

# RESSALVA

Atendendo solicitação do autor,  
o texto completo desta tese será  
disponibilizado somente a partir  
de 08/02/2026



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<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. 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<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. 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<sup>-1</sup>), fipronil (303,7-345,6 mg g<sup>-1</sup>) e Cr (VI) (20,32 mg g<sup>-1</sup>). 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<sup>-1</sup>), fipronil (303.7-345.6 mg g<sup>-1</sup>), and Cr (VI) (20.32 mg g<sup>-1</sup>). 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

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.</b> Esquema da estrutura química da superfície do carvão hidrotérmico. ....  | 23 |
| <b>Figura 2.</b> Esquema geral da produção do carvão magnético pelo método CHT: em duas etapas (a) e em etapa única (b). ....   | 26 |
| <b>Figura 3.</b> a) Estruturas de ressonância do corante orgânico Azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3ClS$ ).<br>b) Forma reduzida e oxidada do Azul de metileno.....  | 31 |
| <b>Figura 4.</b> a) Espécies químicas aniônicas do Cromo (VI).....  | 33 |
| <b>Figura 5.</b> Diagrama de especiação química do Cromo (VI).....  | 33 |
| <b>Figura 6.</b> Estrutura química do Fipronil (a) e dos metabólitos obtidos após degradação por:<br>(i) hidrólise: Fipronil-amida (b); (ii) redução: Fipronil-sulfeto (c); oxidação: Fipronil-sulfona<br>(d) e (iv) fotólise: Fipronil-dessulfínil (e). ....   | 36 |
| <b>Figura 7.</b> 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 |
| <b>Figura 8.</b> 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 |
| <b>Figura 9.</b> Esquema da ativação termoquímica utilizando KOH para a produção de carvões hidrotérmicos ativados (CHA) e carvões magnéticos ativados (CMA). ....  | 43 |
| <b>Figura 10.</b> Esquema dos experimentos de adsorção para remoção de Azul de metileno, Cromo (VI) e Fipronil utilizando-se os materiais carbonáceos produzidos nesta Tese. ....   | 48 |
| <b>Figura 11.</b> Diagrama de van Krevelen para CH e carvões hidrotérmicos ativados com KOH. ....   | 58 |
| <b>Figura 12.</b> 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 |
| <b>Figura 13.</b> 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 |
| <b>Figura 14.</b> 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 |
| <b>Figura 15.</b> 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 |
| <b>Figura 16.</b> 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 |
| <b>Figura 17.</b> 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);<br>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 |
| <b>Figura 18.</b> 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 |
| <b>Figura 19.</b> 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 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 20.</b> 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 |
| <b>Figura 21.</b> 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 |
| <b>Figura 22.</b> 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 |
| <b>Figura 23.</b> 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 |
| <b>Figura 24.</b> 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 |
| <b>Figura 25.</b> 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 |
| <b>Figura 26.</b> 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 |
| <b>Figura 27.</b> 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 |
| <b>Figura 28.</b> 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 <sup>a</sup> ou 1.400 Oe).....  | 85 |
| <b>Figura 29.</b> 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 |
| <b>Figura 30.</b> 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 |
| <b>Figura 31.</b> 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 |
| <b>Figura 32.</b> 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 |
| <b>Figura 33.</b> a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> 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 |
| <b>Figura 34.</b> a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> 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  |
| <b>Figura 35.</b> a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> 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  |
| <b>Figura 36.</b> 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  |
| <b>Figura 37.</b> 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  |
| <b>Figura 38.</b> Perfil cinético de adsorção do corante Azul de metileno no carvão hidrotérmico. (Condições experimentais - [AM]: 25,0 mg L <sup>-1</sup> ; dose de adsorvente: 6 g L <sup>-1</sup> ; Tempos de contato: 30, 60, 120, 240, 480 e 1440 min; pH: 6,0). ....   | 98  |
| <b>Figura 39.</b> 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 <sup>-1</sup> ; dose de adsorvente: 6 g L <sup>-1</sup> ; Tempos de contato: 30, 60, 120, 240, 480 e 1440 min; pH: 6,0). ....   | 100 |
| <b>Figura 40.</b> Isoterma de equilíbrio da adsorção do corante Azul de metileno pelo carvão hidrotérmico. (Condições experimentais - [AM]: 5,0-300,0 mg L <sup>-1</sup> ; Dose do adsorvente: 6 g L <sup>-1</sup> ; Tempo de contato: 240 min; pH natural da solução). ....   | 101 |
| <b>Figura 41.</b> 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 <sup>-1</sup> ; dose de adsorvente: 1 g L <sup>-1</sup> ; pH: 6,0; Tempo de contato: 24h.) ....  | 103 |
| <b>Figura 42.</b> 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 <sup>-1</sup> ; Dose de adsorvente: 1,0 g L <sup>-1</sup> ; Tempos de contato: 5, 10, 20, 45, 75, 120, 165, 225, 305 e 360 min; pH: 6,0). ....   | 104 |
| <b>Figura 43.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção do Azul de metileno usando CHA-700°C-4:1. (Condições experimentais - [AM]: 10,0-1200,0 mg L <sup>-1</sup> ; Dose do adsorvente: 1 g L <sup>-1</sup> ; Tempo de contato: 225 min; pH natural da solução). ....   | 106 |
| <b>Figura 44.</b> 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 <sup>-1</sup> ; dose de adsorvente: 1 g L <sup>-1</sup> ; Tempo de contato: 24h; pH: 6,0;). .... | 107 |
| <b>Figura 45.</b> 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 <sup>-1</sup> ; Dose de adsorvente: 1,0 g L <sup>-1</sup> ; Tempos de contato: 5, 10, 20, 45, 75, 120, 165, 225, 305 e 360 min; pH: 6,0). ....  | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 46.</b> 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 <sup>-1</sup> ; Dose do adsorvente: 1 g L <sup>-1</sup> ; Tempo de contato: 165 min; pH natural da solução).....  | 110 |
| <b>Figura 47.</b> Quantidade de cromo hexavalente removida pelos carvões magnéticos. (Condições experimentais- [Cr (VI)]: 1,0 mg L <sup>-1</sup> para CM-250°C e [Cr (VI)]: 2,5 mg L <sup>-1</sup> 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 <sup>-1</sup> para CM-250°C e 1 g L <sup>-1</sup> para os demais; Tempo: 24h; Agitação: 180 rpm). .....  | 112 |
| <b>Figura 48.</b> Isoterma de equilíbrio da adsorção de Cr (VI) utilizando a) CM-250°C (Condições experimentais - [Cr (VI)]: 0,3-1,1 mg L <sup>-1</sup> ; Dose de adsorvente: 0,5 g L <sup>-1</sup> ; 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 <sup>-1</sup> ; Tempo de contato: 24 h; Dose de adsorvente: 0,5 g L <sup>-1</sup> ; pH- 5) .....   | 114 |
| <b>Figura 49.</b> Quantidade de Fipronil adsorvida (mg g <sup>-1</sup> ) 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 <sup>-1</sup> ; Dose de adsorvente: 0,005 g L <sup>-1</sup> ; 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 |
| <b>Figura 50.</b> 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 <sup>-1</sup> ; Dose de adsorvente: 0,005 g L <sup>-1</sup> ; Tempos de contato: 0,08, 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 e 24h).....   | 118 |
| <b>Figura 51.</b> Quantidade de Fipronil removido (mg g <sup>-1</sup> ) 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 <sup>-1</sup> ; Dose de adsorvente: 0,005 g L <sup>-1</sup> ; 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 |
| <b>Figura 52.</b> Perfil cinético da remoção de Fipronil (mg g <sup>-1</sup> ) 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 <sup>-1</sup> ; Dose de adsorvente: 0,005 g L <sup>-1</sup> ; Tempos de contato: 0,08, 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 e 24h).....   | 124 |
| <b>Figura 53.</b> 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 |
| <b>Figura 54.</b> 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

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabela 1.</b> 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  |
| <b>Tabela 2.</b> Análise elementar CHN e determinação de Mg, Ca, K e Fe no carvão hidrotérmico e nos carvões hidrotérmicos ativados com KOH. ....   | 57  |
| <b>Tabela 3.</b> 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  |
| <b>Tabela 4.</b> Área específica ( $S_{BET}$ ), volume total de poro ( $V_i$ ), 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  |
| <b>Tabela 5.</b> 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  |
| <b>Tabela 6.</b> 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  |
| <b>Tabela 7.</b> 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  |
| <b>Tabela 8.</b> 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  |
| <b>Tabela 9.</b> Área específica ( $S_{BET}$ ), volume total de poro ( $V_i$ ), 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  |
| <b>Tabela 10.</b> 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  |
| <b>Tabela 11.</b> 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 |
| <b>Tabela 12.</b> 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 |
| <b>Tabela 13.</b> 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 |
| <b>Tabela 14.</b> 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 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabela 15.</b> 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 |
| <b>Tabela 16.</b> 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 |
| <b>Tabela 17.</b> 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 |
| <b>Tabela 18.</b> 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 |
| <b>Tabela 19.</b> 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

|           |   |
|-----------|---|
| $2\theta$ | Dobro do ângulo de difração de raio-X ( $\theta$ )  |
| $\alpha$  | 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 ( $\text{J mol}^{-1}$ )   |
| $\beta$   | 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 ( $\text{mg g}^{-1}$ )  |
| 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 ( $\text{mg L}^{-1}$ )                     |
| CHA       | Carvão hidrotérmico obtido por ativação termoquímica do CH com KOH em ambiente inerte de $\text{N}_2$ |
| CHT       | Carbonização hidrotérmica   |
| $C_0$     | Concentração inicial do soluto ( $\text{mg L}^{-1}$ )   |
| 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 $\text{N}_2$      |
| COD       | <i>Crystallography Open Database</i>  |
| CONAB     | Companhia Nacional de Abastecimento   |
| $C_t$     | Concentração do adsorvato em um instante t ( $\text{mg L}^{-1}$ )                                     |
| $D_p$     | 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 <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | 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 <sub>c</sub>                 | 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 <sub>1</sub>                 | Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min <sup>-1</sup> )                     |
| k <sub>2</sub>                 | Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )   |
| k <sub>p</sub>                 | Constante de velocidade de difusão intrapartícula (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) |
| K <sub>F</sub>                 | Constante de Freundlich (mg g <sup>-1</sup> )   |
| K <sub>L</sub>                 | Constante de ligação do modelo de Langmuir (L g <sup>-1</sup> )                           |
| K <sub>ow</sub>                | Coefficiente de partição octanol-água   |
| K <sub>T</sub>                 | 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 <sub>r</sub>                 | Magnetização remanescente (emu g <sup>-1</sup> )  |
| M <sub>s</sub>                 | Magnetização de saturação (emu g <sup>-1</sup> )  |
| n <sub>F</sub>                 | Expoente de adsorção do modelo de Freundlich  |
| O/C                            | Razão molar entre Oxigênio e Carbono  |
| p                              | Valor de p (medida estatística)   |
| p/p <sub>0</sub>               | 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 ( $\text{mg g}^{-1}$ )                                    |
| $q_t$                 | Quantidade adsorvida em um instante $t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )                               |
| $Q_0$                 | Capacidade máxima teórica de adsorção, obtida pelo modelo de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ ) |
| $Q_{\text{max}}$      | Capacidade máxima experimental de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )                            |
| $R_{\text{CHT}}$      | Rendimento de CHT  |
| $R_{\text{ativação}}$ | Rendimento da ativação termoquímica com KOH  |
| rpm                   | rotações por minuto  |
| $R^2$                 | Coefficiente de determinação   |
| $S_{\text{BET}}$      | Area específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )  |
| 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   |
| $V_{\text{mes}}$      | Volume de mesoporos ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )   |
| $V_{\text{mic}}$      | Volume de microporos ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )  |
| $V_t$                 | Volume total de poros ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )   |
| 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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....                                   | 41 |
| 4.3 Produção dos nanocompósitos carbonáceos magnéticos (carvões magnéticos) a partir do bagaço de cana-de-açúcar e Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ..... | 41 |
| 4.4 Ativação dos carvões hidrotérmicos e magnéticos por impregnação com KOH e tratamento termoquímico sob fluxo de N <sub>2</sub> .....                    | 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 <sub>2</sub> .....  | 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.

## 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 N<sub>2</sub>, 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 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ferro metálico (Fe<sup>0</sup>), carbeto de ferro (Fe<sub>3</sub>C) e no complexo Fe<sub>4</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. 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 CO<sub>2</sub>) 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](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@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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/safra/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 (CO<sub>2</sub>) 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.

FRËUNDLICH, H. M. F. Uber 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 CO<sub>2</sub> 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  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 TiO<sub>2</sub> 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 annum 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 Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>C/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 CO<sub>2</sub>: 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 CeO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> 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/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C spheres as an excellent catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 3, p. 935–937, 2010.
- 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/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals encapsulated in interconnected carbon nanospheres for superior lithium storage capability. *Carbon*, v. 57, p. 130–138, 2013.

ZHAO, 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ C core-shell nanoparticles with tunable sizes. *Nanotechnology*, v. 23, 2012.

ZHOU, L. et al. Development of carbon nanotubes/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 CO<sub>2</sub> capture on biomass-derived KOH-activated hydrochar established through hydrothermal carbonization with water-soaking pre-treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 9, 105074, 2021.