, Z. et al. Preparation and application of novel magnetically separable γ -Fe₂O₃/activated carbon sphere adsorbent. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, n. 11, p. 861–865, 2011.

JOSHI, V.; SRIVASTAVA, A.; SRIVASTAVA, P.C. Potential of some soil amendments in reducing leaching of Fipronil to groundwater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, p. 631–638, 2016.

KARP, S. G. et al. Pretreatment Strategies for Delignification of Sugarcane Bagasse: A Review. **Arch. Biol. Technol.**, v. 56, p. 679–689, 2013.

KHALID, S. et al. A critical review of different factors governing the fate of pesticides in soil under biochar application. **Science of the Total Environment**, v. 711, 134645, 2020.

- KHAN, I. et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, n. 2, p. 242, 2022.
- KHOSHBOUY, R.; TAKAHASHI, F.; YOSHIKAWA, K. Preparation of high surface area sludge-based activated hydrochar via hydrothermal carbonization and application in the removal of basic dye. **Environmental Research**, v. 175, n. December 2018, p. 457–467, 2019.
- KIMBROUGH D.E.; COHEN, Y.; WINER, A.M. et al. A critical assessment of chromium in the environment. **Critical Review of Environmental Science Technology**, v. 29, p. 1– 46, 1999.
- KUMAR, A.; JOSHI, H.; KUMAR, A. Remediation of arsenic by metal/metal oxide based nanocomposites/nanohybrids: contamination scenario in groundwater, practical challenges, and future perspectives. *Separation & Purification Reviews*, v. 50, n. 3, p. 1-32, 2020.
- LANGMUIR, IRVING. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.
- LARANJA, M. J. et al. Semivolatile organic compounds in the products from hydrothermal carbonisation of Sugar Cane Bagasse and Vinasse by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Bioresource Technology Reports**, 2020.
- LARANJA, M. J. et al. Valorisation of sugar cane bagasse using hydrothermal carbonisation in the preparation of magnetic carbon nanocomposite in a single-step synthesis applied to chromium adsorption. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 2022.
- LEE, U. H. et al. Efficient visible-light responsive TiO₂ nanoparticles incorporated magnetic carbon photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 91–98, 2014.
- LI, F. et al. Removal of aqueous Cr (VI) by Zn- and Al-modified hydrochar. **Chemosphere**, v. 260, 2020.
- LI, H.; LI, Z.; LIU, T.; XIAO, X.; PENG, Z.; DENG, L. A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6271–6279, 2008.
- 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.
- LI, T. et al. Double layer MOFs M-ZIF-8@ZIF-67: The adsorption capacity and removal mechanism of Fipronil and its metabolites from environmental water and cucumber samples. **Journal of Advanced Research**, v. 24, p. 159–166, 2020.
- 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.
- LIMA, H. H. C. et al. Synthesis and characterization of pecan nutshell-based adsorbent with high specific area and high methylene blue adsorption capacity. **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 570–576, 2019.
- MA, D. et al. Multifunctional nano-architecture for biomedical applications. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 7, p. 1920–1927, 2006.

- MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9. ed. Porto Alegre - RS: Bookman, 2013.
- MANDAL, K.; SINGH, B. Persistence of Fipronil and its metabolites in sandy loam and clay loam soils under laboratory conditions. **Chemosphere**, v. 91, p. 1596-1603, 2013.
- MASHKOOR, F.; NASAR, A. Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 500, 166408, 2020.
- MELO, C. A. et al. Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Waste 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. 1–13, 2017.
- MICHEL, N. et al. Fipronil and two of its transformation products in water and European eel from the river Elbe. **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 171–179, 2016.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C.U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazard Materials**, v. 137, p. 762–811, 2006.
- MULANI, K.; DANIELS, S.; RAJDEO, K.; TAMBE, S.; CHAVAN, N. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions by coffee polyphenol-Formaldehyde/Acetaldehyde resins. **Journal of Polymers**, 798368, 2013.
- MUMME, J. et al. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9255–9260, 2011.
- NOTÍCIAS AGRÍCOLAS. **Ibama suspende cautelarmente aplicação de defensivos à base de Fipronil**. 2024. Disponível em: <https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/agronegocio/367244-ibama-suspende-cautelarmente-aplicacao-de-defensivos-a-base-de-Fipronil.html>. Acesso em: 03 jan. 2024.
- OGURA, A. P. et al. A review of pesticides sorption in biochar from maize, rice, and wheat residues: Current status and challenges for soil application. **Journal of Environmental Management**, Academic Press, 2021.
- OZ, M.; LORKE, D.E.; HASAN, M.; PETROIANU, G.A. Cellular and Molecular Actions of Methylene Blue in the Nervous System. **Medicinal Research Reviews**, v. 31, n. 1, p. 93-117, 2011.
- PARRA-MARFÍL, A. et al. Synthesis and characterization of hydrochar from industrial Capsicum annuum seeds and its application for the adsorptive removal of methylene blue from water. **Environmental Research**, v. 184, 2020.
- PATLE, T. K. et al. Phytochemical screening and determination of phenolics and flavonoids in Dillenia pentagyna using UV–vis and FTIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 242, p. 118717, 2020.
- PERRONE, O. M. et al. Improving cellulosic ethanol production using ozonolysis and acid as a sugarcane biomass pretreatment in mild conditions. **Bioresource Technology Reports**, v. 13, n. November 2020, p. 100628, 2021.
- PRASANNAMEDHA, G.; KUMAR, P. S.; SHANKAR, V. Facile route for synthesis of Fe⁰/Fe₃C/γ-Fe₂O₃ carbon composite using hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse

and its use as effective adsorbent for sulfamethoxazole removal. **Chemosphere**, v. 289, 133214, 2022.

QIAN, F. et al. Synthesis, characterization and adsorption capacity of magnetic carbon composites activated by CO₂: Implication for the catalytic mechanisms of iron salts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 48, p. 18942–18951, 2016.

QIAN, W. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, n. March, p. 300–306, 2018.

RASAM, S., MORAVEJI, M.K., SORIA-VERDUGO, A., SALIMI, A. Synthesis, characterization and absorbability of *Crocus sativus* petals hydrothermal carbonized hydrochar and activated hydrochar. **Chem. Eng. Process.**, v. 159, 108236, 2021.

RATHI, A.; BASU, S.; BARMAN, S. Adsorptive removal of Fipronil from its aqueous solution by modified zeolite HZSM-5: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 283, p. 867–878, 2019.

RATHI, A.; BASU, S.; BARMAN, S. Structural framework effect of various CeO₂-loaded zeolites on the adsorptive removal of Fipronil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, 2021.

RESENDE, A. S. DE et al. Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse applications on yield of sugar cane and soil carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco, N. E. Brazil. **Plant and Soil**, p. 339–351, 2006.

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

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247–255, 2001.

RUIZ, B. et al. Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5171–5175, 2010.

RUSSEL, J. B. Reações em Soluções Aquosas. In: **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, v. 1, p. 563–620, 2004.

SAHA, N., REZA, M.T. Effect of pyrolysis on basic functional groups of hydrochars. **Biomass Convers. Biorefinery**, v. 11, p. 1117–1124, 2021.

SANTANA, A. M. et al. Disponibilidade de nutrientes e Carbono orgânico em solos contendo carvão hidrotérmico lavado e não lavado e comparação com solos antropogênicos. **Química Nova**, v. 42, n. 3, p. 262–272, 2019.

SAYGILI, H. Hydrothermal synthesis of magnetic nanocomposite from biowaste matrix by a green and one-step route: Characterization and pollutant removal ability. **Bioresource Technology**, v. 278, n. November 2018, p. 242–247, 2019.

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

SEVILLA, M.; FUERTES, A.B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture. **Energy Environ. Sci.**, v. 4, p. 1765-1771, 2011.

SHI, Y. et al. Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for Chromium (VI) and Nickel (II) removal from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 247, n. September 2017, p. 370–379, 2018.

SIDDIQUI, M. T. H. et al. Synthesis of magnetic carbon nanocomposites by hydrothermal carbonization and pyrolysis. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 3, p. 821–844, 2018.

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

SINGH, A.; SRIVASTAVA, A.; SRIVASTAVA, P.C. Sorption–desorption of Fipronil in some soils, as influenced by ionic strength, pH and temperature. **Pest Management Science**, v. 72, p. 1491-1499, 2016.

SINGH, K.; ARORA, S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies, **Critical Review of Environmental Science Technology**, v. 41, p. 807-878, 2011.

SINGH, K. P. et al. Optimizing removal of ibuprofen from water by magnetic nanocomposite using Box – Behnken design. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 724–738, 2012.

SINGH, N. S.; SHARMA, R.; SINGH, S. K.; SINGH, D. K. A comprehensive review of environmental fate and degradation of Fipronil and its toxic metabolites. **Environmental Research**, v. 199, 111316, 2021.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **J. Chem. Phys**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SOARES JÚNIOR, F. H. **Carbonização hidrotérmica para obtenção de sistemas inorgânicos-Carbono: compósitos magnéticos e Carbono hidrotérmico contendo nutrientes**. Tese de Doutorado—[s.l.] Universidade Federal do Ceará (UFC), 2017.

SUHAS; GUPTA, V.K.; CARROTT, P.J.M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066-1076, 2016.

SULTANA, A.I.; REZA, M.T. Investigation of hydrothermal carbonization and chemical activation process conditions on hydrogen storage in loblolly pine-derived superactivated hydrochars. **Int. J. Hydrog. Energy**, v. 47, p. 26422-26434, 2022.

SUN, S. et al. Gram-grade Cr(VI) adsorption on magnetite/carbon hybrid architectures. **RSC Advances**, v. 6, n. 34, p. 28435–28441, 2016.

SWAMIAPPAN, S. et al. Effective removal of cationic methylene blue dye using nano-hydroxyapatite synthesized from fish scale bio-waste. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 18, n. 3, 2021.

TANG, J. et al. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 355–363, 2015.

TEMKIN, M. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. **Acta Physicochimica URSS**, v. 12, n. 3, p. 327–356, 1940.

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

TIAN, W. et al. Rapid quantification of total phenolics and ferulic acid in whole wheat using UV–Vis spectrophotometry. **Food Control**, n. October, p. 107691, 2020.

TITIRICI, M. et al. Sustainable carbon materials. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 250–290, 2015.

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.

TOAN, P. VAN et al. Pesticide management and their residues in sediments and surface and drinking water in the Mekong Delta, Vietnam. **Science of the Total Environment**, v. 452–453, p. 28–39, 2013.

de TOFFOLI, A. L. **Fipronil e produtos de degradação: adaptação de método analítico e caracterização de amostras de água, solo e sedimento da Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP. 101 f. São José do Rio Preto – SP. 2014.

TRANG, V. T. et al. Enhanced adsorption efficiency of inorganic chromium (VI) ions by using carbon-encapsulated hematite nanocubes. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 5, n. 3, p. 392–399, 2020.

TU, W. et al. A novel activation-hydrochar via hydrothermal carbonization and KOH activation of sewage sludge and coconut shell for biomass wastes: Preparation, characterization and adsorption properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 593, p. 390–407, 2021.

VAHDATI-KHAJEH, S. et al. Biocompatible magnetic N-rich activated carbon from egg white biomass and sucrose: Preparation, characterization and investigation of dye adsorption capacity from aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 15, n. February, p. 157–165, 2019.

VAN ZWIETEN, L. et al. Influence of biochars on flux of N₂O and CO₂ from Ferrosol. **Australian Journal of Soil Research**, v. 48, p. 555–568, 2010.

VARSHA, M.; KUMAR, P. S.; RATHI, B. S. A review on recent trends in the removal of emerging contaminants from aquatic environment using low-cost adsorbents. **Chemosphere**, v. 287, 2022.

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

WAN et al. Customised fabrication of nitrogen-doped biochar for environmental and energy applications. **Chem. Eng. J.**, v. 404, 126136, 2020.

- WANG, J. et al. Effects of biochar amendment in two soils on greenhouse gas emissions and crop production. **Plant and Soil**, v. 360, p. 287–298, 2012.
- WANG, L. et al. Low-temperature hydrothermal synthesis of a-Fe/Fe₃O₄ nanocomposite for fast Congo red removal. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 2572–2579, 2013.
- WANG, S.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A.R.; LI, Y.; MA, L.; HARRIS, W.G.; MIGLIACCIO, K.W. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. **Bioresource Technology**, v. 17, p. 391-395, 2015.
- WANG, T.; ZHAI, Y.; ZHU, Y.; LI, C.; ZENG, G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical Properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 223-247, 2018.
- WANG, Z.; XIAO, P.; HE, N. Synthesis and characteristics of carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by a hydrothermal reaction. **Carbon**, v. 44, p. 3277–3284, 2006.
- XIAO, K.; LIU, H.; LI, Y.; YANG, G.; WANG, Y.; YAO, H. Excellent performance of porous carbon from urea-assisted hydrochar of orange peel for toluene and iodine adsorption. **Chem. Eng. J.**, v. 382, 122997, 2020.
- XIAO L-P, SHI Z-J, XU F, SUN R-C. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 619-623, 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.
- YAN, S. et al. One-pot synthesis of porous N-doped hydrochar for atrazine removal from aqueous phase: Co-activation and adsorption mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 364, 128056, 2022.
- YAN, Y. et al. Identifying the reducing capacity of biomass derived hydrochar with different post-treatment methods. **Science of the Total Environment**, v. 643, p. 486–495, 2018.
- YANG, X-B. et al. Influence of Biochars on Plant Uptake and Dissipation of Two Pesticides in an Agricultural Soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 7915-7921, 2010.
- YAO, W. et al. Preparation of multi-walled carbon nanotubes decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for determination of trace pyrethroid pesticides in water and honey samples. **Chinese Journal of Chromatography**, v. 33, n. 4, p. 342–347, 2015.
- YU, G. et al. Fe₃O₄@C spheres as an excellent catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 3, p. 935–937, 2010.
- YU, X. et al. Promotion effect of KOH surface etching on sucrose-based hydrochar for acetone adsorption. **Appl. Surf. Sci.**, v. 496, 143617, 2019.
- YU, X. et al. KOH-activated hydrochar with engineered porosity as sustainable adsorbent for volatile organic compounds. **Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.**, v. 588, 124372, 2020.
- YU, X-Y.; YING, G-G.; KOOKANA, R.S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. **Chemosphere**, v. 76, p. 665-671, 2009.

YUSUFF, A. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Leucaena leucocephala* seed pod activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, v. 26, n. 1, p. 89–102, 2019.

ZALUSKI, R. **Efeito do inseticida Fipronil em abelhas africanizadas e na expressão de gene relacionado ao sistema imunológico**. Dissertação - Botucatu - SP: Universidade Estadual Paulista (UNESP) - Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, 2014.

ZHANG, M. et al. Ultrafast/stable lithium-storage electrochemical performance of Fe/Fe₃O₄/carbon nanocomposites as lithium-ion battery anode. **Materials Letters**, v. 185, p. 282–285, 2016.

ZHANG, X. et al. Comparison of the performance of hydrochar, raw biomass, and pyrochar as precursors to prepare porous biochar for the efficient sorption of phthalate esters. **Sci. Tot. Environ.**, v. 846, 157511, 2022.

ZHAO, N. et al. One-pot synthesis of uniform Fe₃O₄ nanocrystals encapsulated in interconnected carbon nanospheres for superior lithium storage capability. **Carbon**, v. 57, p. 130–138, 2013.

ZHAO, Y. et al. Carbon spheres obtained via citric acid catalysed hydrothermal carbonisation of cellulose. **Materials Research Innovations**, v. 17, p. 546–551, 2013.

ZHENG, J. et al. One-step solvothermal synthesis of Fe₃O₄ @ C core-shell nanoparticles with tunable sizes. **Nanotechnology**, v. 23, 2012.

ZHOU, L. et al. Development of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb(II). **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, p. 104–114, 2014.

ZHOU, L. et al. Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 351–359, 2016.

ZHOU, X. et al. Hydrothermal synthesis of magnetic carbon microspheres for effective adsorption of Cd (II) in water. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v. 89, n. August, p. 1051–1059, 2014.

ZHU, J. et al. Mesoporous magnetic carbon nanocomposite fabrics for highly efficient Cr (VI) removal. p. 2256–2265, 2014.

ZHU, X. et al. Facile Fabrication of Magnetic Carbon Composites from Hydrochar via Simultaneous Activation and Magnetization for Triclosan Adsorption. **Environmental science & technology**, v. 48, p. 5840–5848, 2014.

ZHU, X. et al. Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: a review. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 98–115, 2017.

ZUBBRI, N.A., MOHAMED, A.R., LAHIJANI, P., MOHAMMADI, M. Low temperature CO₂ capture on biomass-derived KOH-activated hydrochar established through hydrothermal carbonization with water-soaking pre-treatment. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 9, 105074, 2021.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Condições instrumentais da análise FAAS

Tabela A1. Condições instrumentais empregadas na espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama para a quantificação de Cálcio, Ferro, Magnésio e Potássio em amostras de bagaço de cana, carvão hidrotérmico, carvões hidrotérmicos ativados e carvões magnéticos ativados.

Elemento	Comprimento de onda (λ) (nm)	Abertura da fenda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Combustível /Oxidante	Estequiometria da chama (L min ⁻¹)
Cálcio (Ca)	422,7	0,2	-	Acetileno/N ₂ O	Oxidante (11,1/6,25)
Ferro (Fe)	372,0	0,2	5,0	Acetileno/Ar	Oxidante (13,5/2,0)
Magnésio (Mg)	202,6	1,0	10,0	Acetileno/Ar	Oxidante (13,5/2,0)
Potássio (K)	766,5	0,2	-	Acetileno/Ar	Oxidante (13,5/2,0)

(-) Análise foi realizada no modo emissão, não utilizando lâmpada de cátodo oco.

Tabela A2. Faixa de concentrações de trabalho utilizadas nas curvas analíticas para a análise de Cálcio, Ferro, Magnésio e Potássio em amostras de bagaço de cana, carvão hidrotérmico, carvões hidrotérmicos ativados e carvões magnéticos ativados e limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos na análise desses metais.

Elemento	Faixa de concentrações (mg L ⁻¹)	Limite de detecção – LD ^a (mg L ⁻¹)	Limite de quantificação – LQ ^a (mg L ⁻¹)
Ca	5,0-20,0	0,0045	0,0149
Fe	1,0-4,0	0,0107	0,0358
Mg	0,5-3,0	0,0375	0,1249
K	0,5-7,0	0,0091	0,0302

^aLimites de detecção e quantificação reportados por Raimundo (2019) para Ca, Fe, Mg e K na decomposição de carvão hidrotérmico similar ao utilizado nessa Tese.

APÊNDICES B – Curva analítica e cromatogramas da análise do Fipronil

Tabela B1. Tempos de retenção e áreas dos picos para o Fipronil e Fenantreno-d10 obtidos na análise HPLC-DAD da curva de calibração do Fipronil (Faixa: 0,50-2,50 mg L⁻¹).

Fipronil			Fenantreno-d10			
t_R (min)	[Fip] (mg L ⁻¹)	Área (mAu.s)	t_R (min)	[Fen] (mg L ⁻¹)	Área (mAu.s)	Razão Fip/Fen
-	0,00	-	7,574	5,00	1006,006	0,000
-		-	7,550		999,698	0,000
4,856	0,50	33,408	7,527		920,080	0,036
4,852		34,792	7,526		895,270	0,039
4,861		36,358	7,542		892,904	0,041
4,864	0,75	49,280	7,549		915,417	0,054
4,861		49,033	7,539		888,954	0,055
4,864		48,329	7,543		871,071	0,055
4,862	1,00	69,493	7,541		940,158	0,074
4,869		67,657	7,552		899,194	0,075
4,870		69,964	7,553		885,752	0,079
4,870	1,50	104,138	7,556		896,424	0,116
4,872		102,825	7,566		890,379	0,115
4,872		102,835	7,562		877,681	0,117
4,876	2,50	180,734	7,565		984,975	0,183
4,879		178,716	7,578		962,760	0,186
4,878		177,92	7,566		962,041	0,185

Parâmetros da curva analítica: $Y = 0,07431x + 0,001$;

$R^2 = 0,99856$; (Soma dos resíduos)² = $2,42825 \times 10^{-5}$

Figura B1. Curva analítica da análise do Fipronil por HPLC-DAD em $\lambda=279$ nm.

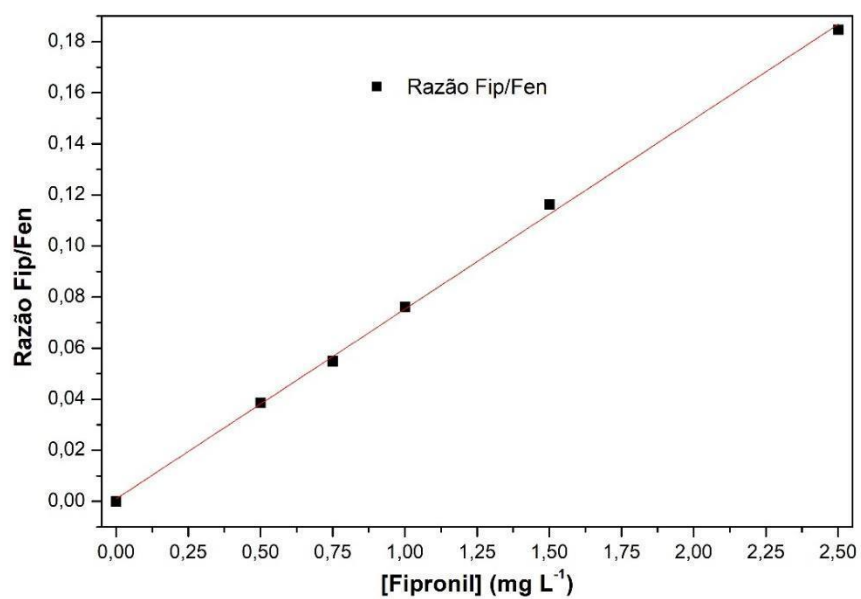


Figura B2. Cromatogramas da análise HPLC-DAD do Fipronil, na faixa de concentração de 0,50-2,50 mg L⁻¹ em $\lambda=279$ nm.

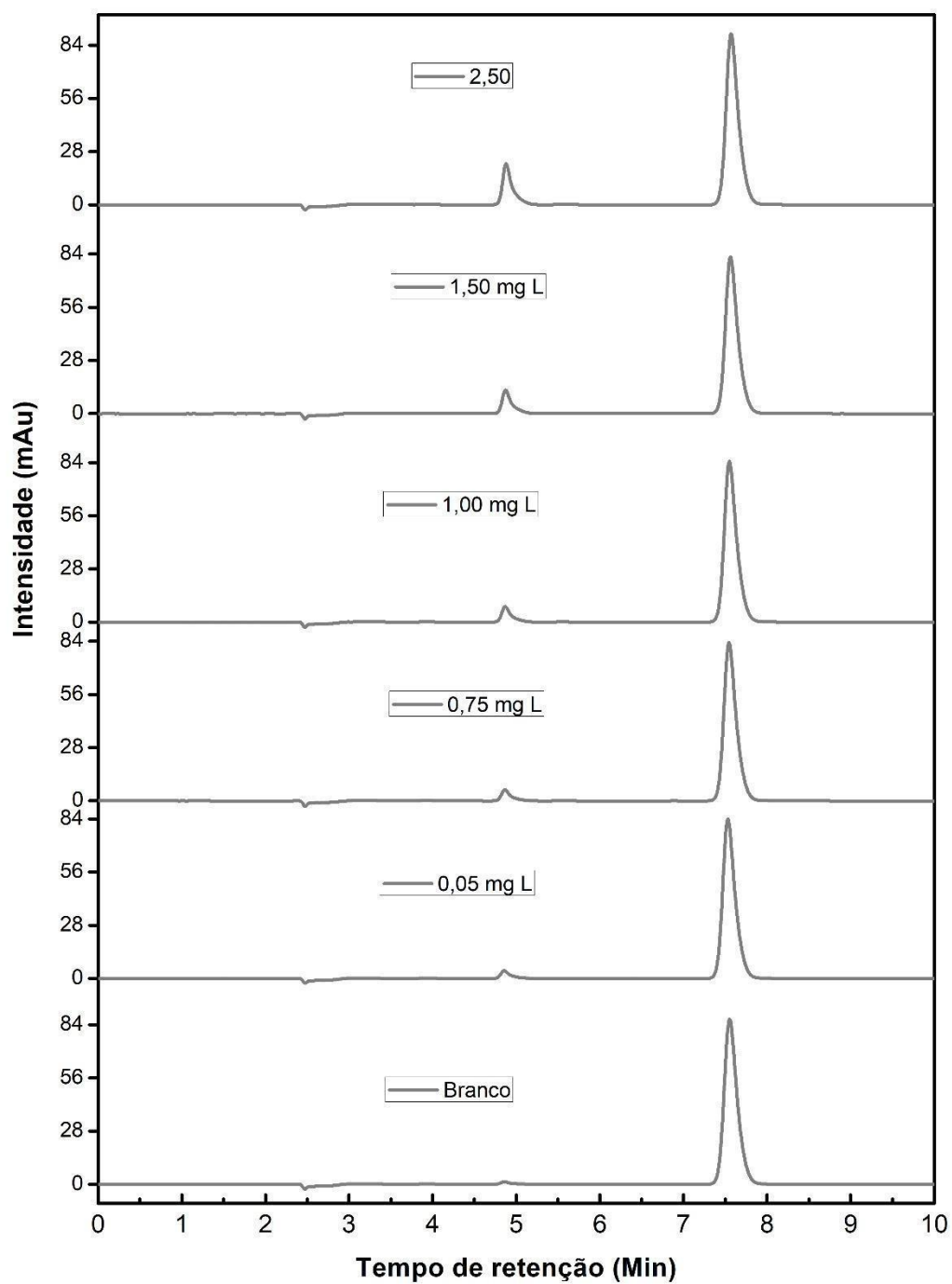


Figura B3. Cromatogramas da análise HPLC-DAD do Fipronil em $\lambda=279$ nm, obtidos no experimento de comparação da adsorção de Fipronil por CM, CM-230°C, CM-250°C, CMA-230°C-2:1-700°C, CMA-230°C-4:1-700°C, CMA-250°C-2:1-700°C e CMA-250°C-4:1-700°C. [Concentração inicial de Fipronil: 2,0 mg L⁻¹, dose: 5,0 mg L⁻¹, tempo de contato: 24h]

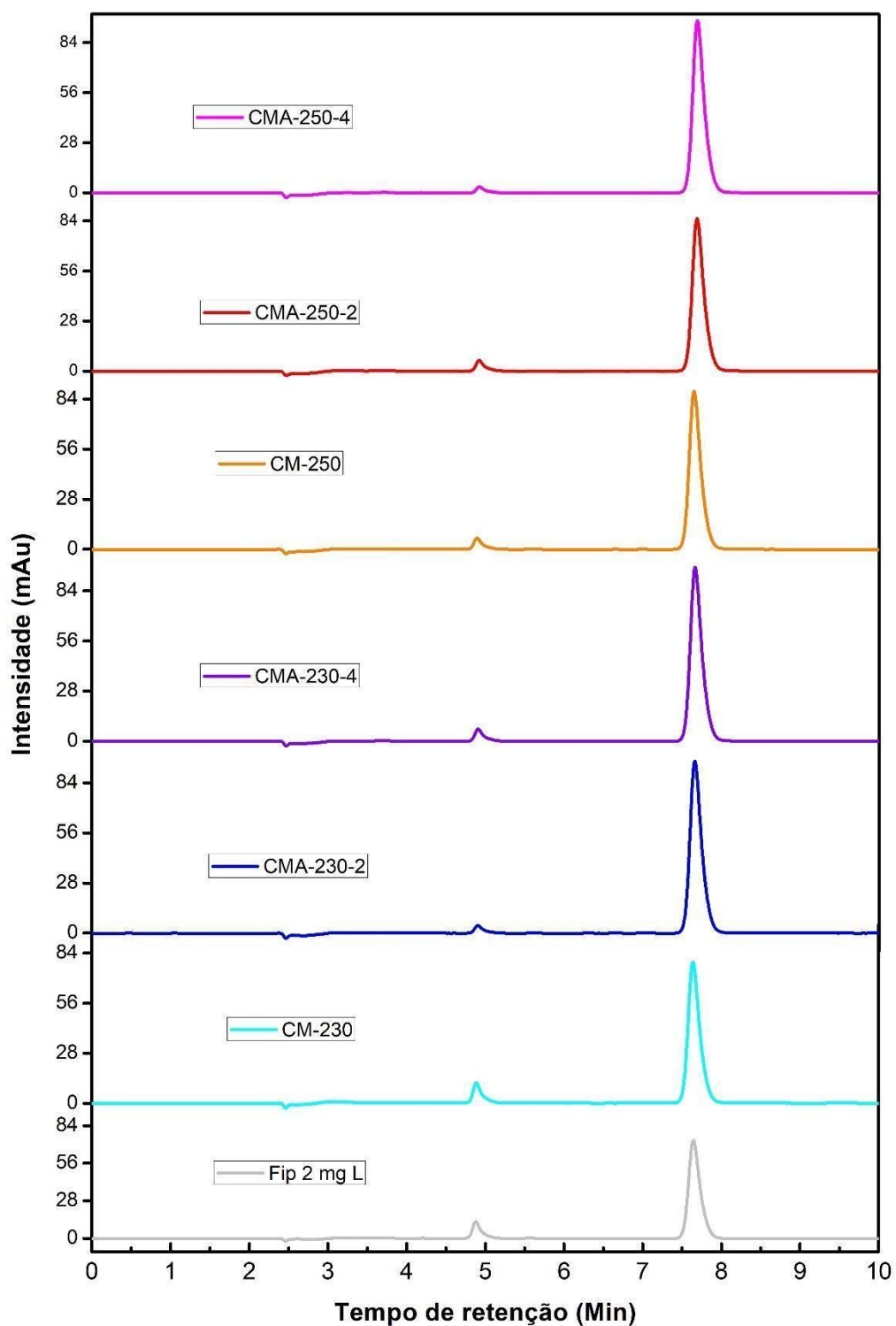
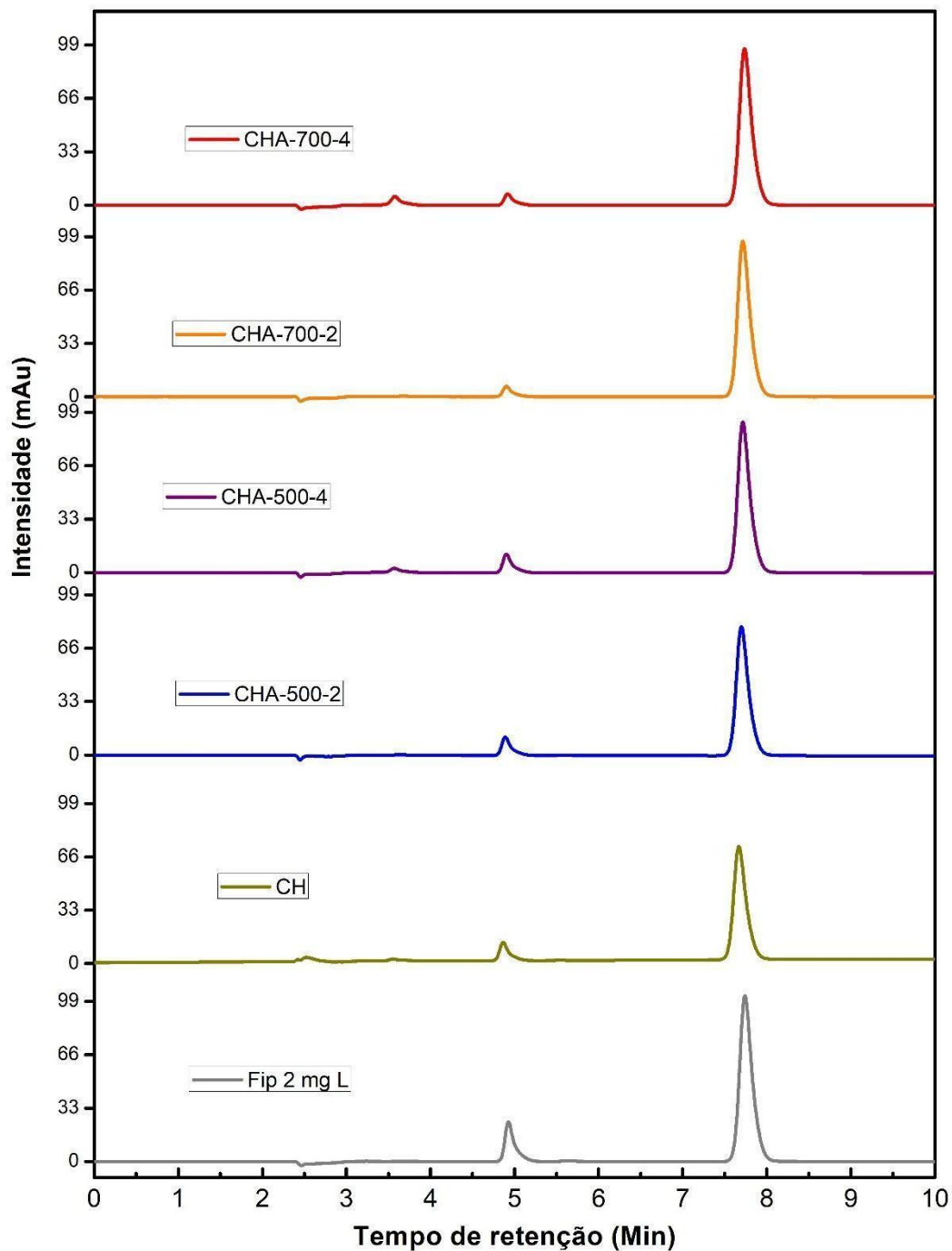


Figura B4. Cromatogramas da análise HPLC-DAD do Fipronil em $\lambda=279$ nm, obtidos no experimento de comparação da adsorção de Fipronil por CH, CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1, CHA-700°C-2:1 e CHA-700°C-4:1. [Concentração inicial de Fipronil: 2,0 mg L⁻¹, dose: 5,0 mg L⁻¹, tempo de contato: 24h]



APÊNDICES C – Curvas analíticas e espectros UV-Vis das análises de Azul de metileno e Cromo (VI)

Tabela C1. Valores de absorvância obtidos nas curvas analíticas de Azul de metileno e de Cromo (VI), obtidas respectivamente a $\lambda=664$ nm e 540 nm.

Azul de metileno		Cr (VI)	
[AM] (mg L ⁻¹)	Absorvância λ - 664 nm	[Cr VI] (mg L ⁻¹)	Absorvância λ - 540 nm
0,00	0,000	0,00	0,000
0,10	0,018	0,02	0,168
0,50	0,094	0,04	0,326
1,00	0,197	0,06	0,488
2,00	0,393	0,08	0,651
3,00	0,593	0,10	0,823
4,00	0,783	0,12	0,975

Parâmetros da curva analítica AM: $Y = 0,19679x - 0,00114$;

$R^2 = 0,99992$; (Soma dos resíduos)² = $3,76545 \times 10^{-5}$

Parâmetros da curva analítica Cr (VI): $Y = 8,14286x + 0,00157$;

$R^2 = 0,99985$; (Soma dos resíduos)² = $9,02875 \times 10^{-5}$

Fig C1. A- Espectros UV-Vis de absorção, obtidos no modo varredura ($\lambda=200$ -850 nm) e B- Curva analítica obtida em $\lambda=664$ nm, para o corante Azul de metileno (Faixa: 0,1-4,0 mg L⁻¹).

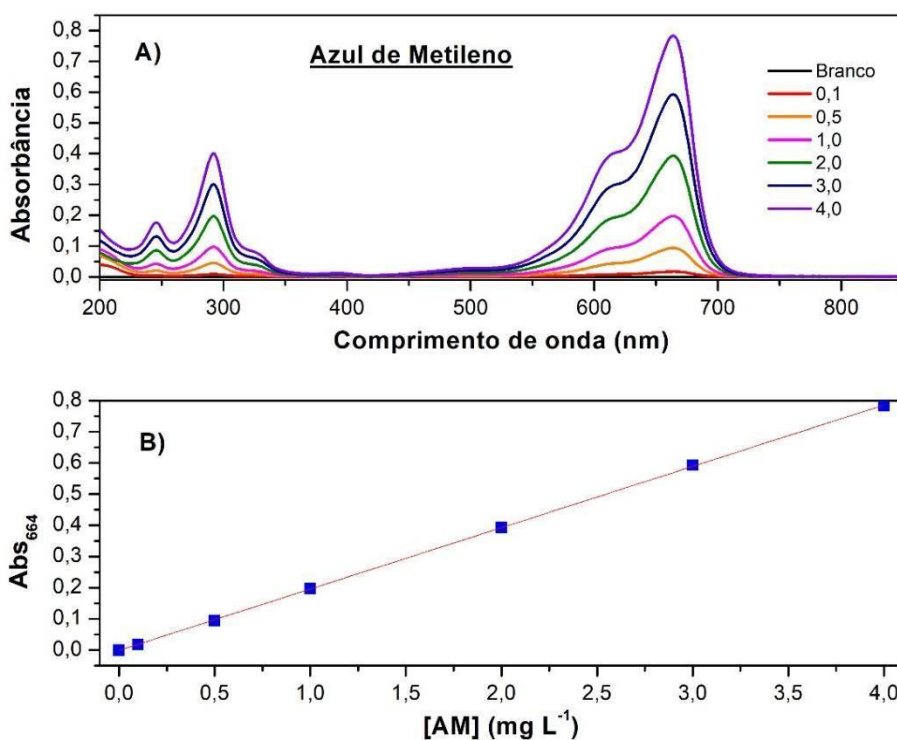
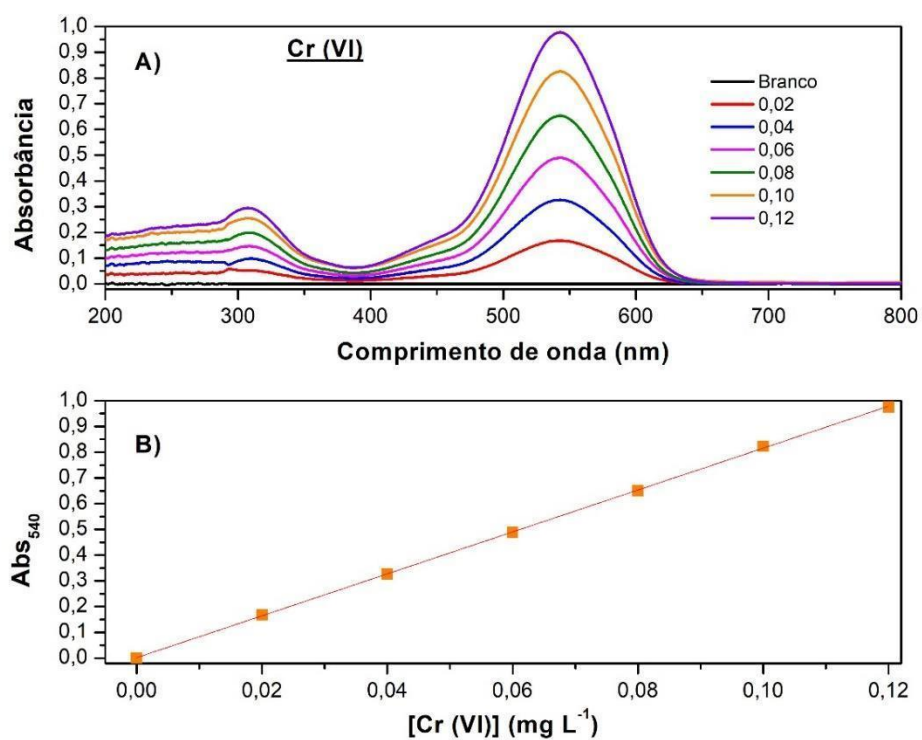


Fig C2. A- Espectros UV-Vis de absorção, obtidos no modo varredura ($\lambda=200-800$ nm) e B- Curva analítica obtida em $\lambda=540$ nm, para o Cromo (VI) (Faixa: 0,02-0,12 mg L⁻¹).



APÊNDICES D – Mapas elementares EDS

Figura D1. Imagens de MEV obtidas para CH (a), CHA-500°C-2:1 (d), CHA-500°C-4:1 (j), CHA-700°C-2:1 (o); Distribuição elemental de Silício - Si (b, e, k, p), Fósforo – P (c, f, l, q) nesses materiais; Distribuição elemental de Alumínio – Al (g, m, r) e Potássio - K (h, n, s) em CHA-500°C-2:1, CHA-500°C-4:1 e CHA-700°C-2:1 respectivamente; Distribuição elemental de Magnésio – Mg (i, t) em CHA-500°C-2:1 e CHA-700°C-2:1 respectivamente.

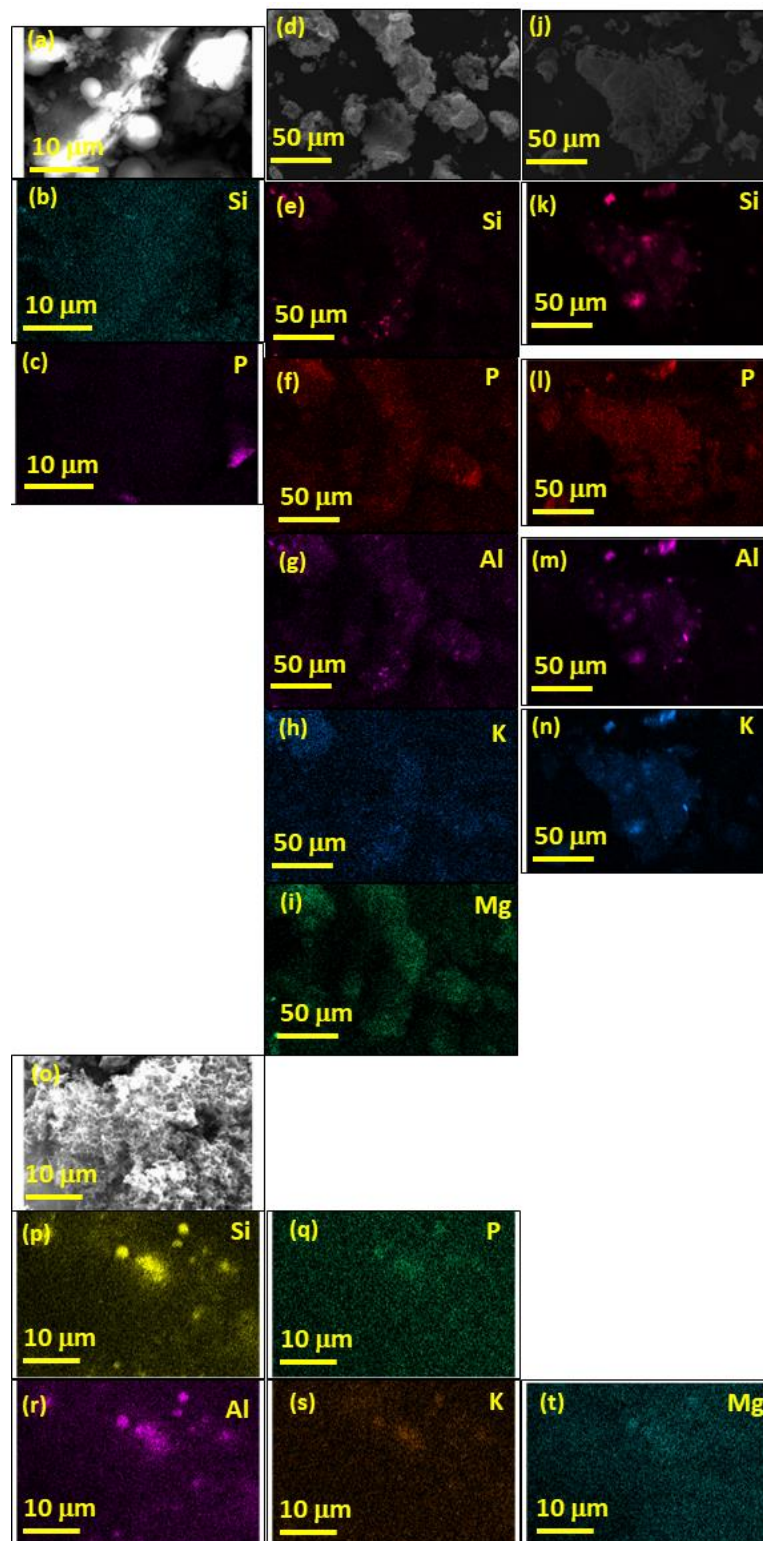


Figura D2. Imagens de MEV e respectiva distribuição elementar de Fe obtidas para CM-230°C (a, d), CM-250°C (b, e), CM-270°C (c, f), CMA-230°C-2:1-700°C (g, i), CMA-270°C-2:1-700°C (h, j), CMA-230°C-4:1-700°C (k, m) e CMA-250°C-4:1-700°C (l, n).

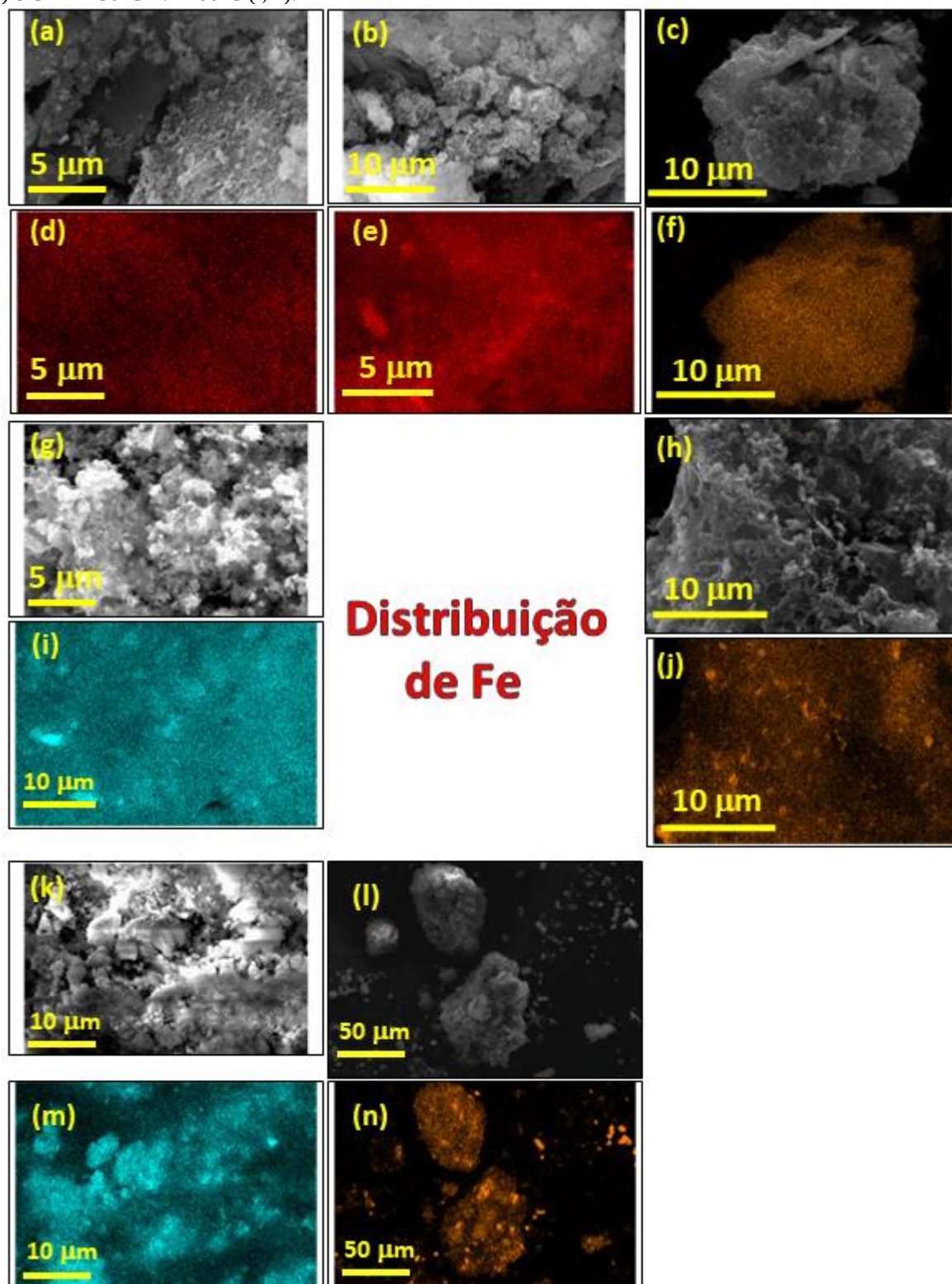
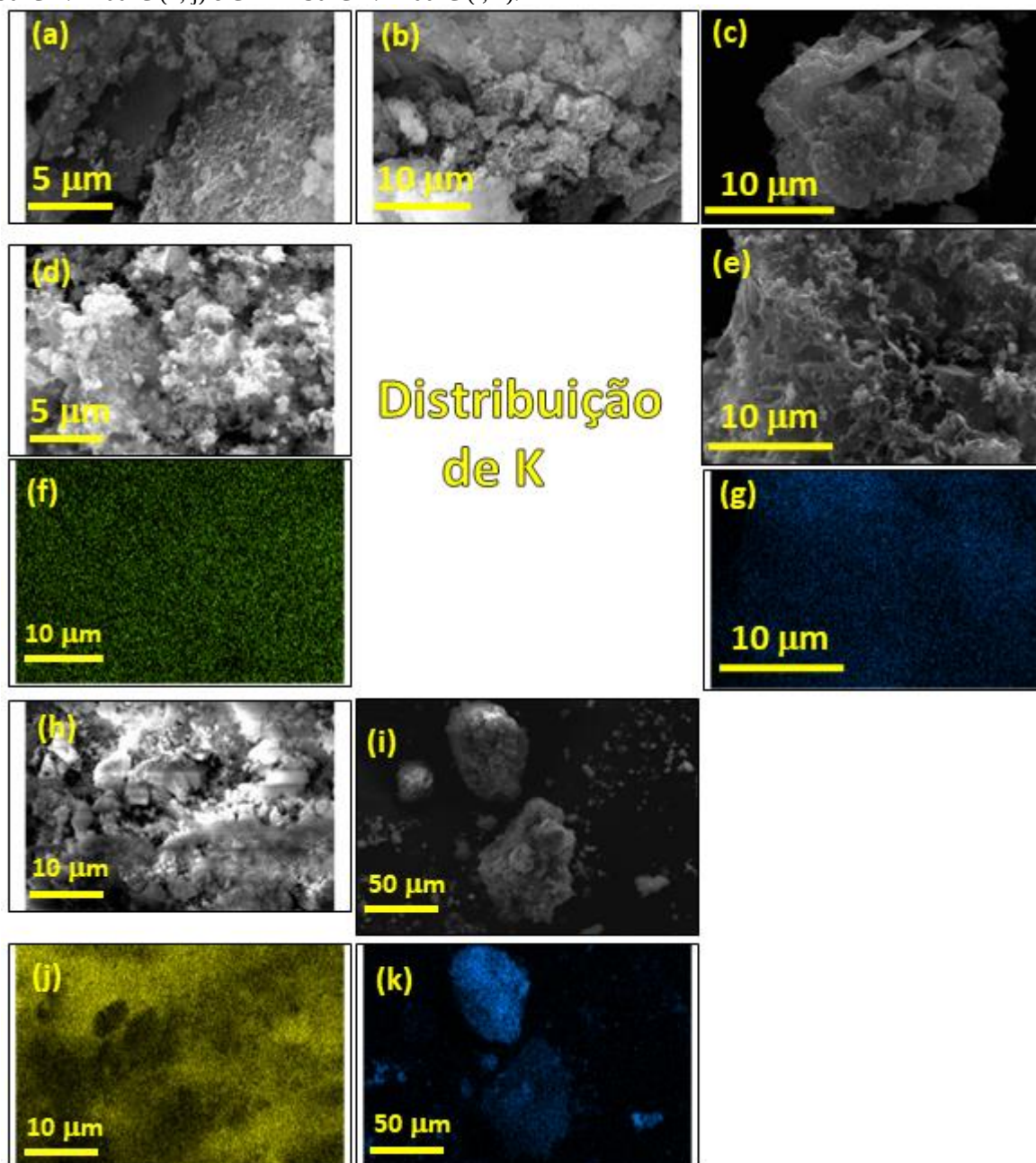


Figura D3. Imagens de MEV para CM-230°C, CM-250°C e CM-270°C (a, b, c); Imagens de MEV e respectiva distribuição elemental de K obtidas para CMA-230°C-2:1-700°C (d, f), CMA-270°C-2:1-700°C (e, g), CMA-230°C-4:1-700°C (h, j) e CMA-250°C-4:1-700°C (i, k).



Licenças de autorização para uso das imagens

Figura 1. Esquema da estrutura química da superfície do carvão hidrotérmico.

Autorização de uso pela ELSEVIER® na Licença n.º 5710180371113.

Publicação: M. SEVILLA; A.B. FUERTES. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, Carbon, Vol. 47/N. 9, p. 2289, Copyright® (2009).

Figura 3. a) Estruturas de ressonância do corante orgânico Azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$).
b) Forma reduzida e oxidada do Azul de metileno.

Licença de autorização creative commons by 4.0 DEED.

Publicação: KHAN, I. et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. Water, v. 14, n. 2, p. 242, 2022.

Figura 5. Diagrama de especiação química do Cromo (VI).

Autorização de uso pela ELSEVIER® na Licença n.º 5710190499505.

Publicação: Uyiosa Osagie Aigbe, Otolorin Adelaja Osibote. A review of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by sorption technique using nanomaterials, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 8/N. 6, p. 104503, Copyright® (2020)