

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

GABRIELA BORIN BARIN

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE
CARBONO POR MÉTODO HIDROTÉRMICO A PARTIR DE BIOMASSA

SÃO CRISTÓVÃO
SERGIPE-BRASIL
2011

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE
CARBONO POR MÉTODO HIDROTÉRMICO A PARTIR DE BIOMASSA

GABRIELA BORIN BARIN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
como um dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF^a. Dr.^a LEDJANE SILVA BARRETO

SÃO CRISTÓVÃO
SERGIPE-BRASIL
2011

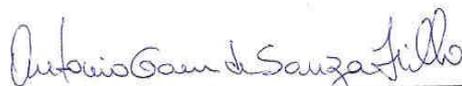
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO
POR MÉTODO HIDROTÉRMICO A PARTIR DE BIOMASSA.

GABRIELA BORIN BARIN

DESSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:


Prof.^a Ledjane Silva Barreto, Dr.


Prof. Antonio Gomes Souza Filho, Dr.


Prof.^a Iara de Fátima Gimenez, Dr.

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

G253p Barin, Gabriela Borin
Preparação e caracterização de nanoestruturas de carbono por método hidrotérmico a partir de biomassa / Gabriela Borin Barin. – São Cristóvão, 2011.
93 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2011.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Ledjane Silva Barreto

1. Nanoestruturas. 2. Nanocompósitos. 3. Carbono. 4. Biomassa. I. Título.

CDU 620.3:547.15

AGRADECIMENTOS

- A minha família, em especial a minha irmã Lu e aos meus avós, Lourdes e Victorino, que me apoiaram e acreditaram em mim em todos os momentos.
- A minha amada mãe, Rosa, a melhor mãe do mundo. Não seria possível agradecê-la por tudo que ela fez e faz por mim. Se hoje estou aqui, é por ela.
- A professora Ledjane por quem tenho imensa admiração profissional e pessoal. Muito obrigada por todos os ensinamentos, desde a graduação, pela sua generosidade e paciência. Por me inspirar a querer sempre mais.
- Ao professor Antonio Gomes e a Universidade Federal do Ceará pelas medidas de espectroscopia Raman.
- Ao professor Antonio Gomes e aos seus alunos pela acolhida e ajuda, especialmente, Aldilene, Cleânio, Nádia, Ezequiel e Agmael.
- Ao professor Neftalí Lenni VillaReal Carreño e a Universidade Federal de Pelotas pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura e BET.
- Ao professor Neftalí e aos seus alunos, Matheus e Cris, pela acolhida e disposição em ajudar.
- A todos do Núcleo de Materiais da UFPel pela ajuda na realização das medidas, em especial Ricardo, Petersson e Marcus.
- A professora Glória e a PEMM/UFRJ pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.
- Aos meus amigos queridos, Cris e Ricardo pela ajuda incondicional, por estarem sempre por perto para o que der e vier.

- Aos amigos do Laboratório de Síntese e Aplicação de Materiais (LSAM), Karine, Renata, Cecília e Ícaro.

- A todos do Núcleo de Materiais, professores e ao pessoal da secretaria, em especial a Kaká, pelo seu alto astral, ajuda e momentos de alegria.

- A todos os amigos do Laboratório de Cerâmicas, por fazer do nosso laboratório um lugar tão especial e acolhedor, Angélica, Alê, Cris, Celestino, Thiaguinho, Camila, Gisela, Patrícia, Elisiane, Sérgio, Resende, David, Carlos Henrique, Danisson, Michella e Val.

- A Tita e Lane, não apenas por estarem sempre dispostas a ajudar, mas principalmente pela amizade sincera, conselhos valiosos e carinho.

- Ao meu amor Edu, por estar ao meu lado todos estes anos, pelas palavras de apoio e momentos de carinho nas horas mais difíceis. Pelo amor lindo, sincero e compreensivo, que faz da minha vida mais feliz e colorida.

- A CAPES pelo financiamento do projeto Pró-Engenharia entre a UFS-UFRN-UFRJ.

A todos que fizeram desta etapa da minha vida um momento inesquecível.

Muito Obrigada

Gabi

RESUMO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO POR MÉTODO HIDROTÉRMICO A PARTIR DE BIOMASSA

A produção de materiais de carbono nanoestruturados pode constituir uma alternativa para a reutilização de resíduos provenientes da indústria petroquímica e atividades agrícolas, abrindo um caminho para o desenvolvimento de materiais “verdes” multifuncionais. Da indústria do processamento do coco, origina-se uma quantidade significativa de resíduos (45% do fruto). A casca, fibras e pó de coco são estudados extensivamente para a produção de materiais de carbono convencionais. A proposta deste trabalho foi produzir nanocompósitos de carbono-argila e nanoestruturas de carbono, via rota hidrotérmica. Para tanto foi utilizado o pó de coco *in natura* como precursor carbonáceo e argilas lamelares (montmorillonita e caulinita) e fibrosas (atapulgita e sepiolita). Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de Raios-X, espectroscopia Raman e no Infravermelho, Termogravimetria, Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET), e medidas de área superficial e porosidade por BET. A formação de carbono foi indicada pelos resultados de infravermelho com bandas em $\sim 1444\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1512\text{ cm}^{-1}$ atribuídas a C=C de grupos aromáticos. Os resultados de espectroscopia Raman evidenciaram a presença de espécies carbonáceas pelo aparecimento das bandas D e G atribuídas, respectivamente, a presença de desordem e cristalitos de grafite. A faixa de tamanho de partícula estimada a partir das bandas Raman está entre 8-33 nm. Os resultados de MEV mostraram que a morfologia do pó de coco foi preservada e todos os materiais obtidos apresentaram a formação de folhas sobrepostas e placas. Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível observar a formação de três tipos de nanoestruturas de carbono: folhas, fibras e nanopartículas. Observou-se a formação de folhas muito finas, de caráter predominantemente amorfo, bem como a presença de domínios grafiticos parcialmente ordenados, e nanopartículas de carbono dispersas.

Palavras-chave: biomassa, método hidrotérmico, nanoestruturas de carbono, nanocompósitos carbono-argila

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOSTRUCTURES BY HYDROTHERMAL ROUTE FROM BIOMASS

Nanostructured carbon materials production can constitute an alternative for a sustainable management of residues originated from petrochemical waste and agriculture activities, toward the development of multifunctional “green” materials. The coconut processing industry generate a significant amount of waste (45% of mass). The shell, fibers and coconut coir dust have been studied extensively to produce conventional carbon materials. The goal of this work was to produce carbon-clay nanocomposites and carbon nanostructures by hydrothermal route. By using coconut fiber residue as carbonaceous precursor along with lamellar (montmorillonite and kaolinite) and fibrous clays (sepiolite and attapulgite). The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, Raman and Infrared spectroscopy, thermogravimetry, scanning and transmission electron microscopy and area and porosity measurements by BET. Carbon phase formation was indicated by infrared results with bands at $\sim 1444\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1512\text{ cm}^{-1}$ assigned to C=C of aromatic groups. Raman spectroscopy results showed presence of carbonaceous species by the appearance of D and G bands assigned to disordered and graphitic crystallites, respectively. The estimated particle size based on Raman bands was found between 8-33 nm. SEM results showed that the morphology of coconut coir dust was preserved and all materials showed overlapping sheets and plates formation. In transmission electron microscopy (TEM) images it was possible to observe three types of carbon nanostructures: sheets, fibers and nanoparticles. It was observed the formation of very thin amorphous sheets, as well as the presence of partially ordered graphitic domains and disperse carbon nanoparticles.

Key-words: biomass, hydrothermal method, carbon nanostructures, carbon-clay nanocomposites

Sumário

Lista de Figuras.....	ix
Lista de Siglas.....	xiii
Capítulo 1 – Introdução.....	01
1.1 Propriedades e Aplicações da Casca, fibras e pó de coco na produção de carbonos especiais.....	03
1.2 Nanoestruturas de Carbono.....	04
1.3 Tecnologia Hidrotérmica	07
Capítulo 2 – Objetivos.....	10
Capítulo 3 – Metodologia Experimental.....	11
3.1- Preparação dos nanocompósitos de carbono-argila.....	11
3.2 Preparação das nanoestruturas de carbono	11
3.3 Técnicas de Caracterização.....	12
3.3.1 Difractometria de Raio-X.....	12
3.3.2 Espectroscopia Raman	12
3.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	12
3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	13
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	13
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	13

3.3.7	Medidas de Área e Porosidade	13
Capítulo 4 –	Resultados e Discussões.....	14
4.1 –	Caracterização Geral dos nanocompósitos com argilas especiais.....	14
4.1.1	Nanocompósitos carbono-montmorillonita (CM21) e carbono-caulinita (CC21).....	14
4.1.1.1	Caracterização por Espectroscopia Raman	14
4.1.1.2	Caracterização por Difração de Raios-x	16
4.1.1.3	Caracterização por Infravermelho.....	19
4.1.1.4	Caracterização por Termogravimetria.....	21
4.1.2	Nanocompósitos carbono-ataulgita (CA21) e carbono-sepiolita (CS21).....	24
4.1.2.1	Caracterização por Difração de Raios-x	24
4.1.2.2	Caracterização por Infravermelho	26
4.1.2.3	Caracterização por Termogravimetria.....	28
4.2	Caracterização Geral das Nanoestruturas de Carbono.....	30
4.2.1	Caracterização por Espectroscopia Raman.....	30
4.2.2	Caracterização por Difração de Raios-X.....	32
4.2.3	Caracterização por Infravermelho.....	34
4.2.4	Caracterização por Termogravimetria.....	36
4.3	Morfologia dos Nanocompósitos e Carbonos.....	39
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
4.3.1.1	Nanocompósitos carbono-montmorillonita (CM21) e carbono- caulinita (CC21).....	39
4.3.1.2	Nanocompósitos carbono-ataulgita (CA21) e carbono- sepiolita (CS21).....	42
4.3.1.3	Nanoestruturas de Carbono.....	45

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	48
4.3.2.1 Nanocompósitos carbono-montmorillonita (CM21) e carbono-caulinita (CC21).....	48
4.3.2.2 Nanocompósitos carbono-ataulgita (CA21) e carbono-sepiolita (CS21).....	50
4.3.2.3 Nanoestruturas de Carbono.....	54
4.4 Medidas de Área e Porosidade.....	57
Capítulo 5 – Conclusões.....	62
Capítulo 6 – Trabalhos Futuros.....	64
Capítulo 7 – Referencias Bibliográficas.....	65
Anexos.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro Raman dos nanocompósitos (a) CM21 e (b) CC21	15
Figura 2: Ilustração esquemática da estrutura da montmorillonita	16
Figura 3: Ilustração esquemática da estrutura da caulinita.....	17
Figura 4: Difratoformas de Raios-X da (a) MMT-IN, (b) MMT-HT (c) nanocompósito CM21.....	18
Figura 5: Difratoformas de Raios-X da (a) CAU-IN, (b) CAU-HT e (c) nanocompósito CC21.....	19
Figura 6: Espectro de FTIR da (a) MMT-IN, (b) MMT-HT (c) nanocompósito CM21.....	20
Figura 7: Espectro de FTIR da (a) CAU-IN, (b) CAU-HT e (c) nanocompósito CC21.....	21
Figura 8: Curva TGA (—) / DTG (---) da (a) MMT-IN, (b) MMT-HT e (c) nanocompósito CM21.....	22
Figura 9: TGA (—) / DTG (---) da (a) CAU-IN, (b) CAU-HT e (c) nanocompósito CC21.....	23
Figura 10: Difratoformas de Raios-X da (a) ATA-IN (b) ATA-HT, (c) nanocompósito CA21.....	25
Figura 11: Difratoformas de Raios-X: (a) SEP-IN (b) SEP-HT, (c) nanocompósito CS21.....	25
Figura 12: Espectro de FTIR da (a) ATA IN, (b) ATA-HT e (c) nanocompósito CA21.....	27
Figura 13: Espectro de FTIR da (a) SEP-IN, (b) SEP-HT (c) nanocompósito CS21.....	27
Figura 14: TGA (—) / DTG (---) da (a) ATA-IN, (b) ATA-HT e (c) nanocompósito CA21.....	28
Figura 15: TGA (—) / DTG (---) da (a) SEP-IN, (b) SEP-HT e (c) nanocompósito CS21.....	29
Figura 16: Espectro Raman do (a) CN, (b) CC, (c) CATA, (d) CSEP e (e) coco <i>in natura</i>	31

Figura 17: Difratogramas de Raios-X do (a) CN, (b) CM, (c) CC, (d) CATA, (e) CSEP e (f) pó de coco <i>in natura</i>	33
Figura 18: Espectro de FTIR do (a)CN, (b) CM, (c) CC, (d) CATA, (e) CSEP e (f) coco <i>in natura</i>	35
Figura 19: Curva TGA (—) / DTG (---) do (a) pó de coco <i>in natura</i> , (b) CN, (c) CM, (d) CC, (e) CATA e (f) CSEP.....	37
Figura 20: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó de coco <i>in natura</i> , aumento de 200 X (MACEDO, 2005).....	39
Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito CM21 (a) aumento de 100X e (b) aumento de 1000 X.....	40
Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito CC21 (a) aumento de 1800X e (b) aumento de 6000X.....	40
Figura 23: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da (a) MMT-IN (aumento de 1000X) e (b) CAU-IN (aumento de 6000X).....	41
Figura 24: Mapeamento de (a) carbono e (b) silício no nanocompósito CM21.....	42
Figura 25: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da (a) ATA-IN (aumento de 2000X) e da (b) SEP-IN (aumento de 5000X).....	42
Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito CA21 (1800 X).....	43
Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito CS21 (a) aumento 5000X e (b) aumento de 3000X.....	43
Figura 28: Mapeamento de (a) carbono e (b) silício no nanocompósito CA21.....	44
Figura 29: Figura 5 Mapeamento de (a) carbono e (b) silício no nanocompósito CS21.....	45
Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CN com aumento de (a) 100, (b) 200, (c) 700 e (d) 2700 X.....	46
Figura 31: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CM com aumento de (a) 3000X e (b) 8000X.....	46
Figura 32: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do CC (aumento de 1200X).....	47
Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CATA (aumento de 5000X).....	47

Figura 34: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do CSEP (aumento de 500 X).....	48
Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do CM21 (a) partícula de argila com nanopartículas de carbono (b) partícula de argila com nanopartículas de carbono e (c) folha de nanocompósito.....	49
Figura 36: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do CC21.....	50
Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do CA21.....	51
Figura 38: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do CA21.....	52
Figura 39: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do CS21.....	53
Figura 40: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão CN.....	55
Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do (a) CN e do (b) pó de coco <i>in natura</i> (BISPO, 2010).....	56
Figura 42: Classificação das isotermas de adsorção.....	57
Figura 43:(a) Isoterma de adsorção-dessorção do (a) CM21, (b) CC21 (c) CA21 e (d) CS21 (e) CN, (f) CC e (g) CSEP (h) CM e (i) CATA.....	58
Figura A1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do CC21.....	84
Figura A2: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MMT-HT.....	84
Figura A3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da CAU-HT.....	85
FiguraA4: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito CM21 (aumento de 300X) e (b) Espectro de Dispersão de Energia do nanocompósito CM21.....	85
Figura A5: Espectro de Dispersão de Energia do nanocompósito CC21.....	86
FiguraA6 Mapeamento de (a) oxigênio e (b) magnésio no nanocompósito CM21.....	86
Figura A7: Mapeamento de (a) ferro e (b) alumínio no nanocompósito CM21.....	87
Figura A8: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da ATA-HT.....	87
Figura A9: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da SEP-HT.....	88
FiguraA10: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do nanocompósito CA21.....	88

Figura A11: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito CA21.....	89
Figura A12: Espectro de Dispersão de Energia do nanocompósito CA21.....	89
Figura A13: Espectro de Dispersão de Energia do nanocompósito CS21.....	90
Figura A14: Mapeamento de (a) oxigênio e (b) magnésio no CA21.....	90
Figura A15: Mapeamento de (a) ferro e (b) alumínio no CA21.....	91
Figura A16: Mapeamento de (a) oxigênio e (b) magnésio no CS21.....	91
Figura A17: Mapeamento de (a) ferro e (b) alumínio no CS21.....	92
FiguraA18: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do CC.....	92
Figura A19: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão do CA21.....	93
FiguraA20: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do CS21.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATA-IN** = atapulgita *in natura*
- ATA-HT** = tapulgita tratada pelo método hidrotérmico
- CA21** = compósito carbono-atapulgita
- CATA** = carbono obtido da desmineralização da atapulgita
- CC** = carbono obtido da desmineralização da caulinita
- CC21** = compósito carbono-caulinita
- CAU-IN** = caulinita *in natura*
- CAU-HT** = caulinita tratada pelo método hidrotérmico
- CM** = carbono obtido da desmineralização da montmorillonita
- CM21** = compósito carbono-montmorillonita
- CN** = carbono obtido a partir do pó de coco *in natura*
- CS21** = compósito carbono-sepiolita
- CSEP** = carbono obtido da desmineralização da sepiolita
- MMT-IN** = montmorillonita *in natura*
- MMT-HT** = montmorillonita tratada pelo método hidrotérmico
- SEP-IN** = sepiolita *in natura*
- SEP-HT** = sepiolita tratada pelo método hidrotérmico

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Na história da humanidade o desenvolvimento social e econômico sempre esteve diretamente relacionado com a evolução tecnológica e a produção de novos materiais. Entretanto, o impacto deste desenvolvimento no meio ambiente acarreta sérios problemas como as alterações climáticas, a perda da biodiversidade, a desertificação e a degradação do ecossistema. Durante todas as fases do ciclo de vida de um produto são consumidas grandes quantidades de energia e recursos naturais, bem como são gerados grandes volumes de resíduos. Assim, é necessária a busca pelo desenvolvimento sustentável, incluindo neste contexto materiais e processos ambientalmente amigáveis, os quais estão sendo ativamente estudados nos últimos anos em todo o mundo [1-4].

A eco-tecnologia foi definida como o uso de métodos tecnológicos para a gestão ambiental de forma a minimizar os danos ao meio ambiente. No entanto, como a própria tecnologia é freqüentemente associada ao impacto ambiental, o termo eco-tecnologia também é relacionado às técnicas de remediação e às tecnologias mais limpas [5]. A eco-tecnologia contribui para ampliar a sustentabilidade dos sistemas naturais, tanto pela redução da necessidade de insumos para um mesmo nível de produção, quanto pela redução da poluição resultante do processo de produção, distribuição e consumo, utilizando com eficiência materiais não nocivos e energia renovável, e ao mesmo tempo conservando a biodiversidade [6].

O Brasil tem um grande potencial para geração de energia e desenvolvimento de novos materiais proveniente de recursos renováveis, o que se apresenta como uma alternativa para construção de uma plataforma eco-tecnológica, onde todo o ciclo de vida do material ou produto industrial, desde o precursor até o seu descarte, seja sustentável.

Dentre as principais fontes renováveis estão as biomassas que envolvem os resíduos orgânicos, plantas silvestres e resíduos agrícolas [7,8]. A biomassa é um *recurso renovável oriundo de matéria orgânica de origem animal ou vegetal* e cada vez mais atrai a atenção dos setores produtivos. É um precursor que gera um baixo impacto ambiental, reduzindo substancialmente as emissões de dióxido de carbono, de baixo custo, grande disponibilidade e rápida regeneração quando comparados a precursores não renováveis [9-11].

A biomassa é uma fonte para a produção de uma série de produtos ligados a diversos setores, tais como, energia, combustíveis líquidos, sólidos e gasosos, químicos, energia elétrica e materiais avançados com aplicações eletroquímicas [12], como suporte para adsorção de corantes [13], metais [14], carbono [15-16], dentre outros.

Biomassas, em geral, são compostas de uma variedade de polímeros orgânicos, que incluem celulose, hemicelulose e lignina. A porosidade estrutural da biomassa pode ser utilizada para adquirir uma estrutura porosa na transformação do polímero orgânico em carbono [15]. Diversos trabalhos na literatura apontam o potencial da biomassa na produção de materiais carbonáceos [13,16-20].

Wang e colaboradores obtiveram nanoestruturas de carbono grafítico a partir de compósitos de Fe/polímero condutor/biomassa (filtro de papel comercial, algodão e madeira) via pirólise assistida por microondas. Foi observado que a morfologia e as características texturais das biomassas foram preservadas. Pelos resultados de difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão foi possível constatar a transformação da biomassa em um material grafítico, com a formação de novos poros e alta área superficial, favorecendo a aplicação deste material em armazenamento/conversão de energia e eletrocatalise [15].

Stephan e colaboradores reportaram a síntese de grafite pirolítico a partir de biomassa (fibra de bananeira) para aplicação como material anodo em baterias de lítio. As fibras foram ativadas quimicamente e pirolisadas sob atmosfera de nitrogênio por 1 hora a 800°C. Foi observado o caráter desordenado do material carbonáceo, característica que favoreceu a aplicação destes materiais em baterias, por promover sítios para acomodação do lítio entre as lamelas de grafite desorganizadas [21].

No presente trabalho a biomassa agroindustrial utilizada como precursora dos materiais carbonáceos foi o pó de coco, resíduo gerado na indústria de produção de fibras longas de coco. Da indústria de processamento do coco verde ou maduro origina-se uma quantidade significativa de resíduos, fibras curtas e pó [22].

No Brasil a plantação de coqueiros se estende por todo o litoral, do Pará ao Rio de Janeiro, entretanto, 95% dos coqueirais se localizam no nordeste concentrados na região que vai do norte do Ceará ao sul da Bahia e o estado de Sergipe é o quinto estado mais produtivo com 91,9 milhões de frutos dentro da produção nacional. Ao mesmo tempo em que a produção do coco tem importância econômica e social por ser uma atividade geradora de emprego e renda, empregando mão-de-obra durante todo o ano, a quantidade de resíduos gerada pela agroindústria do coco é preocupante já que 45% do

fruto transformam-se em resíduos [23]. Os dados são indicativos da necessidade de se encontrar alternativas tecnológicas viáveis para a diminuição da poluição ambiental causada pelo acúmulo destes resíduos em lixões e aterros sanitários [24].

Na forma *in natura* ou processada, a casca e fibras de coco se apresentam como um material versátil e serão apresentados alguns trabalhos que exemplificam seu potencial.

1.1. Propriedades e Aplicações da Casca, fibras e pó de coco na produção de carbonos especiais

A casca do coco pode ser utilizada na remoção de metais dissolvidos e compostos orgânicos de águas residuais urbanas e industriais através da biossorção, processo onde ocorre a fixação de metal por parte da biomassa. A biossorção é um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica, realizado tanto por biomassa viva quanto por biomassa morta, no qual atuam forças físico-químicas que promovem a atração e a ligação do íon metálico, molécula ou material particulado à biomassa. Dentre os mecanismos envolvidos na biossorção, destacam-se a troca iônica, adsorção, complexação, precipitação e cristalização [25].

No caso particular do pó de coco as propriedades de sorção são devidas principalmente à troca iônica ou reações de complexação que os principais constituintes da casca do coco, lignina e celulose, e grupos funcionais tais como hidroxila, carbonila e grupos carboxílicos fazem com cátions metálicos [26, 27].

Bhatnagar e colaboradores reportaram na literatura a vasta utilização de biossorventes à base de resíduos do coco para o tratamento de água. Na remoção de metais pesados, por exemplo, os resíduos do coco mostram-se eficientes atingindo 91% de adsorção de Cr(III) em 30 min, possuindo capacidade de adsorção máxima de 18,25 $\mu\text{mol/g}$ [26,28].

A síntese de carbono ativo a partir dos resíduos do coco utilizando principalmente rotas de ativação química e física é extensivamente estudada [27, 29-34].

Manju e colaboradores relataram na literatura a produção de carbono a partir da casca do coco e estudaram as propriedades de adsorção de arsênio deste material. Observou-se que a capacidade de adsorção foi afetada pela temperatura, aumentando de 146,30 para 158,65 mg/g com o aumento da temperatura de 30°C para 60°C [35].

Macedo e colaboradores estudaram a obtenção de carbono ativado via ativação química e pirólise, a partir do pó de coco. O material obtido caracterizou-se pela presença de mesoporos (diâmetro dos poros entre 20-40 Å) o que possibilitou a aplicação deste material na adsorção dos corantes amarelo de remazol e azul de metileno. A capacidade de adsorção do carbono ativado para o azul de metileno foi de 14,36 mg/g [22].

Yang e colaboradores reportaram a preparação de carbono ativo a partir da casca do coco. A preparação ocorreu em duas etapas, pirólise até 1000°C seguido de diferentes processos de ativação (por microondas, vapor, CO₂). Foi observado que mesmo com diferentes processos de ativação não houve variação nos grupos funcionais da superfície destes materiais. Todos os materiais obtidos apresentaram alta área superficial com a presença de ultra microporos [36].

Carbono ativado a partir dos resíduos do beneficiamento das fibras de coco também é utilizado para tecnologias de purificação de gases, como catalisador ou suporte de catalisador em processos catalíticos, como materiais de eletrodos em dispositivos e processos eletroquímicos [36-39].

Os estudos na literatura mostram que o pó de coco é largamente utilizado na produção de materiais convencionais. O escopo deste trabalho foi buscar alternativas para agregar valor e verificar o potencial da casca e pó de coco na obtenção de nanoestruturas de carbono.

1.2. Nanoestruturas de Carbono

Nanoestruturas de carbono com diferentes morfologias tais como fulerenos, grafenos, nanotubos de carbono (“single-walled” e “multi-walled”) nanofibras de carbono, nanocápsulas de carbono e nanoesferas recebem grande atenção devido à versatilidade de suas propriedades químicas e físicas, como resistência química, mecânica, boa condutividade térmica e elétrica e elevada área superficial [40] o que os tornam adequados para aplicações em capacitores [41], eletrodos [42], carreamento de drogas [43], armazenamento de hidrogênio [44], entre outros.

As propriedades físicas, químicas e eletrônicas das nanoestruturas de carbono são fortemente relacionadas à conformação estrutural do carbono e, assim, seu estado de hibridização. A influência da configuração eletrônica gera diferentes graus de ordenamento e influi na formação das diferentes nanoestruturas. O controle estrutural e

morfológico é fortemente influenciado pelos métodos de síntese desses materiais [45, 46].

No caso particular das folhas de grafeno, desde o trabalho pioneiro de Novoselov e Geim em 2004, estas nanoestruturas são extensivamente estudadas devido as suas excelentes propriedades [47], conseqüência da sua estrutura única formada por uma monocamada de átomos de carbono arranjados em uma rede bidimensional com todos os seus átomos expostos na superfície. As folhas de grafeno apresentam uma elevada resistência mecânica ($>1060\text{GPa}$), alta condutividade térmica ($\sim 3000\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$) e uma alta área de superfície específica ($2600\text{ m}^2/\text{g}$) [48], podendo ser utilizadas na confecção de transistores, detectores químicos ultra sensíveis e interconectores [49].

Trabalhos na literatura relatam a preparação de folhas de carbono e estruturas grafeno-like a partir de diferentes métodos de preparação. Juang e colaboradores sintetizaram folhas de grafeno em um sistema de Ni/SiC a temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$. Uma camada de 200 nm de Ni foi depositada no substrato de SiC por evaporação por feixe de elétrons. Os substratos foram colocados em uma câmara de vácuo e a pressão foi reduzida até 10^{-7} Torr . Durante o aquecimento, feito rapidamente, o Ni em contato com o substrato reagiu com o SiC formando uma fase mista siliceto de níquel/carbono, o que resultou em átomos de carbono difundindo para dentro da camada de Ni. Durante a fase de resfriamento os átomos de carbono precipitaram sobre a superfície livre do Ni, formando camadas de grafenos [48].

Zhu e colaboradores obtiveram folhas de carbono através de um sistema de deposição química em fase vapor assistido por plasma (PECVD), com temperatura do substrato entre $650\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$. Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução observou-se que as folhas se auto estruturam em camadas paralelas de 1, 2 e até 7 folhas de grafeno e que as bordas destas folhas possuíam menos de 1 nm de espessura. Também foram observadas franjas paralelas com distanciamento de $0,34\text{ nm}$ uma das outras, aproximadamente o espaço (002) do grafite. A área superficial das folhas calculada pelo método BET foi de $1000\text{m}^2/\text{g}$, valor que se encontra entre o valor teórico para uma dupla camada ($1315\text{m}^2/\text{g}$) e tripla camada ($877\text{m}^2/\text{g}$) de folhas de grafeno [50].

Ju e colaboradores estudaram a preparação de folhas de carbono através da pirólise de dicloreto de metileno e ferroceno na presença de fitas de cobre ou magnésio em autoclave fechada. As temperaturas de reação variaram entre $300\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ durante o intervalo de tempo que variou entre $30\text{-}180\text{ min}$. Pelas imagens de microscopia

eletrônica de varredura observou-se a predominância de estruturas grafeno-like que recobriram uniformemente a fita do metal. Pela microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi possível observar o caráter desordenado destas folhas. Variando o tempo e a temperatura da pirólise observou-se que quanto menor a temperatura mais fina era a folha formada. Também foi observado que o aumento do tempo de reação de 60 min para 180 min foi favorável na formação das nanofolhas [51].

Xiao e colaboradores obtiveram folhas de carbono através do método solvotérmico. A carbonização foi realizada em uma autoclave a 600°C por 12 horas, utilizando a sacarose como precursor carbonáceo e o etanol como solvente. Pelos resultados observaram-se a presença de folhas, de caráter desordenado, dispostas em camadas com diferentes orientações. [52].

Diversos trabalhos relatam a síntese de folhas de grafeno através da redução química e esfoliação do grafite. [53-55]. Long e colaboradores utilizaram a redução química em associação com a redução hidrotérmica do grafite para sintetizar folhas de grafeno dopadas com nitrogênio. A redução química foi realizada sob condições hidrotérmicas (80-200°C) com amônia e hidrato de hidrazina. Pela microscopia eletrônica de varredura observou-se que em temperaturas mais baixas (<120°C) as folhas estão dispostas mais separadamente, enquanto que em temperaturas mais elevadas (200°C) elas tendem a se agregar formando partículas de 1-5 µm. Observou-se que através desta síntese foi possível produzir folhas contendo nitrogênio homogeneamente distribuído e com isso espera-se que estas nanoestruturas apresentem melhores propriedades elétricas com aplicações potenciais em supercapacitores [56].

Os trabalhos apresentados mostram a importância tecnológica, com aplicação em diferentes áreas, das nanoestruturas de carbono, em especial as folhas e estruturas grafeno-like. Entretanto há dificuldades nas rotas de preparação destas estruturas que contenham algum grau de organização. Dificuldades de processo [47, 57-59], no que se diz respeito a temperaturas elevadas de produção e utilização de solventes/reagentes não renováveis, e até mesmo de material precursor, já que para se utilizar rotas mais simples na produção destas folhas, dificilmente é utilizado outra fonte a não ser o grafite [60-64]. Sendo assim, existe um interesse crescente no desenvolvimento de processos que não agridam o meio ambiente, de baixo custo, baixo consumo de energia para a síntese destas nanoestruturas.

1.3. Tecnologia Hidrotérmica

O conceito da química sustentável representa uma área da inovação a qual se preocupa não somente com a preservação dos recursos, mas também com o desenvolvimento dos processos utilizados na indústria. A química sustentável aspira produzir materiais de alta qualidade através de processos e tecnologias ambientalmente amigáveis utilizando, preferencialmente, recursos renováveis como material precursor.

Neste contexto a carbonização hidrotérmica (HTC) é apontada como uma ferramenta importante no processamento de materiais avançados, por ser uma tecnologia capaz de produzir nanomateriais interessantes sem agredir o meio ambiente.

O método hidrotérmico oferece vantagens para o processamento de nanomateriais. Estes requerem o controle sobre suas características físico-químicas, principalmente se forem utilizados como materiais funcionais. À medida que o tamanho é reduzido à escala nanométrica, os materiais exibem propriedades físicas e mecânicas peculiares como o aumento da resistência mecânica e do calor específico e a diminuição da resistividade elétrica. Aliado a isso, a técnica facilita questões como melhor controle da nucleação, minimização de poluição pelo processamento em sistema fechado, elevadas taxas de conversão, controle de forma mais eficiente e processamento em baixa temperatura na presença de solvente adequado [65].

A partir da carbonização hidrotérmica é possível transformar biomassa ou precursores derivados da biomassa (carboidratos) em materiais carbonáceos. De acordo com diferentes condições experimentais e mecanismos de reação, o processo hidrotérmico pode ser classificado em dois tipos. Baseado na pirólise da biomassa, o processo HTC de alta temperatura, que ocorre entre 300 e 800°C, é utilizado na síntese de nanotubos de carbono, grafite e carbono ativado. O outro tipo é o processo HTC de baixa temperatura que é realizada até 250°C. Através deste processo é possível obter materiais carbonáceos decorados com grupos funcionais polares via mecanismo de desidratação e polimerização. A presença destes grupos na superfície oferece a possibilidade de funcionalização adicional e torna o material mais hidrofílico, com maior capacidade de dispersão em água [66].

A partir da carbonização hidrotérmica a baixa temperatura é possível obter esferas de carbono a partir de carboidratos como açúcar, ciclodextrinas, frutose, sacarose, celulose e amido. A formação destes materiais inclui processos de desidratação, condensação, polimerização e aromatização.

Comparado com outras rotas o processo hidrotérmico possui vantagens como não utilizar solventes orgânicos, catalisadores, surfactantes, é um processo espontâneo, não há grande consumo de energia, gera baixo impacto toxicológico, utiliza fontes renováveis e apenas uma quantidade mínima de dióxido de carbono é liberada durante o processo [66-69].

Na carbonização hidrotérmica de carboidratos o processo de formação e a estrutura final do material são complicados e um esquema claro ainda não foi reportado na literatura.

O tratamento de materiais de carbono sob condições hidrotérmicas aumenta ou modifica a solubilidade destes materiais, além de acelerar a interação física e química entre reagentes e solventes, facilitar reações iônicas e ácido/base e conduzir a precipitação/formação de estruturas carbonáceas [66].

Estas características estão motivando a crescente utilização dos métodos hidrotérmicos no processamento de materiais nanoestruturados de carbono para uma diversidade de aplicações tecnológicas, tais como, eletrônica, optoeletrônica, catálise, cerâmicas, materiais para estocagem magnética de dados, biomédicos, biofotônica, etc [70,71].

Através da HTC é possível obter materiais porosos, híbridos, nanofibras, materiais dopados com nitrogênio, nanoesferas, entre outros com aplicações diretas na indústria como catálise, purificação de água, armazenamento de energia, sequestro de CO₂ e aplicações eletroquímicas [72-75].

Diversos trabalhos na literatura descrevem a utilização da tecnologia hidrotérmica para obter nanoestruturas de carbono a partir de biomassa bruta, carboidratos e derivados [76] e materiais lignocelulósicos. No caso da conversão hidrotérmica da biomassa bruta, o processo pode ser dividido em dois tipos de acordo com as condições de síntese e produtos finais: (a) gaseificação hidrotérmica em água supercrítica/subcrítica onde os materiais carbonáceos sólidos são convertidos em uma mistura de gases inflamáveis e (b) carbonização hidrotérmica em água quente comprimida que gera tanto material carbonáceo sólido quanto líquidos orgânicos solúveis em água. Estes líquidos orgânicos ou bio-óleo, como são chamados, são constituídos basicamente de ácidos carboxílicos, cetonas e derivados fenólicos. Já o material carbonáceo sólido pode ser classificado como “bio-carvão”, o qual é definido como “carvão vegetal refinado com alto teor de carbono orgânico e altamente resistente a decomposição”. A estrutura e a composição do bio-carvão depende fortemente da

técnica de produção. O bio-carvão obtido a partir da carbonização hidrotérmica possui um maior rendimento, embora menor resistência a decomposição quando comparado àquele obtido por métodos de pirólise [66].

No processo de carbonização hidrotérmica da biomassa bruta o material carbonáceo resultante é fortemente influenciado pela composição e morfologia do precursor [66]. Em estudos realizados por Hu e colaboradores utilizando diferentes precursores para obtenção de materiais carbonáceos, foi observado que as biomassas constituídas de tecidos “duros”, ou seja, que contem estruturas celulósicas cristalinas, bem organizadas, tendem a preservar sua morfologia, mesmo em micro e macro escala [66]. Por outro lado precursores constituídos de tecidos flexíveis, sem ordenamento, como os carboidratos [67, 76-79] tendem a perder sua estrutura original, formando nanopartículas de carbono globulares.

Não são descritos na literatura trabalhos utilizando pó de coco para obter folhas de carbono contendo algum grau de organização via carbonização hidrotérmica. No presente trabalho o pó da casca de coco foi escolhido como precursor carbonáceo por possuir morfologia predominantemente composta de folhas sobrepostas, formando placas o que o torna um precursor potencial para obtenção de estruturas grafeno-like.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Preparar e caracterizar nanoestruturas de carbono via rota hidrotérmica utilizando o pó da casca do coco como precursor carbonáceo.

Objetivos Específicos

-Preparar e caracterizar nanocompósitos de carbono-argila lamelar (montmorillonita e caulinita);

-Preparar e caracterizar nanocompósitos de carbono-argila fibrosa (atapulgita e sepiolita);

- Preparar e caracterizar nanoestruturas de carbono obtidas a partir do pó de coco *in natura* e aquelas resultantes da desmineralização dos nanocompósitos com argilas.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos nanocompósitos de carbono-argila

O pó da casca de coco *in natura* foi previamente peneirado e amostras de 300 mm (48 mesh) foram utilizadas na preparação das amostras subseqüentes. Foi feito inicialmente uma mistura física de proporção 2:1 de pó de coco com argila (montmorillonita, caulinita, atapulgita e sepiolita). No método hidrotérmico, 1g da mistura foi agitada por 30 minutos em um dispersor do tipo turrax com 20 ml de água destilada. A mistura foi pirolisada a 250°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e isoterma de 4 horas em uma autoclave com capacidade de 80 mL. O sólido resultante foi lavado abundantemente com água destilada e posteriormente foi seco a 120 °C durante 4 horas.

3.2 Preparação das nanoestruturas de carbono

Para a preparação das nanoestruturas de carbono 1 g do pó de coco foi agitada por 30 minutos em um dispersor do tipo turrax com água destilada e foi seguido o mesmo procedimento acima.

Amostras contendo nanoestruturas de carbono também foram obtidas após a retirada da fase inorgânica dos nanocompósitos. A desmineralização foi feita em uma autoclave, na presença de ácido fluorídrico concentrado (HF). A desmineralização foi realizada a 150°C por 2 horas. O sólido resultante foi lavado com água destilada e seco a 120°C por 4 horas.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Difratometria de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X das amostras na forma de pó foram obtidos em um difratômetro Rigaku, operando em modo de varredura, com radiação de Cu-K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) e filtro de níquel, com voltagem de 40 KV e corrente de 40 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de 5°/min em 2 θ .

3.3.2 Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman, na Universidade Federal do Ceará (Departamento de Física).

Os espectros Raman foram obtidos em um aparelho da Jobin-Yvon, modelo T64000, equipado com um sistema de detecção CCD (charge couple device) para detectar a luz espalhada, refrigerado a nitrogênio líquido. Os espectros Raman obtidos foram excitados com laser VERDI-VS trabalhando na linha 532 nm (2,33 eV). O feixe do laser foi focalizado utilizando um microscópio Olympus equipado com uma lente objetiva Nikon 50 X.

Também foram realizadas medidas em um Microscópio Raman Confocal, modelo alfa 300 da WITec usando a linha 532 nm para excitação. Foi utilizada a lente (objetiva) de 100x e as medidas foram feitas com 10 acumulações de 30s, com mapa de 40x40.

3.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de modelo VARIAN 640-IR FTIR Spectrometer. Foram feitas 16 acumulações com resolução de 4 cm $^{-1}$ com varredura no intervalo de 4000 a 600 cm $^{-1}$, utilizando o método de reflectância.

3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas em um TGA-DTA, TA Instruments, modelo SDT 2960, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de N₂ (100mL/min). As medidas foram feitas em porta amostras de alumina e foram utilizadas em média 8 mg de amostra.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas no Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis (CTGás) – UNPA.LABEMAT, Natal-RN e na Universidade Federal de Pelotas, RS. As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo SSX – 550. As amostras foram presas com fita de carbono e metalizadas com ouro.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As microscopias eletrônicas de transmissão foram realizadas na Universidade Federal do Rio de Janeiro (PEMM/UFRJ) e no Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg/CNRS – Département de Surfaces et Interfaces – France.

As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio de transmissão TOPCON 02B 200KV, PP=UHR, com definição de 0.18 nm com sistema de EDX Noran e um microscópio JEOL 2100 FCs 200KV, PP=HR, com definição de 0.22 nm com sistema de EDX Termo-Noran.

3.3.7 Medidas de Área e Porosidade

As medidas de área e porosidade foram realizadas em um equipamento Quantachrome, modelo Autosorb-1. Foi realizada a leitura de 40 pontos de adsorção e 40 pontos de dessorção, com área superficial determinada por 5 pontos.

As amostras foram degaseificadas a 200 °C por 2 horas imediatamente antes de ser colocada na estação de análise.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO GERAL DOS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILAS ESPECIAIS

Foram preparados nanocompósitos de carbono com argilas lamelares e fibrosas, assim os resultados estão organizados de acordo com as características dos dois tipos de argilas.

4.1.1 Nanocompósitos carbono-montmorillonita (CM21) e carbono-caulinita (CC21)

4.1.1.1 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman pode ser utilizada sinergicamente com outras técnicas de caracterização como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que permite visualizar diretamente as texturas das nanoestruturas, e a difração de raios-X (DRX) que permite não só diferenciar as estruturas de carbono entre si, mas também determinar o grau em que uma determinada forma de carbono se aproxima da estrutura gráfica. Enquanto que o Raman é capaz de identificar tipos de ligações, fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina e estimando o tamanho das partículas, e assim obter uma análise mais completa da estrutura dos carbonos [80, 81].

Para materiais carbonáceos em geral, as bandas D e G são as mais estudadas. A banda D, modo Raman no intervalo de 1200-1400 cm^{-1} está relacionada a imperfeições na estrutura do grafite sp^2 (desordenamento na estrutura, diminuição no tamanho dos cristais, distorção na rede, presença de heteroátomos [82,83] e está fisicamente relacionada com o modo de respiração no plano do anel hexagonal do carbono (simetria A_{1g}). A banda G, modo Raman no intervalo de 1500-1600 cm^{-1} , indica a presença de cristalito de grafite e é atribuída ao modo de estiramento de ligações sp^2 do carbono grafite (simetria E_{2g}) [84]. Tradicionalmente os índices de grafitação mais utilizados na literatura são os formulados por Knight e White [84] baseado no trabalho de Tuinstra e Koenig [83], que concluíram que a relação entre as intensidades integradas das bandas

D e G (I_D/I_G) é inversamente proporcional ao tamanho dos cristalitos no plano (L_a). Para carbonos desordenados e nanoestruturas esta relação é aplicada no cálculo de L_a (com um coeficiente de 4,4 para energia do laser igual a 2,41 eV), utilizando a relação entre as áreas integradas das duas bandas.

A relação I_D/I_G depende fortemente da energia do laser [85,86]. Esta dependência é observada nos diferentes materiais gráfiticos, tais como carbono amorfo, nanotubos de carbono, grafite desordenado, esponjas de carbono, etc [85, 87]. E assim, a relação desenvolvida por Knight e White poderia apenas ser utilizada para a energia de laser igual a 2,41 eV (514,5 nm). Cançado e colaboradores [88] desenvolveram um estudo com diferentes energias de laser (E_l) a fim de encontrar uma expressão na qual, o L_a pudesse ser calculado com diferentes energias de excitação. Este modelo foi montado para partículas cristalinas cujo principal defeito é a borda. Pelo ajuste dos dados uma expressão geral foi desenvolvida (1) a fim de se calcular o valor de L_a a partir da relação I_D/I_G utilizando qualquer linha de laser.

$$L_a(nm) = \frac{560}{E_l^4 (eV)} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

Na figura 1 (a) e (b) observa-se o resultado de espectroscopia Raman para o CM21, e para o CC21, respectivamente. Ambos apresentaram bandas em torno de 1340 cm^{-1} , atribuída a banda D e em torno de 1590 cm^{-1} atribuída a banda G.

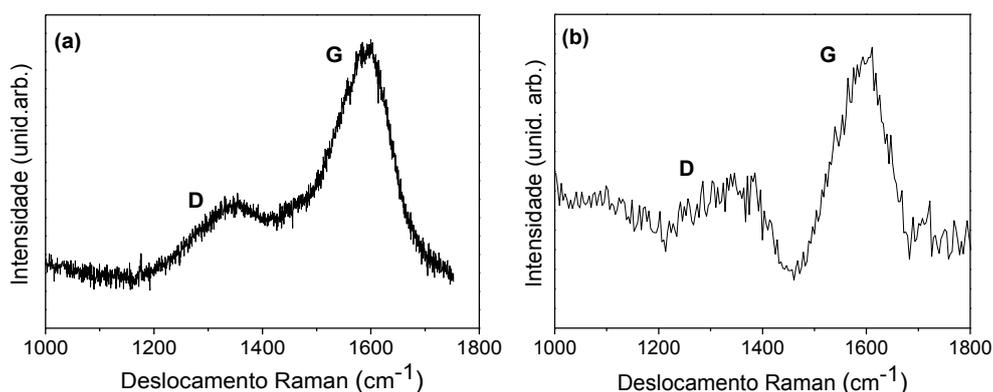


Figura 1: Espectro Raman dos nanocompósitos (a) CM21 e (b) CC21.

A partir da deconvolução das bandas D e G foi possível estimar o valor do parâmetro I_D/I_G . Aplicando este parâmetro na equação (1) foi possível estimar o La (tamanho do cristalito no plano) para o CM21 e para o CC21. Para o CM21 a relação I_D/I_G foi igual a 0,57 e o La médio foi estimado em 33 nm. Já para o CC21 a relação I_D/I_G foi igual a 0,93 e o La médio foi estimado em 20 nm.

Vale salientar que, em sistemas desordenados que contenham tamanho de partícula grande, o tamanho La deve ser interpretado como a distância média entre os defeitos. No nosso trabalho, o tamanho La é influenciado pelos dois parâmetros, tanto pelo tamanho da partícula quanto pela distância entre defeitos.

4.1.1.2. CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A montmorillonita (MMT) possui estrutura lamelar do tipo 2:1 composta de duas camadas de folhas de sílica tetraédrica para uma folha de alumina octaédrica, figura 2. A estrutura da montmorillonita permite que haja intercalação de espécies orgânicas entre suas lamelas o que proporciona uma via útil e conveniente para preparar híbridos orgânico-inorgânico que contenham propriedades tanto da matriz inorgânica quanto do composto orgânico intercalado [89].

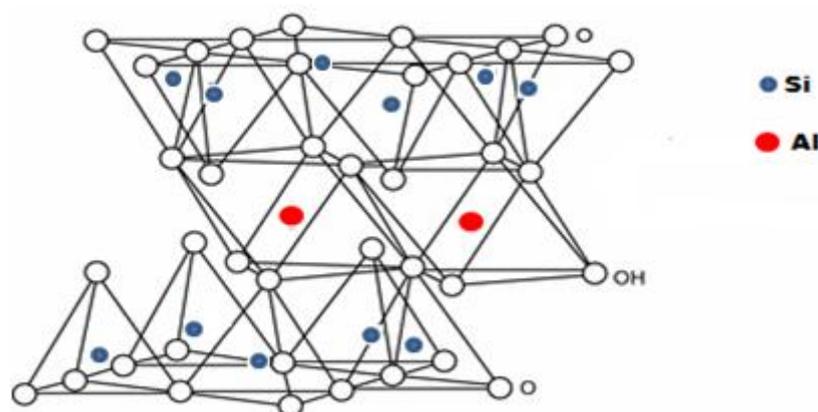


Figura 2: Ilustração esquemática da estrutura da montmorillonita

A caulinita, diferentemente da montmorillonita possui uma estrutura do tipo 1:1, constituída de uma folha tetraédrica de silício e uma folha octaédrica de alumínio, ligadas umas as outras através de ligações de hidrogênio, figura 3. Como consequência

de uma estrutura mais compacta, as partículas de caulinita não são facilmente rompidas e as camadas da caulinita não são facilmente separáveis, dificultando a inserção de moléculas no espaço interlamelar [90,91] (d_{001} da caulinita é igual a 7Å enquanto que o d_{001} da montmorillonita está em torno de 13,6 Å).

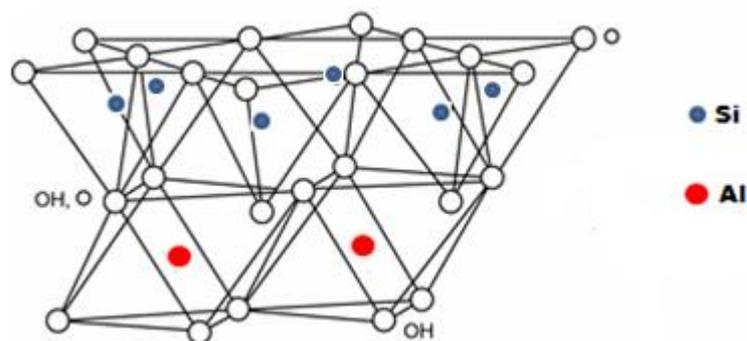


Figura 3: Ilustração esquemática da estrutura da caulinita

Na figura 4 (a) e (b) são apresentados os difratogramas da montmorillonita *in natura* (MMT-IN) e da montmorillonita tratada via método hidrotérmico (MMT-HT). Observa-se a presença de picos em $2\theta = 6,5^\circ$, $2\theta = 20^\circ$, $2\theta = 35,4^\circ$ atribuídos aos planos (001), (100) e substituições isomórficas (Mg, Fe)SiO₃, respectivamente [92,93]. Analisando os difratogramas observa-se que o método hidrotérmico causou o deslocamento do pico em $2\theta = 6,5^\circ$ na MMT-IN para $2\theta = 5,8^\circ$ na MMT-HT. Este afastamento do plano basal é associado com moléculas de água adsorvidas entre as lamelas da montmorillonita, comportamento já observado por Bongiovanni e colaboradores ao estudar a influência da água em processos de intercalação na montmorillonita [94].

Na figura 4 (c) referente ao nanocompósito CM21 observa-se que a interação do carbono com a montmorillonita causou uma mudança no perfil do DR-X, evidenciada pela diminuição na intensidade relativa dos picos característicos da estrutura cristalina da montmorillonita em $2\theta = 20^\circ$ associado ao plano (100) e $2\theta = 27^\circ$ atribuído ao plano (004).

Em estudos realizados por Grzybek e colaboradores [95] sobre a formação de nanocompósitos carbono-montmorillonita, utilizando o polímero poliácridamida como precursor carbonáceo, foi indicado através de análises de difração de raios-X que a interação do carbono com a argila ocorreu através da intercalação do precursor carbonáceo nas lamelas do mineral, evidenciado pelo aumento do espaçamento

interlamelar (d_{001}) da montmorillonita. No nosso trabalho não foi possível observar aumento no espaçamento interlamelar com a formação do nanocompósito. Este comportamento indica que o material carbonáceo atua como uma espécie de barreira, impedindo a entrada de moléculas de água. Assim, sugere-se que há a entrada de nanopartículas de carbono entre as lamelas da argila, mas estas não provocam o afastamento do plano basal.

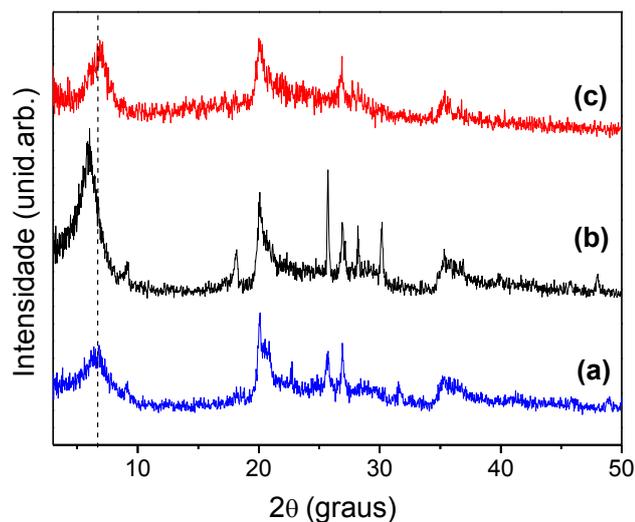


Figura 4: Difratogramas de Raios-X da (a) MMT-IN, (b) MMT-HT (c) nanocompósito CM21.

Na figura 5 observa-se o difratograma de raios-X da caulinita *in natura* (CAU-IN) (a), da caulinita tratada pelo método hidrotérmico (CAU-HT) (b) e do nanocompósito CC21 (c). É possível observar que a estrutura da caulinita se mantém ao longo da formação do compósito. Observa-se que os picos principais da CAU-IN em $2\theta = 12,6^\circ$, $2\theta = 20,2^\circ$ e $2\theta = 25^\circ$ descritos na literatura [96,97] como planos (001), (020) e (002) respectivamente se mantêm durante todo o tratamento.

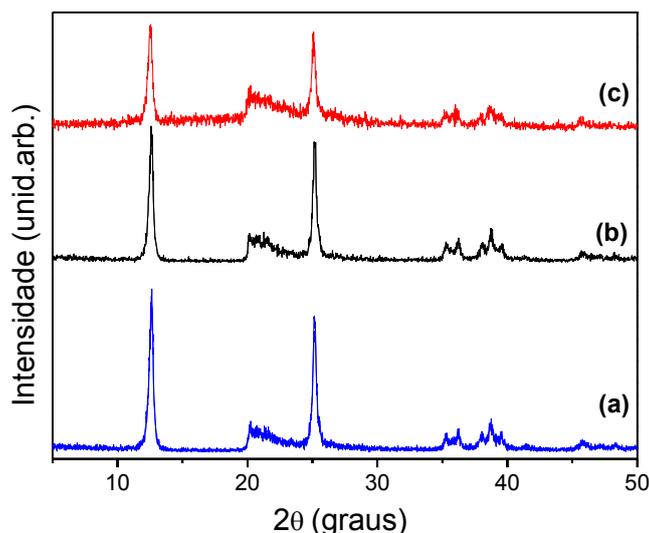


Figura 5: Difratogramas de Raios-X da (a) CAU-IN, (b) CAU-HT e (c) nanocompósito CC21.

4.1.1.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Nas figuras 6 e 7 observam-se os espectros na região do infravermelho para o CM21 e para o CC21, respectivamente.

Analisando os espectros dos nanocompósitos frente aos das argilas *in natura* observa-se o aparecimento de bandas relacionadas a presença de carbono. Para o CM21 estas bandas são encontradas em 2930 cm^{-1} atribuída a $\nu(\text{C-H})$ de grupos metil e metileno, em 1608 cm^{-1} atribuída $\nu(\text{C=C})$ de compostos oleofínicos e bandas em 1512 e 1444 cm^{-1} atribuídos a ligações C=C de grupos aromáticos isolados da lignina [98]. O CC21 apresenta as bandas associadas a $\nu(\text{C-H})$ e a vibração de C=C de compostos oleofínicos nas mesmas frequências de absorção que o CM21. As vibrações de C=C de grupos aromáticos encontram-se em 1515 e 1448 cm^{-1} .

Na figura 6 (a) encontra-se o espectro da montmorillonita *in natura* (MMT-IN) que apresentou absorções características em 3250 cm^{-1} correspondente a vibração da ligação O-H da água, em 1035 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação no plano de Si-O comumente presente nas argilas e em 1645 cm^{-1} correspondente a deformação da ligação O-H, como previamente já descritas na literatura [99,100]. Com a formação do nanocompósito observam-se modificações nas frequências de absorção correspondente a vibração da ligação O-H, que para o nanocompósito CM21 se encontra em 3374 cm^{-1} .

Para a caulinita *in natura* (CAU-IN) figura 7 (a), observam-se picos relacionados ao estiramento Si-OH (grupo silanol) em 1000 cm^{-1} e a deformação Al-OH em 915 cm^{-1} , previamente já descritos na literatura [101]. Com a formação do nanocompósito, figura 7 (c), observa-se uma diminuição na intensidade da banda referente a presença dos grupos silanois, juntamente com o aumento de intensidade da banda referente ao estiramento Si-O-Si em 1031 cm^{-1} . Propõe-se que esta mudança no perfil dos espectros ocorre devido ao consumo do hidrogênio, proveniente dos grupos silanois, no processo de degradação da biomassa. A biomassa ao se degradar libera CO, CO₂ e H₂O. Os hidrogênios, dos grupos silanois, combinam-se com os oxigênios, dos grupos CO e CO₂, e são liberados preferencialmente na forma de água, em detrimento da liberação destas espécies na forma de compostos orgânicos oxigenados ou hidrocarbonetos, promovendo a fixação de carbono.

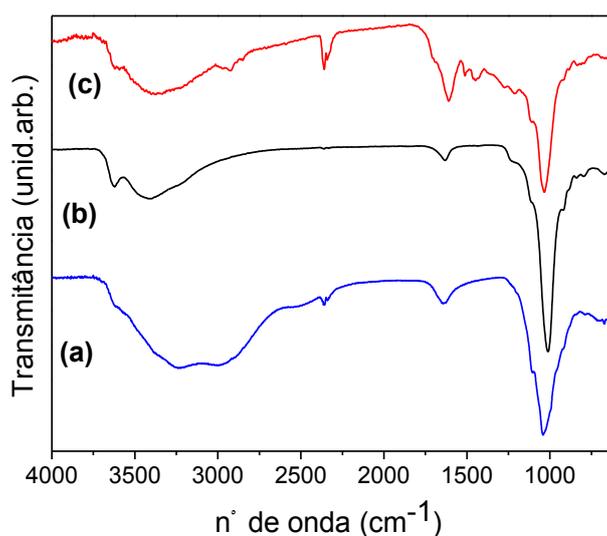


Figura 6: Espectro de FTIR da (a) MMT-IN, (b) MMT-HT (c) nanocompósito CM21.

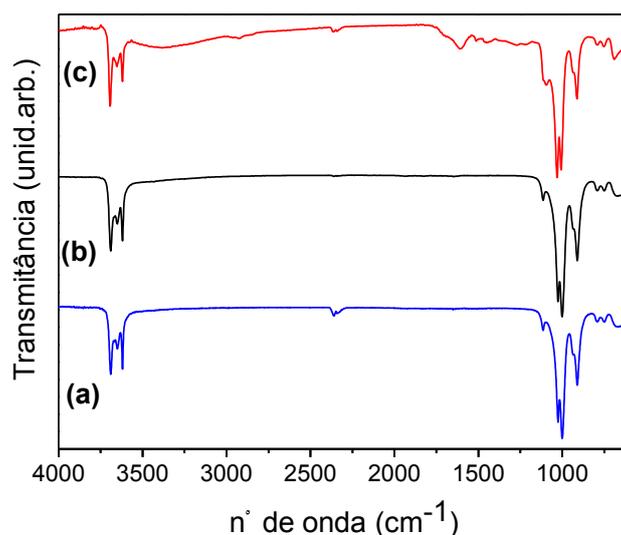


Figura 7: Espectro de FTIR da (a) CAU-IN, (b) CAU-HT e (c) nanocompósito CC21.

4.1.1.4 CARACTERIZAÇÃO POR TERMOGRAVIMETRIA

Nas figuras 8 e 9 estão apresentadas as análises termogravimétricas para os nanocompósitos CM21 e CC21, respectivamente. Para o CM21 observa-se a degradação associada à decomposição da fase carbonácea em 415°C enquanto que para o CC21 esta perda de massa ocorre em torno de 350 °C.

Estudos na literatura mostram que a desidroxilação da caulinita depende fortemente do grau de ordem estrutural e indicam que mudanças na estrutura cristalina e na distribuição e tamanho das partículas alteram seu comportamento térmico [102]. Como indicado pelas análises de difração de raios-X a formação do nanocompósito CC21 não provocou modificações na cristalinidade da caulinita, conseqüentemente não houve modificações na temperatura de desidroxilação da argila *in natura* frente ao compósito, em ambos a desidroxilação ocorreu na faixa de temperatura entre 400°C e 600°C, com pico máximo em torno de 490°C, figura 9.

Este comportamento não é observado para o nanocompósito CM21. Os resultados de difração de raios-X sugeriram a formação de um material com menor grau de cristalinidade, indicada pela diminuição na intensidade dos picos atribuídos a estrutura cristalina. A diminuição no grau de ordenamento da estrutura é evidenciada pela mudança no comportamento térmico, onde a degradação do mineral ocorreu em

temperaturas mais baixas (560°C) quando comparada a argila *in natura* (entre 700-800°C), figura 8.

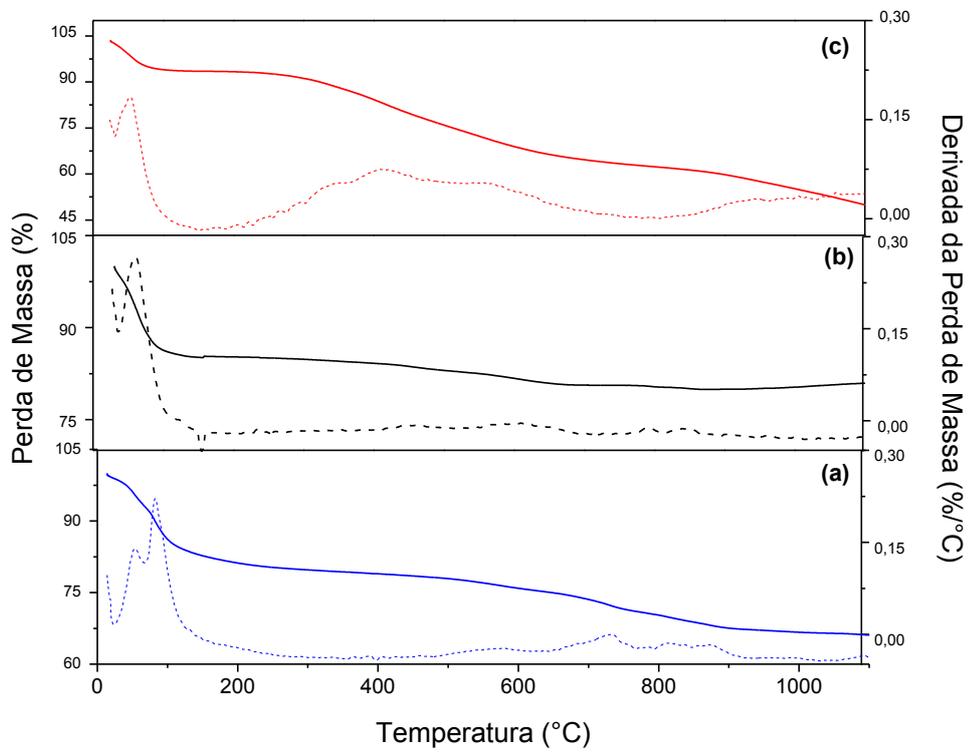


Figura 8: Curva TGA (—) / DTG (---) da (a) MMT-IN, (b) MMT-HT e (c) nanocompósito CM21.

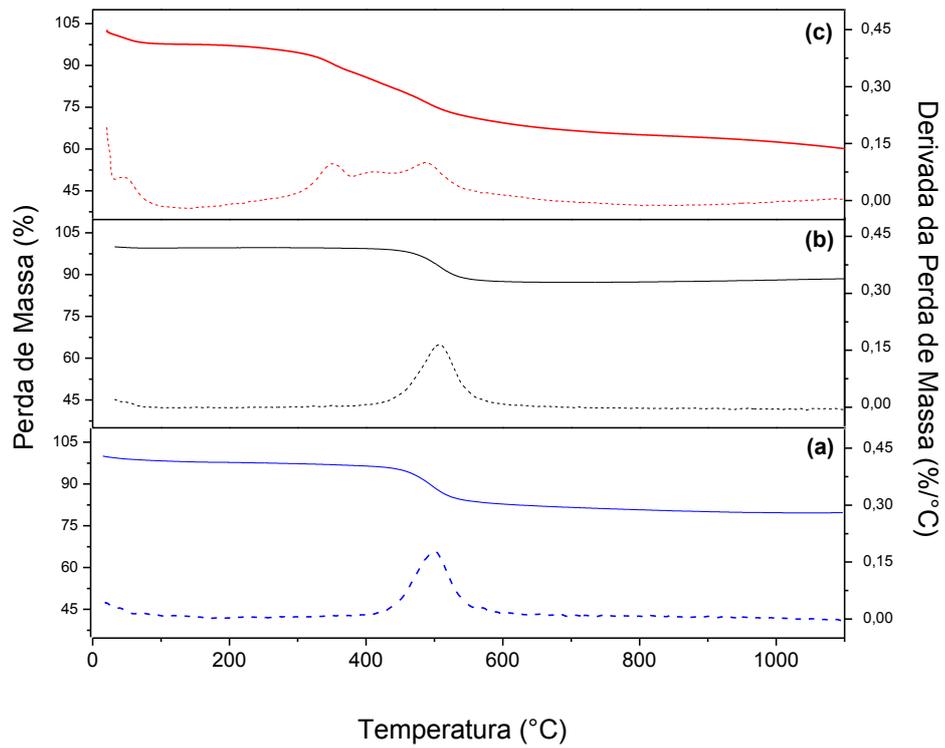


Figura 9: TGA (—) / DTG (---) da (a) CAU-IN, (b) CAU-HT e (c) nanocomposito CC21.

4.1.2. Nanocompósitos carbono-atapulgita (CA21) e carbono-sepiolita (CS21)

4.1.2.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A atapulgita e a sepiolita são dois argilominerais similares, pertencentes ao grupo sepiolita-paligorskita. Estes minerais são silicatos complexos de magnésio, podendo apresentar substituições isomórficas parciais do magnésio pelo alumínio e/ou ferro. Essas substituições do magnésio, nas camadas octaédricas dos minerais da argila, resultam em um excesso de cargas negativas. Estas, associadas a altas superfícies específicas, tornam a atapulgita e a sepiolita adsorventes para algumas moléculas polares ou íons positivos [103].

Como na montmorillonita a estrutura destas argilas é do tipo 2:1 formada pela seqüência de duas camadas tetraédricas e uma octaédrica (ver figura 2). A camada tetraédrica é composta por silício e oxigênio, já a octaédrica contém magnésio, no caso da sepiolita e magnésio, ferro ou alumínio no caso da atapulgita [104].

Nas figuras 10 (a) e (b) e 11 (a) e (b) estão apresentados os difratogramas da atapulgita *in natura* (ATA-IN), atapulgita tratada pelo método hidrotérmico (ATA-HT), sepiolita *in natura* (SEP-IN) e sepiolita tratada pelo método hidrotérmico (SEP-HT), respectivamente.

Observa-se que não há modificações significativas nos picos de difração primários das argilas *in natura* tratadas via rota hidrotérmica em $2\theta = 13,7^\circ$, $2\theta = 19,9^\circ$, $2\theta = 20,9^\circ$ e $2\theta = 26,7^\circ$ atribuídos aos planos, (200), (040), (121) e (400) respectivamente [105].

Na figura 10 (c) e 11 (c) observam-se os resultados de difração de raios-X para os nanocompósitos CA21 e CS21 respectivamente. Em ambos os compósitos não houve desordenamento na direção do plano principal (100) da atapulgita (em $2\theta = 8,6^\circ$) e da sepiolita (em $2\theta = 7,5^\circ$) no decorrer do processo.

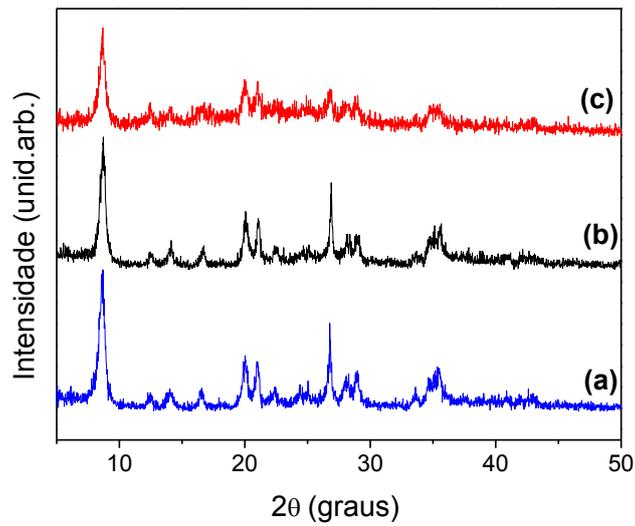


Figura 10: Difratomogramas de Raios-X da (a) ATA-IN (b) ATA-HT e (c) nanocompósito CA21.

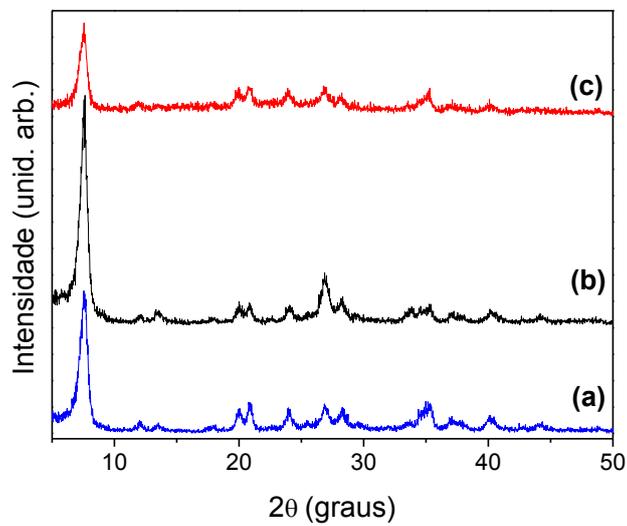


Figura 11: Difratomogramas de Raios-X: (a) SEP-IN (b) SEP-HT e (c) nanocompósito CS21.

4.1.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Nas figuras 12 e 13 observam-se os espectros na região do infravermelho para o CA21 e para o CS21, respectivamente.

A atapulgita e a sepiolita têm por característica possuir grupos silanois (Si-OH) em sua superfície [106] os quais auxiliam na interação com compostos orgânicos. Em todos os espectros encontram-se bandas relacionadas a vibração de Si-OH em torno de 980 cm^{-1} . Com a formação dos nanocompósitos observa-se diminuição na intensidade da banda referente a presença destes grupos, juntamente com o aumento da intensidade da banda atribuída a ligações Si-O-Si (em 1030 cm^{-1} para o CA21 e em 1011 cm^{-1} para o CS21). Propõe-se que esta mudança no perfil dos espectros ocorre devido ao consumo do hidrogênio, proveniente dos grupos silanois, no processo de degradação da biomassa. A biomassa ao se degradar libera CO, CO₂ e H₂O. Os hidrogênios, dos grupos silanois, combinam-se com os oxigênios, dos grupos CO e CO₂, e são liberados preferencialmente na forma de água, em detrimento da liberação destas espécies na forma de compostos orgânicos oxigenados ou hidrocarbonetos, promovendo a fixação de carbono.

Em estudos realizados por Gomes-Avilés e colaboradores [107] ao estudar a formação de compósitos carbono-sepiolita foi observado um deslocamento da banda associada a deformação da ligação (H-O-H) de 1663 cm^{-1} da sepiolita *in natura* para 1646 cm^{-1} para o compósito, e associou esta mudança a penetração do precursor carbonáceo nos túneis e canais estruturais da argila. No nosso trabalho, a atapulgita *in natura* apresentou a banda associada a deformação da ligação (H-O-H) em 1654 cm^{-1} e a sepiolita em 1664 cm^{-1} . No espectro dos nanocompósitos observa-se a presença de uma banda larga com máximo em 1608 cm^{-1} atribuída a $\nu(\text{C}=\text{C})$ de grupos oleofínicos. Devido ao fato da banda ser larga pode estar ocorrendo sobreposição desta com as bandas associadas a deformação da ligação (H-O-H).

Novas frequências de absorção atribuídas a presença do carbono podem ser indicadas nos espectros de ambos os nanocompósitos. Estas bandas encontram-se em 1515 e em 1450 cm^{-1} e são atribuídas a $\nu(\text{C}=\text{C})$ de grupos aromáticos isolados da lignina.

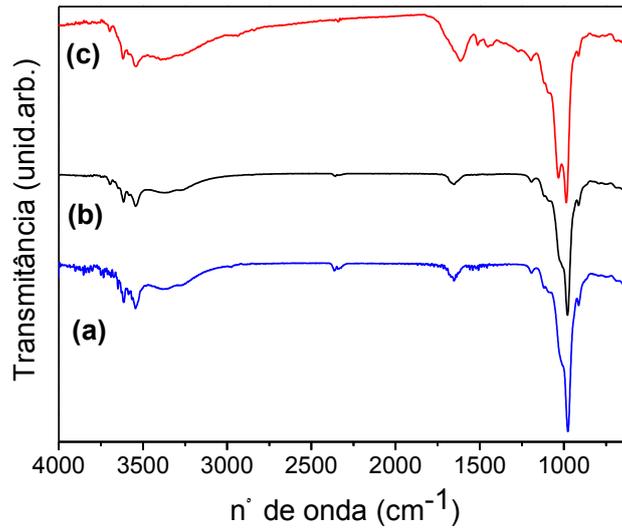


Figura 12: Espectro de FTIR da (a) ATA IN, (b) ATA-HT e (c) nanocompósito CA21.

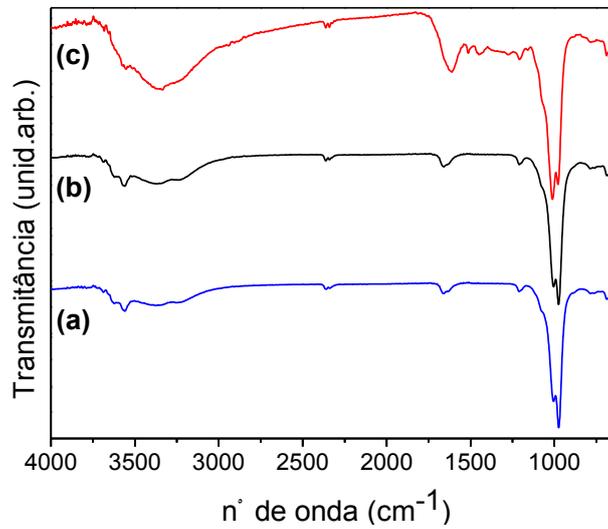


Figura 13: Espectro de FTIR da (a) SEP-IN, (b) SEP-HT e (c) nanocompósito CS21.

4.1.2.3 CARACTERIZAÇÃO POR TERMOGRAVIMETRIA

A interação carbono-argila também é evidenciada pelas análises termogravimétricas dos nanocompósitos onde há perdas referente a fase carbonácea em 410°C no CA21 e em 357°C no CS21.

Como indicado por Macedo e colaboradores [38] a decomposição do componente carbonáceo, α -celulose, no pó de coco *in natura* ocorre em 320°C. Nos nanocompósitos CA21 e CS21 as temperaturas máximas de decomposição são mais elevadas, o que indica a formação de um material com maior estabilidade térmica, figuras 14 e 15.

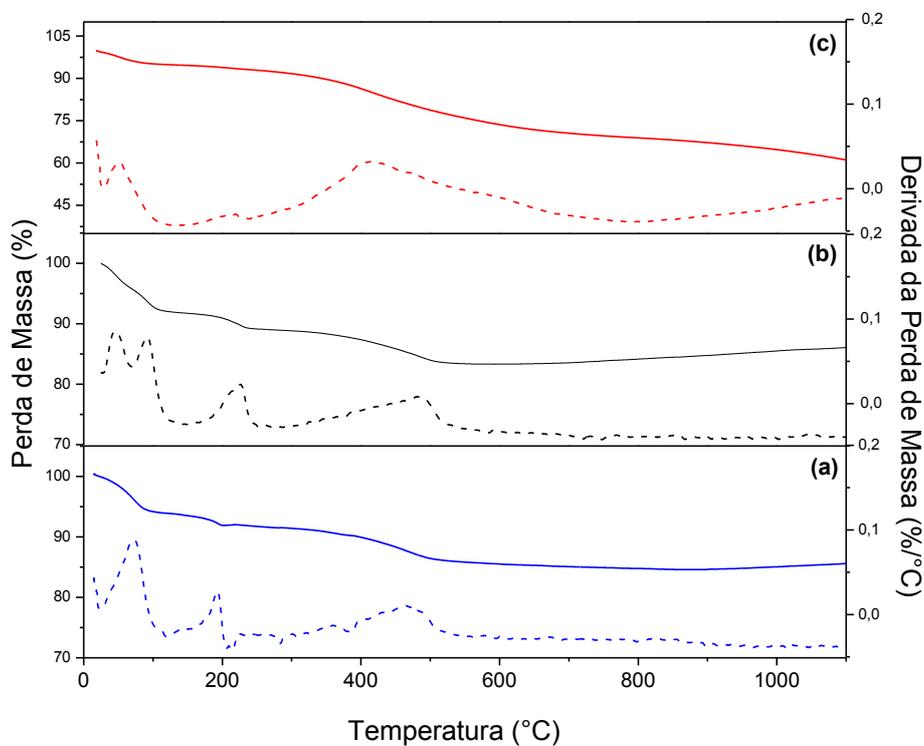


Figura 14: TGA (—) / DTG (---) da (a) ATA-IN, (b) ATA-HT e (c) nanocompósito CA21.

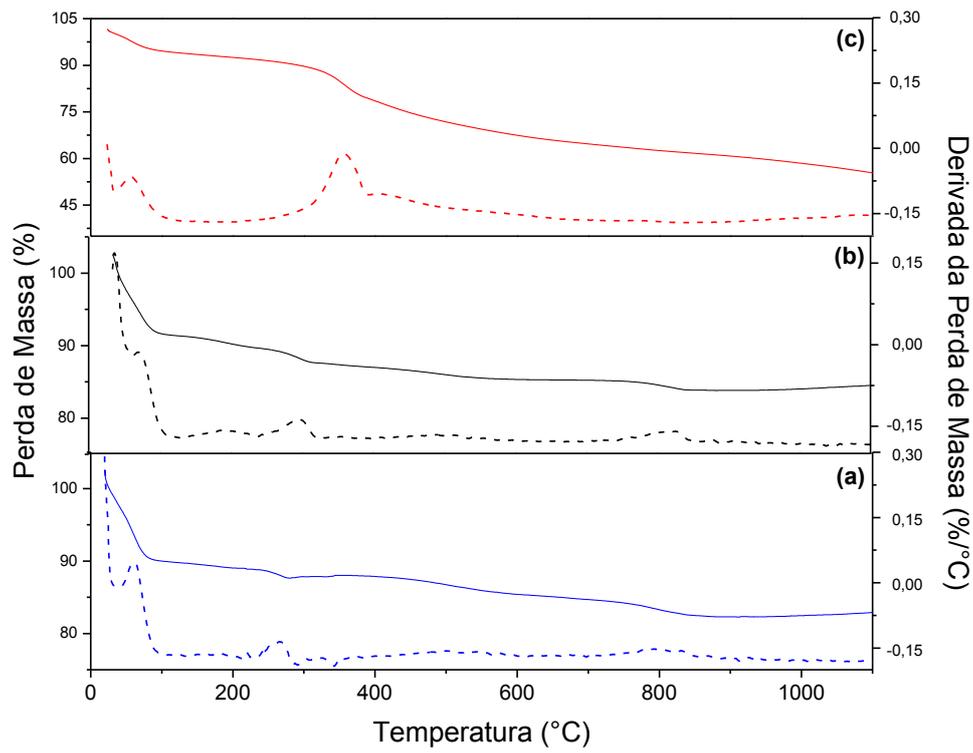


Figura 15: TGA (—) / DTG (---) da (a) SEP-IN, (b) SEP-HT e (c) nanocompósito CS21.

4.2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DAS NANOESTRUTURAS DE CARBONO

Foram preparadas nanoestruturas de carbono a partir do pó de coco *in natura* e a partir da desmineralização dos nanocompósitos com argilas especiais. A caracterização geral das nanoestruturas de carbono está apresentada abaixo. As amostras são denominadas como: CN (carbono obtido a partir do pó de coco *in natura*); CM (carbono obtido da desmineralização da montmorillonita); CC (carbono obtido da desmineralização da caulinita); CATA (carbono obtido da desmineralização da atapulgita); CSEP (carbono obtido da desmineralização da sepiolita).

4.2.1. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

No espectro Raman das nanoestruturas de carbono é possível observar as bandas D e G. Para o CN estas bandas se encontram em 1390 e 1589 cm^{-1} respectivamente. Para o CC em 1368 e 1598 cm^{-1} , para o CATA em 1370 e 1596 cm^{-1} e para o CSEP em 1355 e 1600 cm^{-1} , figuras 16 (a), (b), (c), (d). Os espectros das nanoestruturas de carbono foram comparados com o espectro do pó de coco *in natura*, no qual não se observa as bandas atribuídas à presença de estruturas de carbono (bandas D, G e G'), figura 16 (e).

Para o CN (carbono obtido a partir do pó de coco *in natura*) também é possível observar uma banda em torno de 2700-2800 cm^{-1} , no espectro de segunda ordem, que é descrita na literatura como banda G' e está associada com a ordem no empilhamento que ocorre ao longo do eixo c [108]. O perfil largo e de pouca intensidade desta banda é atribuído a materiais de carbono com grafitização deficiente, como descrito na literatura por Larouche e colaboradores [109].

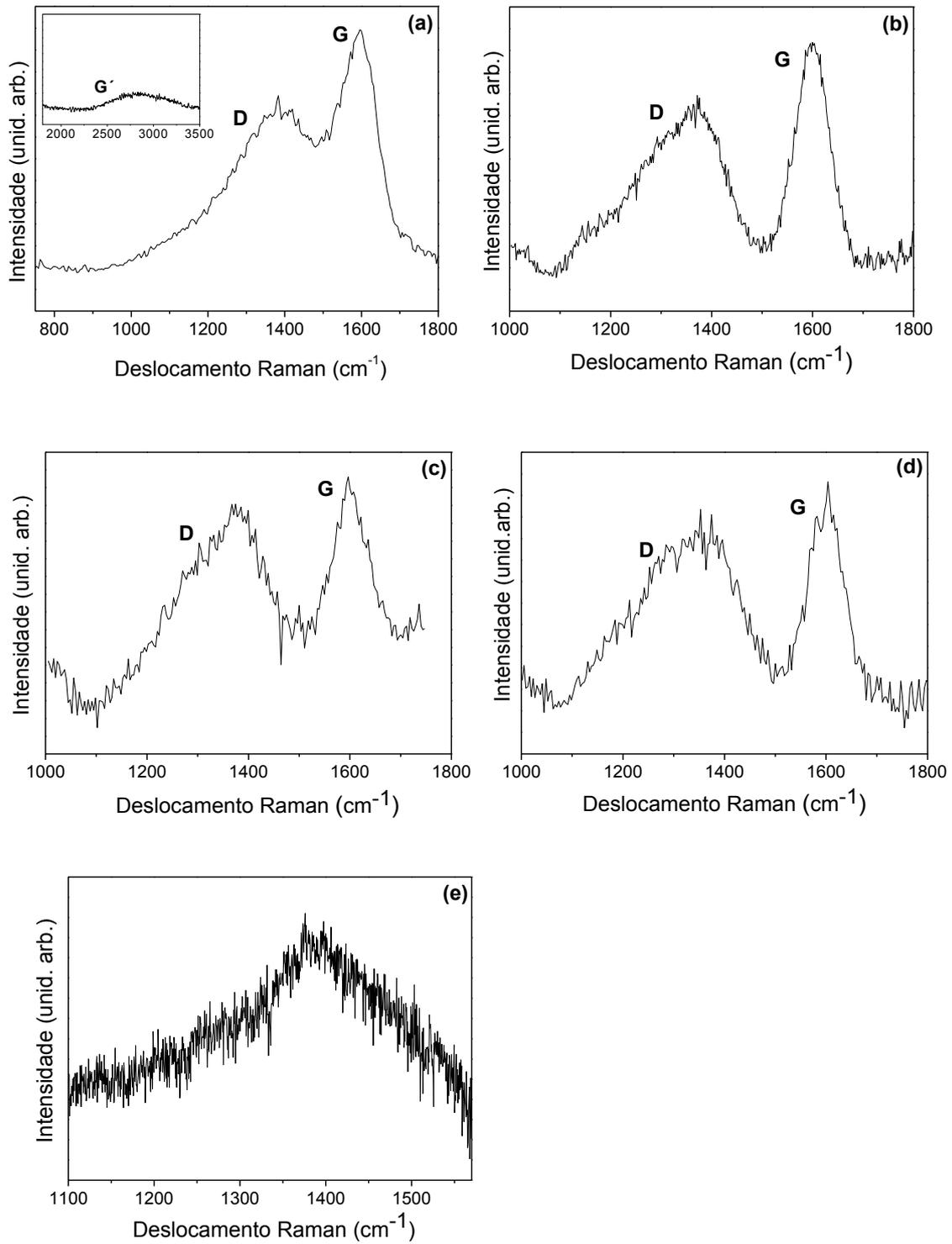


Figura 16: Espectro Raman do (a) CN, (b) CC, (c) CATA, (d) CSEP e (e) coco *in natura*.

A partir da deconvolução das bandas D e G foi possível estimar o valor do parâmetro I_D/I_G e a partir da equação (1) estimar o valor de L_a . Os resultados estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Valores de I_D/I_G e L_a para as nanoestruturas de carbono

Materiais	I_D/I_G	L_a (nm)
CN	2,42	7,8
CC	1,5	12
CATA	1,2	16
CSEP	2,3	8

É importante ressaltar que este é um cálculo estimado, visto que ocorre sobreposição dos picos correspondentes.

Os resultados de espectroscopia Raman para o CM, carbono obtido a partir da desmineralização da montmorillonita, não foram satisfatórios para a elaboração de uma interpretação pertinente. Serão realizadas posteriormente medidas de microscopia eletrônica de transmissão para confirmar os resultados apresentados.

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O perfil dos difratogramas dos carbonos CN, CM, CC, CATA e CSEP são apresentados na figura 17 (a), (b), (c), (d) e (e) e são caracterizados pela presença de um halo amorfo em $2\theta = 21,4^\circ$, $2\theta=23^\circ$, $2\theta=22^\circ$, $2\theta=21,1$ e $2\theta=21$, respectivamente, atribuído ao plano (002) da rede do carbono desordenado [110,111]. Na figura 17 (f) apresenta-se o difratograma do pó de coco *in natura*, caracterizado por uma banda larga em $2\theta = 22^\circ$ atribuída à celulose [112].

Nos difratogramas d-1 e e-1 referente a CATA e CSEP observa-se que além da presença do halo amorfo, existem picos atribuídos a presença de resíduo mineral principalmente quartzo, e a presença de atapulgita com $2\theta = 18^\circ$, 25° , 29° , 39° e 42° [113] e sepiolita com $2\theta = 27^\circ$, 35° , 40° 43° [114,115], como também pode ser observado pelos difratogramas d-2 e e-2 referentes a atapulgita e a sepiolita tratadas

com ácido fluorídrico. Tal observação indica a necessidade de otimização do método de desmineralização destas argilas.

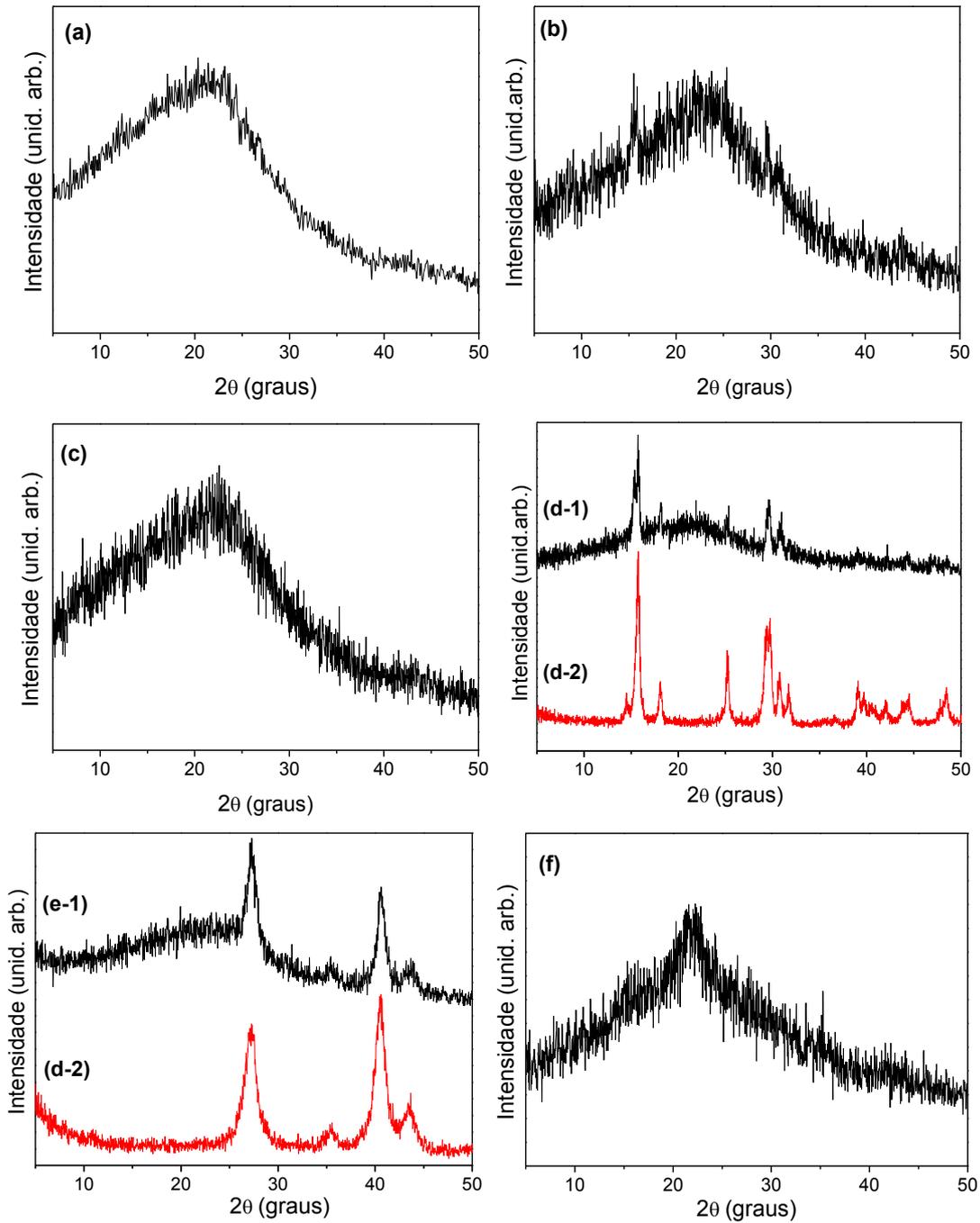


Figura 17: Difratogramas de Raios-X do (a) CN, (b) CM, (c) CC, (d) CATA, (e) CSEP e (f) pó de coco *in natura*.

Os resultados de espectroscopia Raman e difração de raios-X indicam a formação de um material predominantemente desordenado. Esta característica é esperada, considerando a baixa temperatura do processo, que fornece pouca energia para que as estruturas se organizem. Resultado semelhante foi observado em outros estudos de síntese de materiais carbonáceos em condições de processo moderadas [107, 116-118]. Sevilla e colaboradores observaram perfil semelhante ao sintetizar microesferas de carbono a partir de celulose via rota hidrotérmica. Foi observado que a transformação da celulose em material carbonáceo ocorreu a partir de 220°C e este comportamento foi acompanhado por análises de espectroscopia na região do infravermelho, as quais só apresentaram informações sobre transformação química acima desta temperatura [118].

4.2.3. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Nas figuras 18 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) estão representados os espectros de infravermelho do CN, CM, CC, CATA, CSEP e do pó *in natura* respectivamente. Em todos os espectros observam-se bandas em torno de 3350 cm⁻¹ relacionada a $\nu(\text{O-H})$, em 2930cm⁻¹, atribuída a $\nu(\text{C-H})$ de grupos metil e metileno, em ~1700 cm⁻¹ atribuída a $\nu(\text{C=O})$, em ~1606 atribuído a $\nu(\text{C=C})$ de compostos oleofínicos e bandas em 1512 e 1444 cm⁻¹ atribuídos a ligações C=C de grupos aromáticos isolados da lignina [98].

No pó de coco *in natura* observa-se a presença de uma banda em 1245 cm⁻¹ que pode ser atribuída a presença de ésteres, éteres e grupos fenólicos, uma banda em 1035 cm⁻¹ atribuída a vibração de C-O, de C-OH primário e um pequeno ombro em 1100cm⁻¹ causado pela vibração de C-O em C-OH secundários. Os grupos hidroxilas são principalmente devido à presença da celulose [119]. No espectro das nanoestruturas de carbono (CN, CM, CC, CATA e CSEP) as bandas em 1245 cm⁻¹ e em 1035 cm⁻¹ desaparecem e há o aparecimento de bandas em ~1275 cm⁻¹ e em 1210 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento C-O-C, sugerindo condensação de cadeia.

A presença de grupos C=O e -OH confere a estes materiais uma superfície de natureza polar. Esta característica é esperada uma vez que materiais sintetizados via rota hidrotérmica tendem a possuir grupos funcionais polares na sua superfície, fazendo com que estes possuam comportamento mais hidrofílico quando comparados a materiais

carbonáceos obtidos por outras rotas. [120] Este comportamento também foi observado por Titirici e colaboradores ao sintetizarem carbono mesoporoso via carbonização hidrotérmica de biomassa [121].

No espectro do CATA também observam-se bandas referente a grupos presentes na atapulgita, em 3540 cm^{-1} atribuída ao estiramento de hidroxilas do cátion de Fe e em 1645 cm^{-1} atribuída a deformação da água de coordenação (H-O-H) da atapulgita.

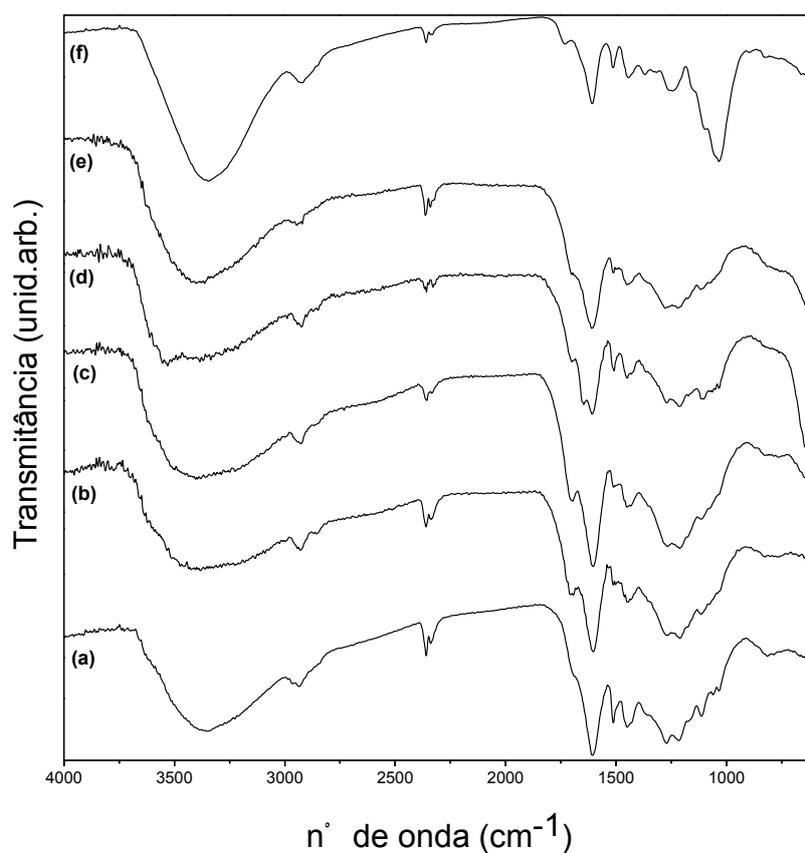


Figura 18: Espectro de FTIR do (a) CN, (b) CM, (c) CC, (d) CATA, (e) CSEP e (f) coco *in natura*.

4.2.4. CARACTERIZAÇÃO POR TERMOGRAVIMETRIA

Os estudos de análise térmica permitiram acompanhar as mudanças no processo de carbonização das nanoestruturas de carbono. A fixação de carbono, favorecida pelas condições brandas de temperatura e pela pressão exercida pelo sistema foi evidenciada pela redução nas perdas de massa na faixa de temperatura entre 150-440 °C. A partir da curva de DTG do pó de coco *in natura*, figura 19 (a) observa-se uma região de perda de massa entre 200 e 350°C correspondente a degradação e volatilização dos componentes dos materiais carbonáceos (hemicelulose, celulose e lignina). A perda em 270°C é atribuída a decomposição de hemicelulose e ligações glicosídicas, enquanto que a perda 320 °C está associada à decomposição de α – celulose e corresponde a 35% da perda de massa [98].

Os principais componentes dos materiais lignocelulósicos (hemicelulose, celulose e lignina) sofrem modificações químicas quando tratados por processo hidrotérmico, o que influencia no comportamento térmico destes materiais. Nos processos que ocorrem em temperaturas entre 150-230°C o processo de hidrólise da hemicelulose é favorecido. Em temperaturas mais altas ocorrem reações de degradação da celulose que influenciam o processo de decomposição da hemicelulose e conseqüentemente toda a degradação do material [122].

Para as nanoestruturas CN, CM, CC, CATA e CSEP obtidas via processo hidrotérmico a 250°C, apresentadas nas figuras 19 (b), (c), (d), (e) e (f) respectivamente observa-se uma mudança no perfil de perda de massa destes materiais quando comparado ao material precursor. A degradação da fase carbonácea nas nanoestruturas ocorre em temperaturas mais elevadas, evidenciando maior estabilidade térmica.

Na tabela 2 estão apresentados os valores de temperatura máxima de decomposição para cada nanoestrutura.

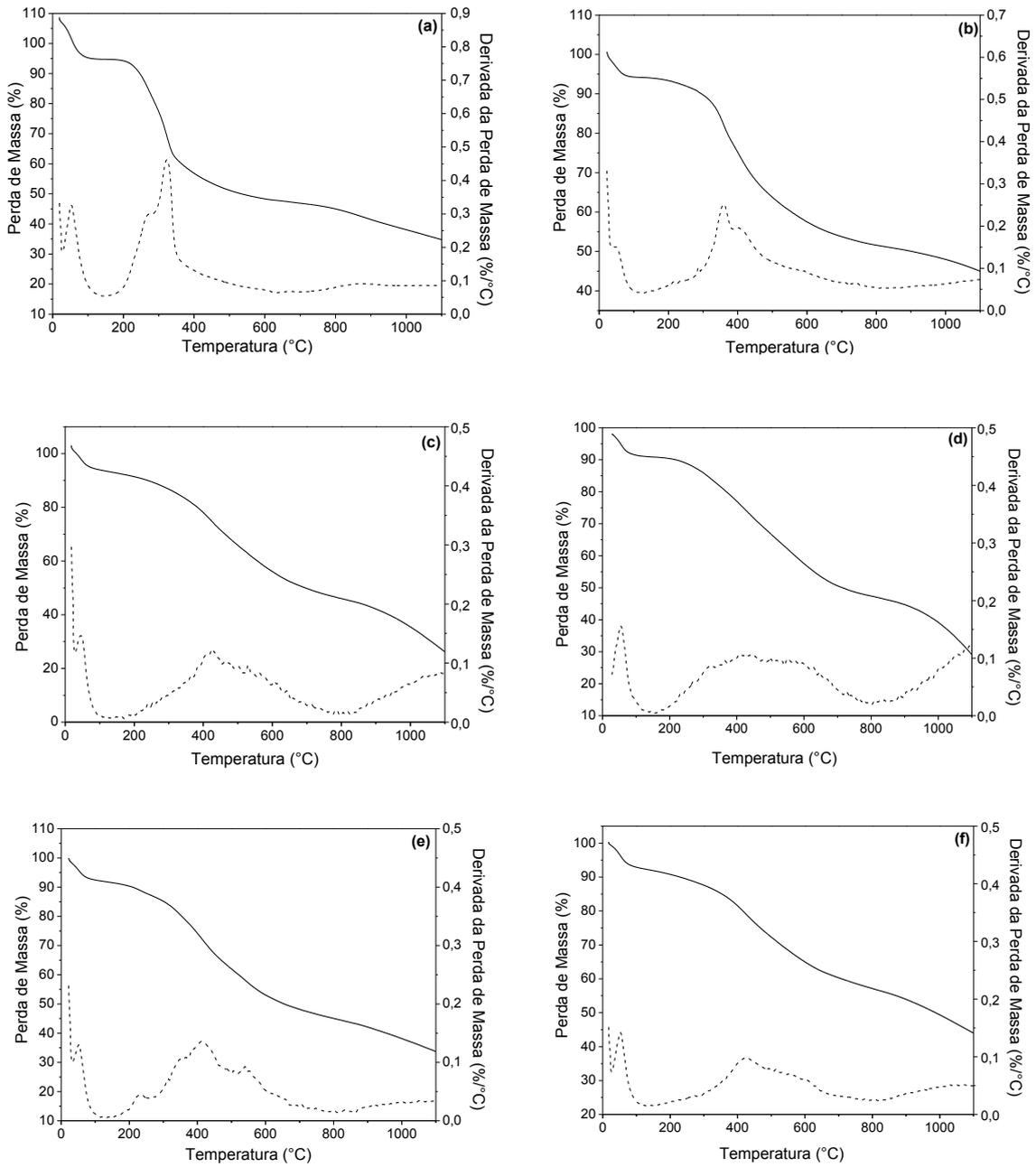


Figura 19: Curva TGA (—) / DTG (---) do (a) pó de coco *in natura*, (b) CN, (c) CM, (d) CC, (e) CATA e (f) CSEP.

Tabela 2: Temperatura máxima de decomposição das nanoestruturas de carbono

Nanoestruturas	T_{máx} de decomposição (°C)
CN	357
CM	424
CC	430
CATA	416
CSEP	427

4.3. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS E CARBONOS

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.3.1.1 Nanocompósitos carbono-montmorillonita (CM21) e carbono-caulinita (CC21)

O pó de coco *in natura* apresenta morfologia predominantemente formada por folhas sobrepostas, figura 20. Em um trabalho anterior Macedo e colaboradores [98] prepararam estruturas de carbono a partir deste precursor e observaram que o pó de coco tende a preservar sua morfologia original mesmo quando tratado em altas temperaturas, o que o configura como um biotemplate rígido.

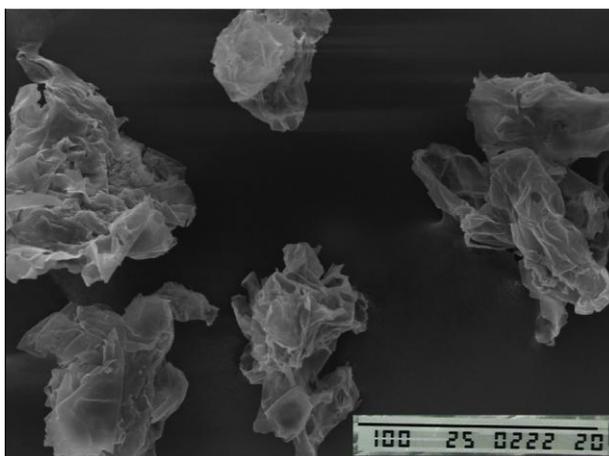


Figura 20: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó de coco *in natura*, aumento de 200 X (MACEDO, 2005).

Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos carbono-montmorillonita (CM21), figura 21 e carbono-caulinita (CC21), figura 22 observa-se a formação de folhas sobrepostas e placas, indicando que a morfologia do pó de coco foi mantida durante a carbonização hidrotérmica.

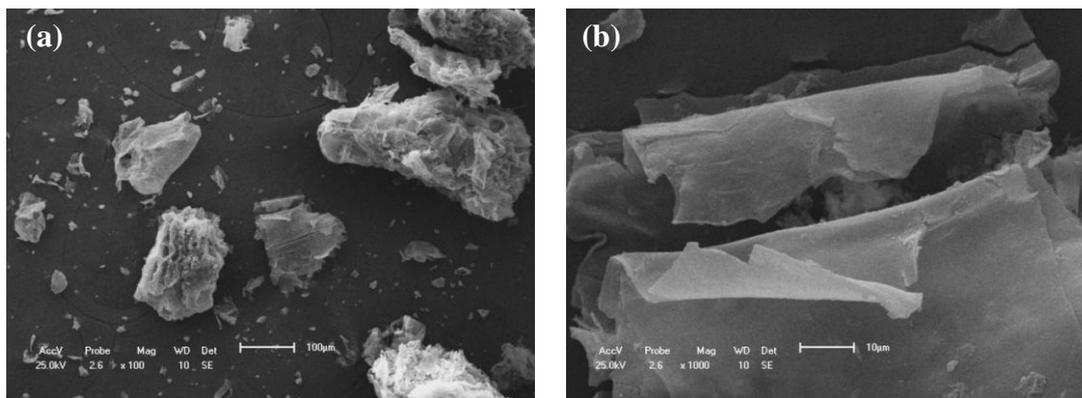


Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito CM21 (a) aumento de 100X e (b) aumento de 1000 X.

Nas imagens de microscopia de eletrônica de varredura do nanocompósito CC21, figura 22, observam-se cristais da caulinita distribuídos nas folhas de carbono (indicados pelas setas). Uma microscopia complementar esta apresentada na figura A1.

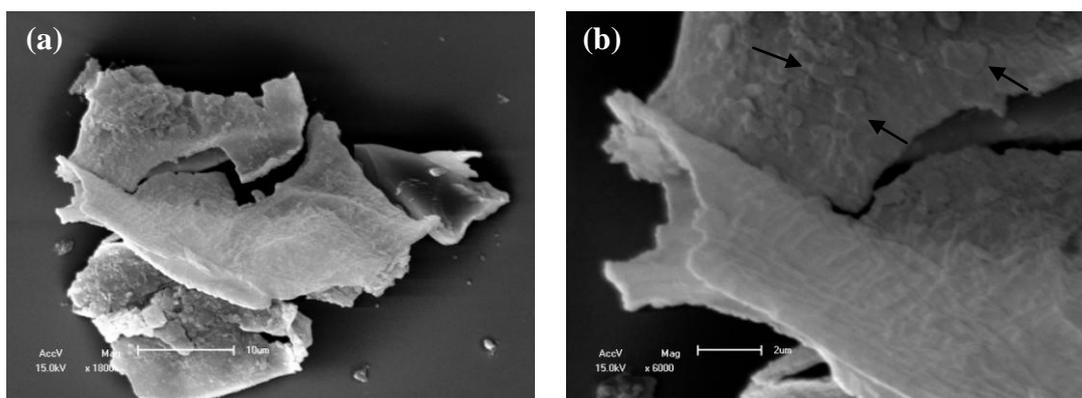


Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito CC21 (a) aumento de 1800X e (b) aumento de 6000X.

Nas figuras 23 (a) e (b) estão apresentadas as imagens de MEV da montmorillonita *in natura* (MMT-IN) e da caulinita *in natura* (CAU-IN). A diferença morfológica comparada aos nanocompósitos é evidente, as argilas *in natura* caracterizam-se pela presença de placas aglomeradas. Nas imagens A2 e A3, no anexo, é possível observar que o método hidrotérmico causou modificação na morfologia da montmorillonita e da caulinita, que passaram a apresentar um aspecto plástico devido a hidratação das argilas.

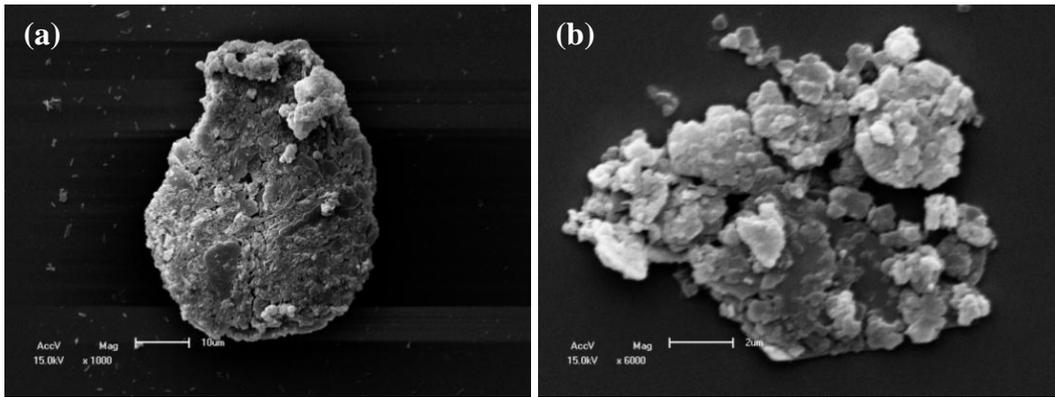


Figura 23: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da (a) MMT-IN (aumento de 1000X) e (b) CAU-IN (aumento de 6000X).

Os Espectros de Dispersão de Energia (EDS), apresentados nas figuras A4, para o CM21 e A5 para o CC21, no anexo A, possibilitaram uma análise química semi-quantitativa dos nanocompósitos. Para o CM21 os resultados revelaram a presença de carbono, silício, magnésio, ferro, alumínio e oxigênio. Para o CC21 há a presença de carbono, oxigênio, alumínio e silício. Através do mapeamento dos elementos foi possível observar a distribuição destes nos nanocompósitos. Nas figuras 24 (a) e (b) estão apresentados os mapeamentos para o carbono e silício no CM21, que evidenciam a distribuição homogênea destes elementos na amostra o que indica a presença simultânea de carbono e argila, denotando a formação do nanocompósito. Nas figuras A6 e A7 estão apresentados os mapeamentos dos demais elementos.

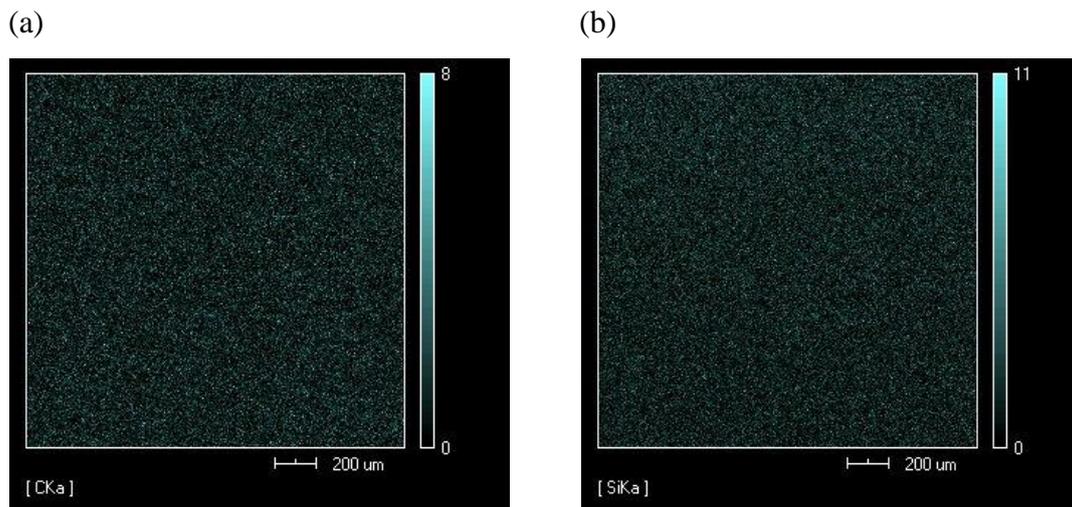


Figura 24: Mapeamento de (a) carbono e (b) silício no nanocompósito CM21.

4.3.1.2 Nanocompósitos carbono-atapulgita (CA21) e carbono-sepiolita (CS21)

Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura da atapulgita (ATA-IN) e da sepiolita (SEP-IN) *in natura*, figuras 25 (a) e (b) respectivamente, observa-se uma morfologia predominantemente fibrosa. Este aspecto é devido às descontinuidades das folhas octaédricas que formam canais microporosos responsáveis por esta morfologia [123]. É possível observar que as fibras tendem a se aglomerar e este comportamento se torna ainda mais evidente após o tratamento hidrotérmico destas argilas, figuras A8 e A9, no anexo.

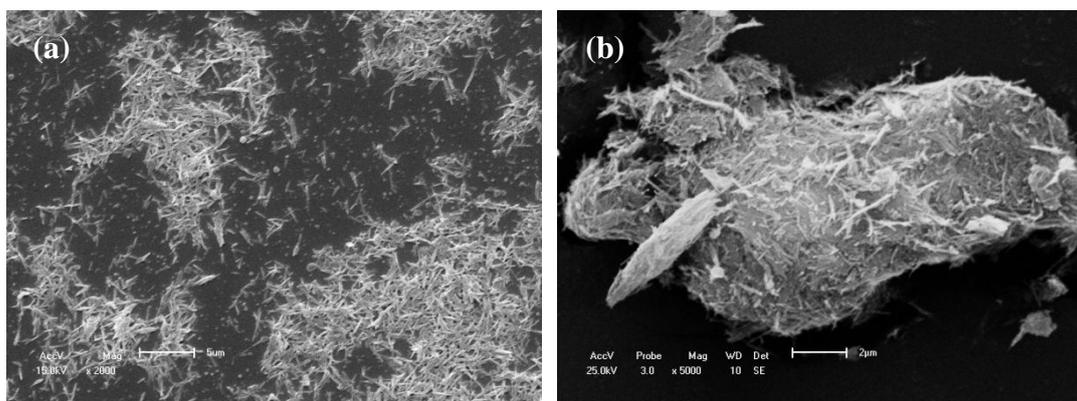


Figura 25: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da (a) ATA-IN (aumento de 2000X) e da (b) SEP-IN (aumento de 5000X).

Nas figuras 26 e 27 estão apresentadas as imagens de MEV para o CA21 e para o CS21, respectivamente. Os nanocompósitos apresentam morfologia caracterizada por folhas sobrepostas com as fibras das argilas distribuídas. Imagens complementares nas figuras A10 e A11.

Kong e colaboradores observaram comportamento semelhante no que se diz respeito a distribuição das fibras em folhas de carbono. Ao preparar eletrodos de grafite expandido com atapulgita, alguns canais e poros presentes no grafite expandido serviram de matriz para a incorporação de partículas de atapulgita, que se distribuíram uniformemente [124].

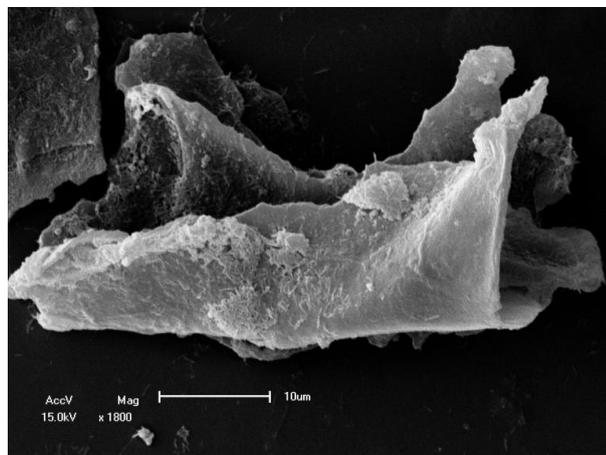


Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito CA21 (1800 X).

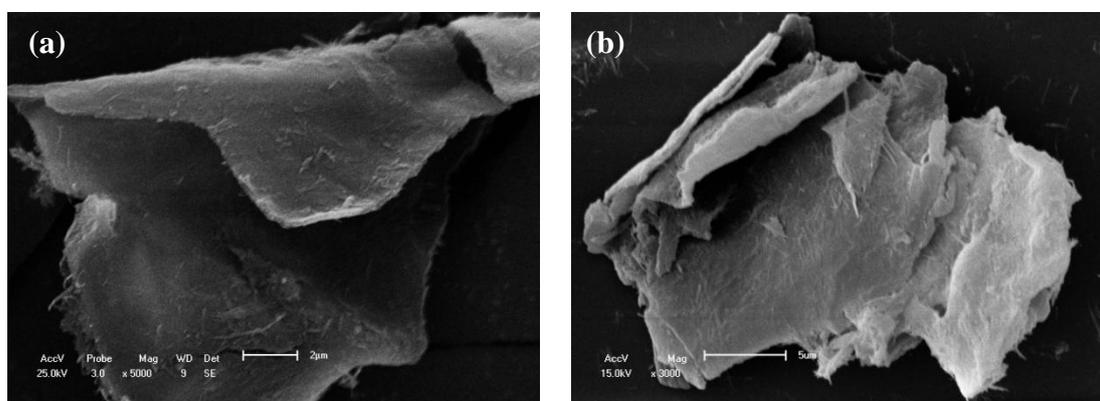


Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito CS21 (a) com aumento de aumento 5000X e (b) aumento de 3000X.

Os Espectros de Dispersão de Energia (EDS), apresentados nas figuras A12, para o CA21 e A13 para o CS21, possibilitaram uma análise química semi-quantitativa dos nanocompósitos. Os resultados revelaram a presença de carbono, silício, magnésio, ferro, alumínio e oxigênio tanto para o CA21 quanto para o CS21. Através do mapeamento dos elementos foi possível observar a distribuição destes nos nanocompósitos. Nas figuras 28 (a) e (b) e 29 (a) e (b) estão apresentados os mapeamentos para o carbono e silício no CA21 e no CS21, respectivamente. Estas análises evidenciaram a distribuição homogênea destes elementos na amostra, indicando a presença simultânea de carbono e argila, o que denota a formação do nanocompósito. Nas figuras A14-A17 estão apresentados os mapeamentos dos demais elementos.

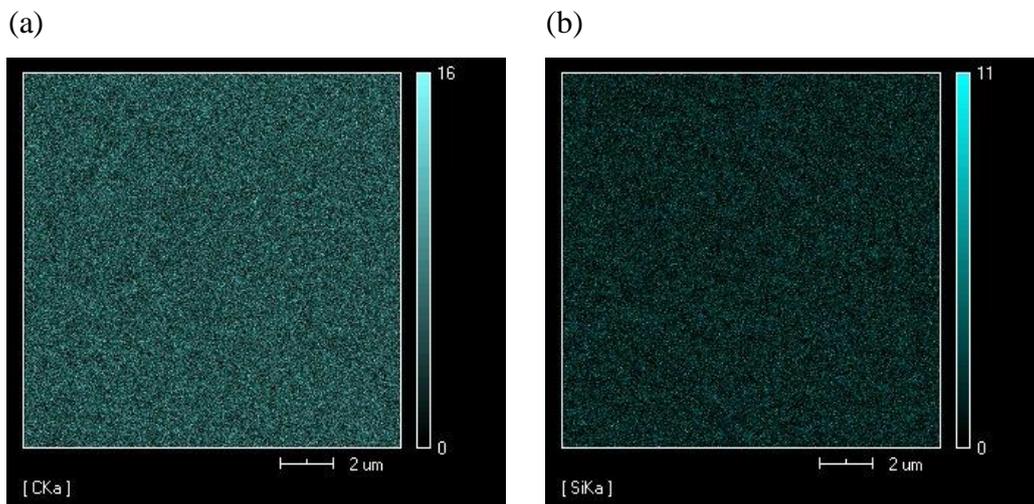


Figura 28: Mapeamento de (a) carbono e (b) silício no nanocompósito CA21.

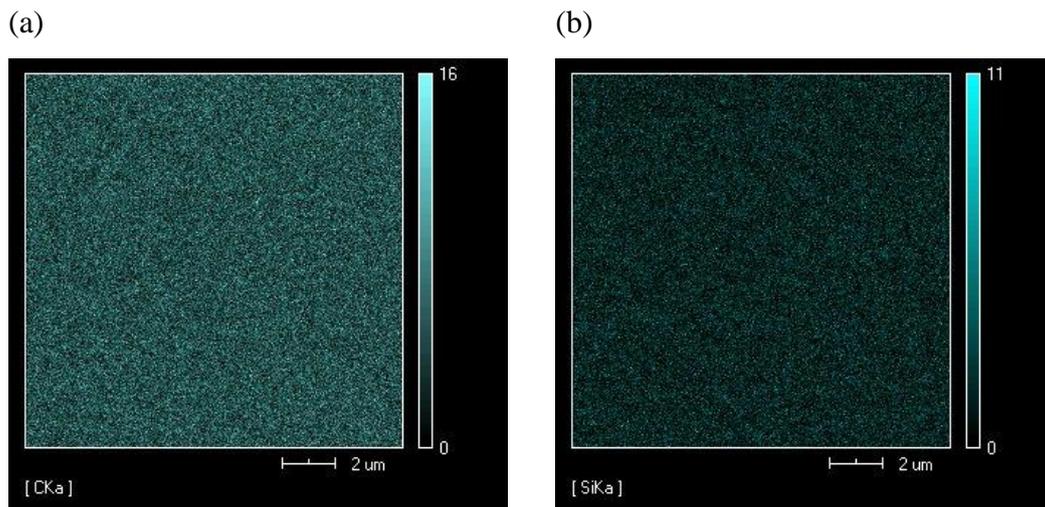


Figura 29: Mapeamento de (a) carbono e (b) silício no nanocompósito CS21.

4.3.1.3 Nanoestruturas de Carbono

Nas figuras 30, 31, 32, 33 e 34 observam-se as imagens de MEV para o CN (carbono obtido a partir do pó de coco *in natura*); CM (carbono obtido da desmineralização da montmorillonita); CC (carbono obtido da desmineralização da caulinita); CATA (carbono obtido da desmineralização da atapulgita) e CSEP (carbono obtido da desmineralização da sepiolita) respectivamente. Os materiais apresentaram morfologia semelhante. Para todas as nanoestruturas observa-se a formação de folhas sobrepostas.

Materiais sintetizados via carbonização hidrotérmica a partir de biomassa tendem a possuir composição e morfologia fortemente influenciada pelo material precursor [66]. Em estudos realizados por Hu e colaboradores utilizando diferentes precursores para obtenção de materiais carbonáceos, foi observado que as biomassas constituídas de tecidos “duros”, ou seja, que continham estruturas celulósicas cristalinas, bem organizadas, tendem a preservar sua morfologia, mesmo em micro e macro escala. Já precursores constituídos de tecidos flexíveis, sem ordenamento, como os carboidratos [67, 76-79] tendem a perder sua estrutura original, formando nanopartículas de carbono globulares. A morfologia das nanoestruturas de carbono observada neste trabalho é totalmente diferente daquelas reportadas na literatura para materiais carbonáceos obtidos a partir de biomassa, em virtude da morfologia do pó de coco, material utilizado como precursor carbonáceo.

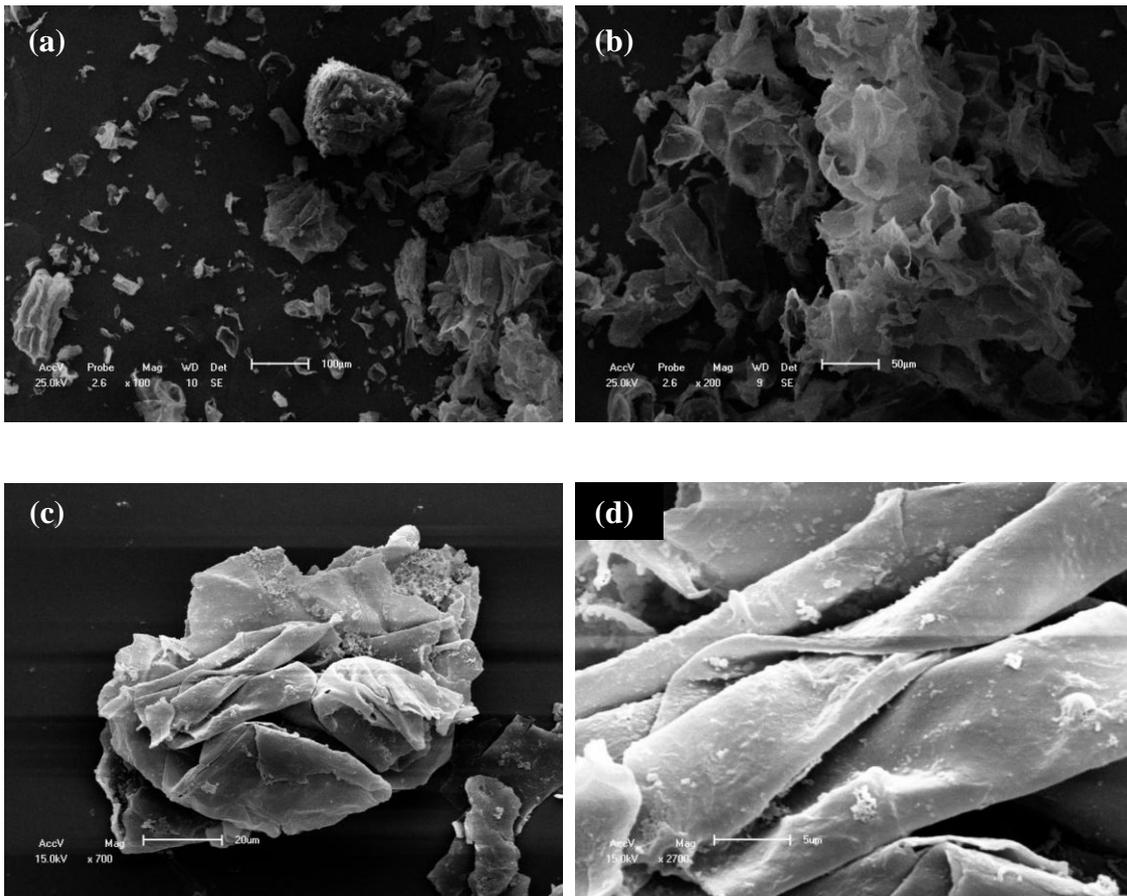


Figura 30. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CN com aumento de (a) 100, (b) 200, (c) 700 e (d) 2700 X.

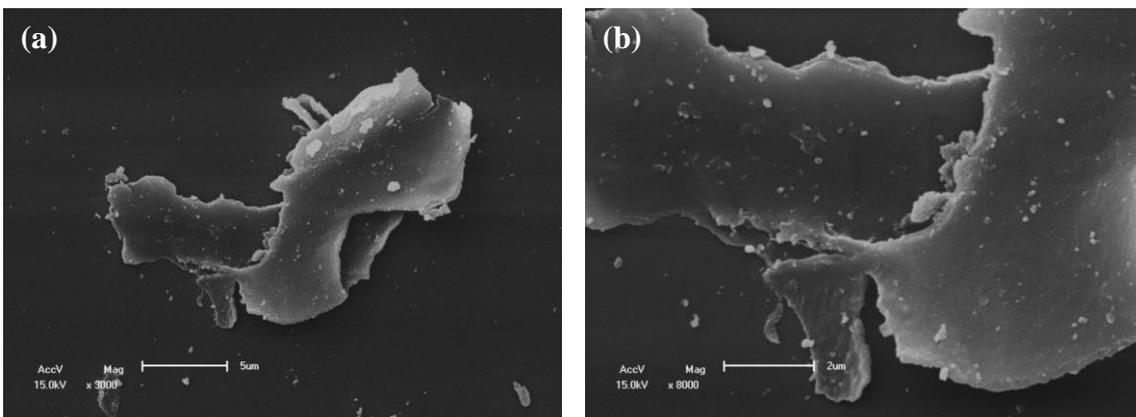


Figura 31: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CM com aumento de (a) 3000X e (b) 8000X .

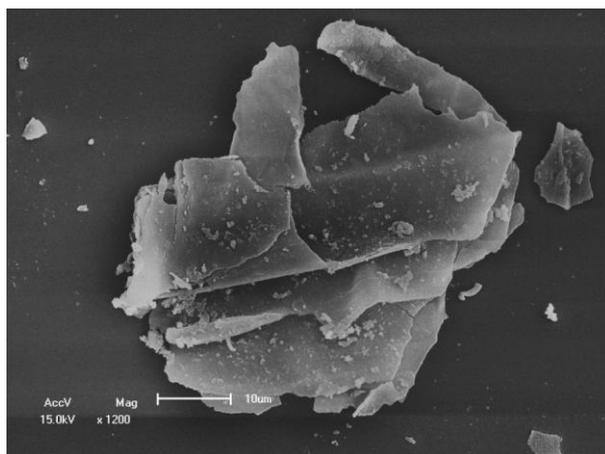


Figura 32: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do CC (aumento de 1200X) .

Uma imagem complementar esta apresentada na figura A18, no anexo.

Nas imagens referentes aos carbonos obtidos após a desmineralização da atapulgita e da sepiolita, CATA e CSEP, respectivamente, não é mais possível observar a presença das fibras, mesmo havendo resíduo inorgânico como indicado pelas análises de difração de raios-X

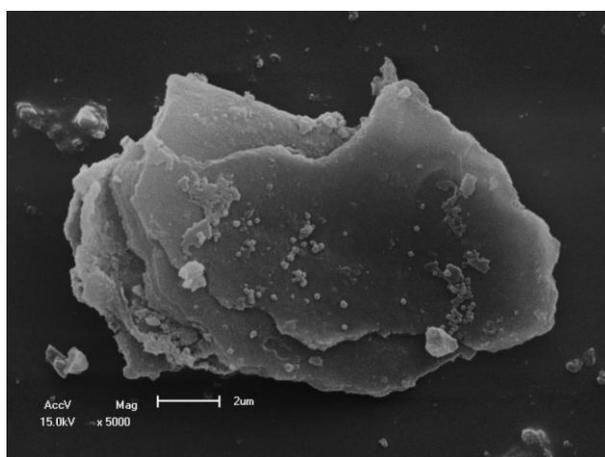


Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do CATA (aumento de 5000X).

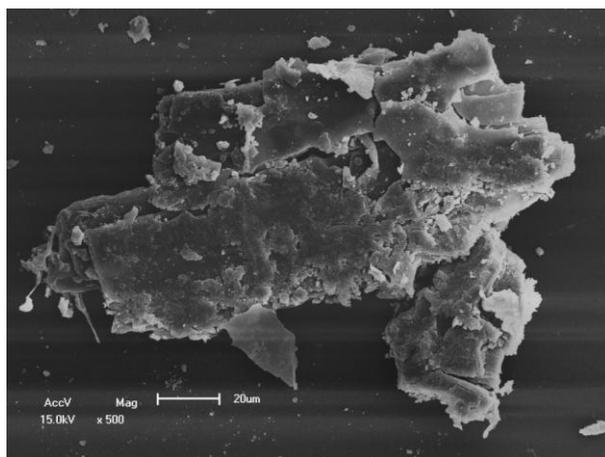


Figura 34: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do CSEP (aumento de 500X).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

4.3.2.1 Nanocompósitos carbono-montmorillonita (CM21) e carbono-caulinita (CC21)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica particularmente valiosa para caracterizar nanoestruturas de carbono porque fornece informações sobre a homogeneidade da amostra, morfologia das nanoestruturas, microestrutura (orientação das paredes e do caráter grafítico) e sobre a presença de impurezas [125]. Pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito carbono-montmorillonita (CM21) é possível observar algumas regiões ricas em argila e outras ricas em carbono, comportamento já visto por Nethravathi e colaboradores ao estudar a formação de compósitos de grafeno com bentonita a baixas temperaturas [126]. As figuras 35 (a) e (b) representam regiões com partículas de argila, com nanopartículas de carbono distribuídas. Observa-se que as partículas da argila apresentam formas bem definidas. Na figura 35 (c) observa-se uma folha enrolada do nanocompósito de CM21.

Para o nanocompósito carbono-caulinita (CC21) é possível observar partículas da caulinita distribuídas nas folhas de carbono, figura 36. As partículas da caulinita, mais densas, apresentam-se em formas de placas pseudo-hexagonais, normalmente com menos de 200 nm de diâmetro [127].

A microscopia eletrônica de transmissão também permitiu observar a desorganização destas nanoestruturas, característica que foi indicada pelas análises de espectroscopia Raman. Ambos os compósitos apresentaram bandas Raman referente a desordem no material. Observação coerente com trabalhos realizados na literatura [79,116] que obtiveram nanoestruturas de carbono sintetizadas em condições moderadas.

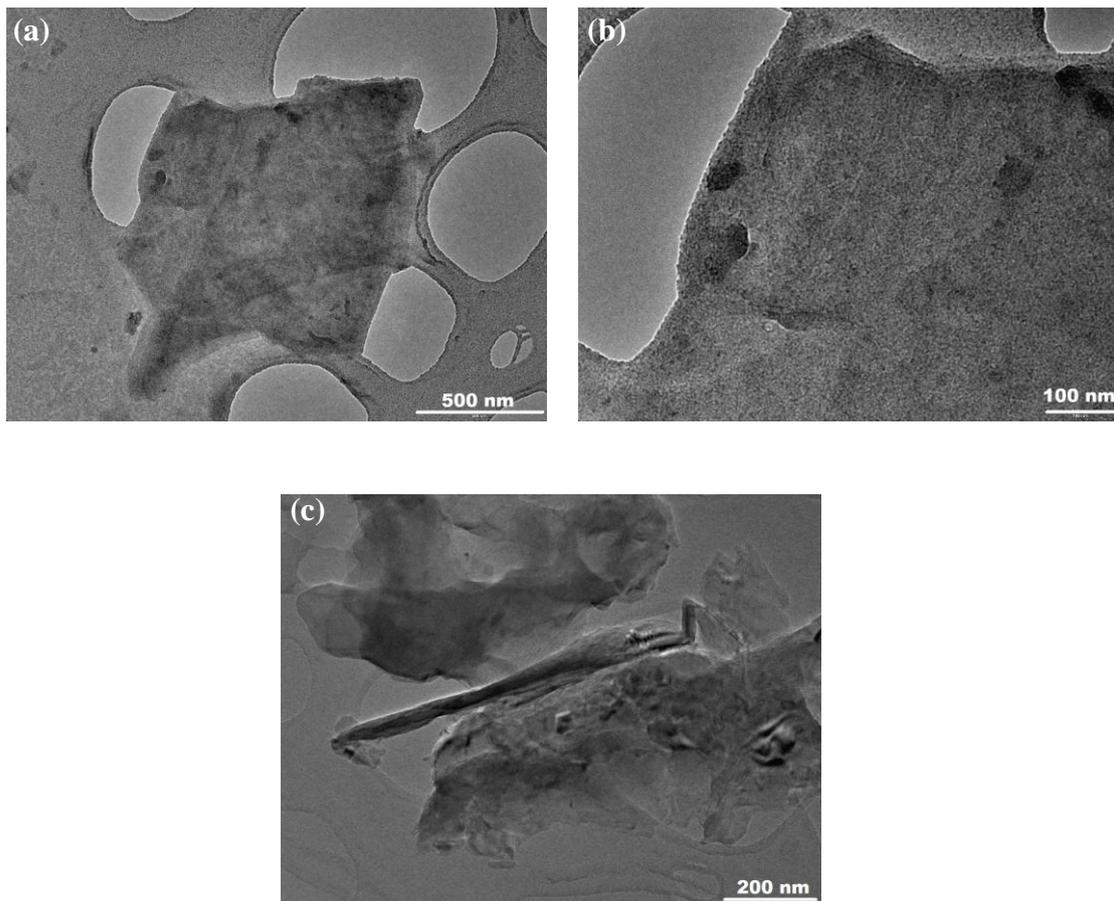


Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do CM21 (a) partícula de argila com nanopartículas de carbono, (b) partícula de argila com nanopartículas de carbono e (c) folha de nanocompósito.

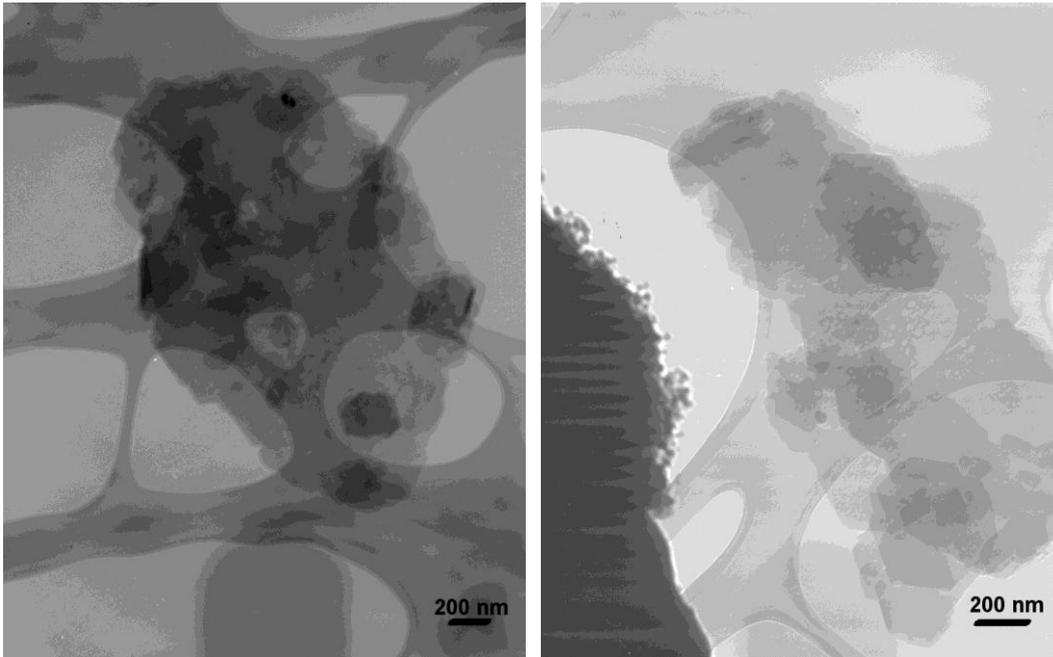


Figura 36: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do CC21.

4.3.2.2 Nanocompósitos carbono-atapulgita (CA21) e carbono-sepiolita (CS21)

Pelas imagens de MET do nanocompósito carbono-atapulgita (CA21) observa-se a presença de folhas de carbono de caráter predominantemente amorfo e a presença de fibras nanométricas de atapulgita distribuídas nestas folhas, figuras 37 (a), (b) e (c). Na figura 37 (b) observa-se também que há uma orientação preferencial das folhas na direção das fibras.

Além da formação das folhas de carbono, há a formação de domínios esféricos de carbono distribuídos nestas folhas, indicados pelas setas nas figuras 37 (d) (e) e (f).

Nos destaques da figura 38 observa-se a formação de domínios grafiticos, com distância interlamelar em torno de 0,4 nm. Este valor se aproxima do valor ideal para a separação de lamelas de grafite de 0,34 nm [128]. Imagens complementares estão apresentadas na figura A19, no anexo.

Este comportamento não foi observado na literatura em estudos relacionados a carbonização hidrotérmica de biomassa.

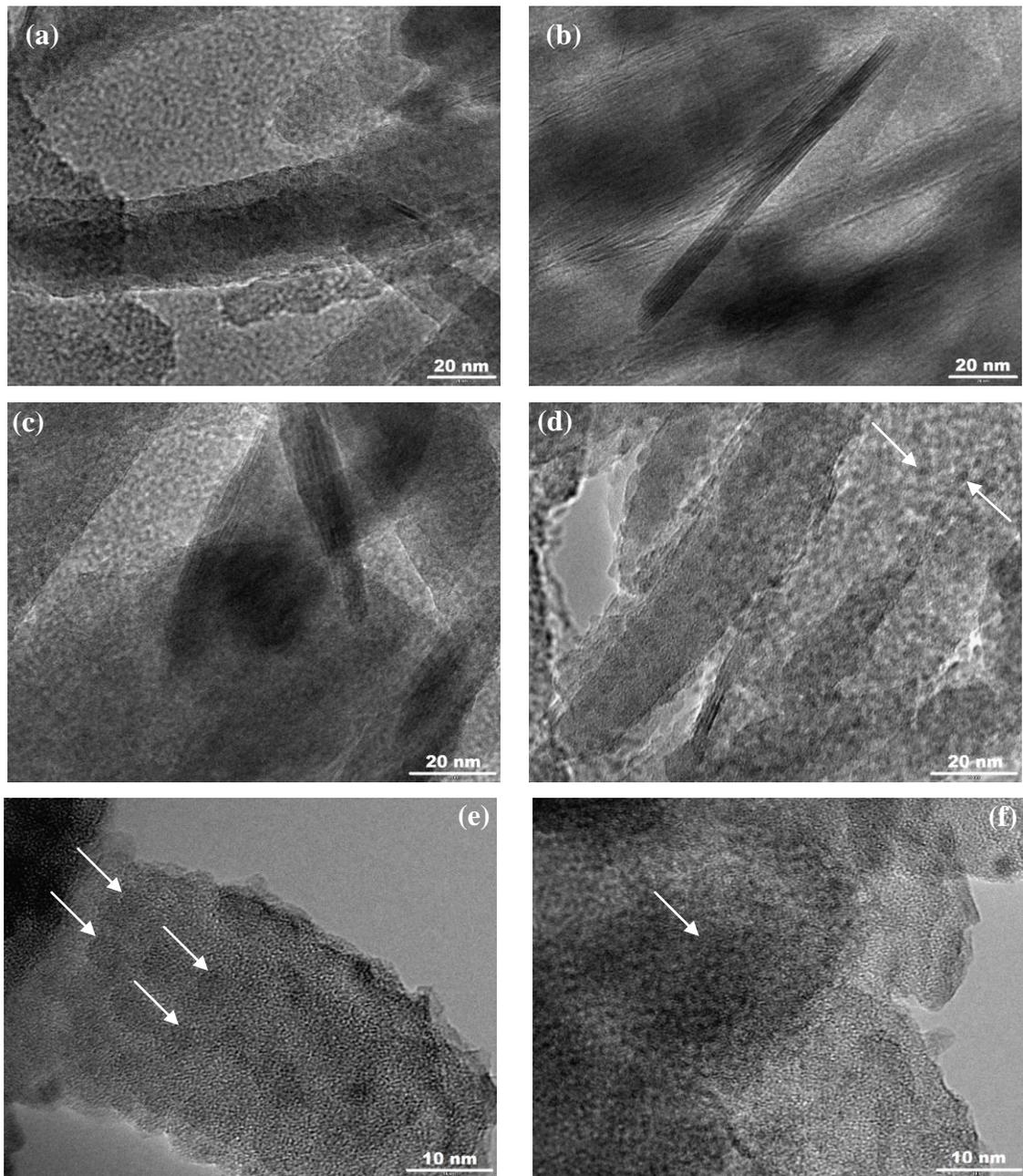


Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito CA21.

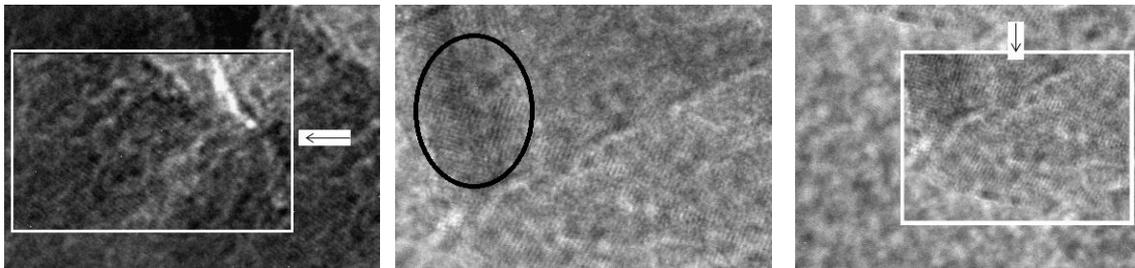
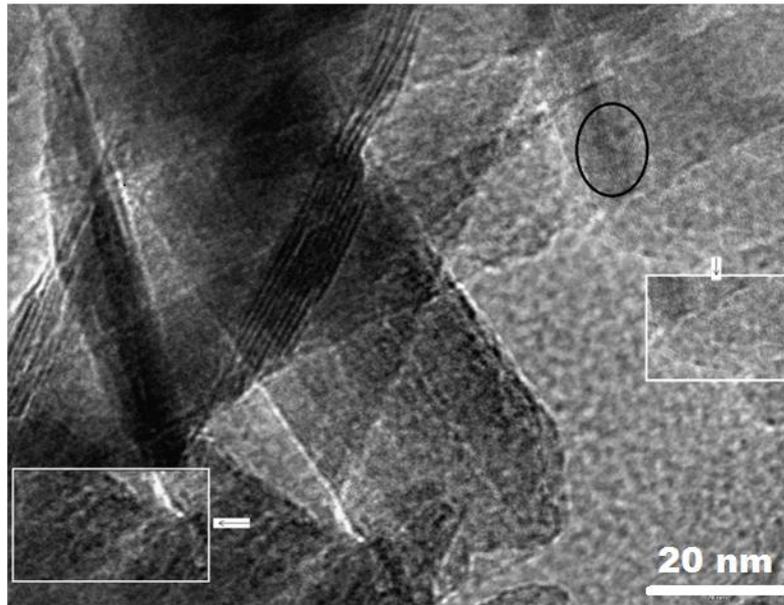


Figura 38: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito CA21.

Para o nanocompósito carbono-sepiolita (CS21) observa-se a presença de folhas de carbono sobrepostas de caráter amorfo com as fibras da sepiolita distribuídas nestas folhas, figura 39. É possível observar que as folhas possuem espessura pequena. Na imagem 39 (e) observa-se uma dobra de uma folha e em destaque estima-se que a espessura desta folha seja menor do que 1 nm. Imagens complementares estão apresentadas na figura A20, no anexo.

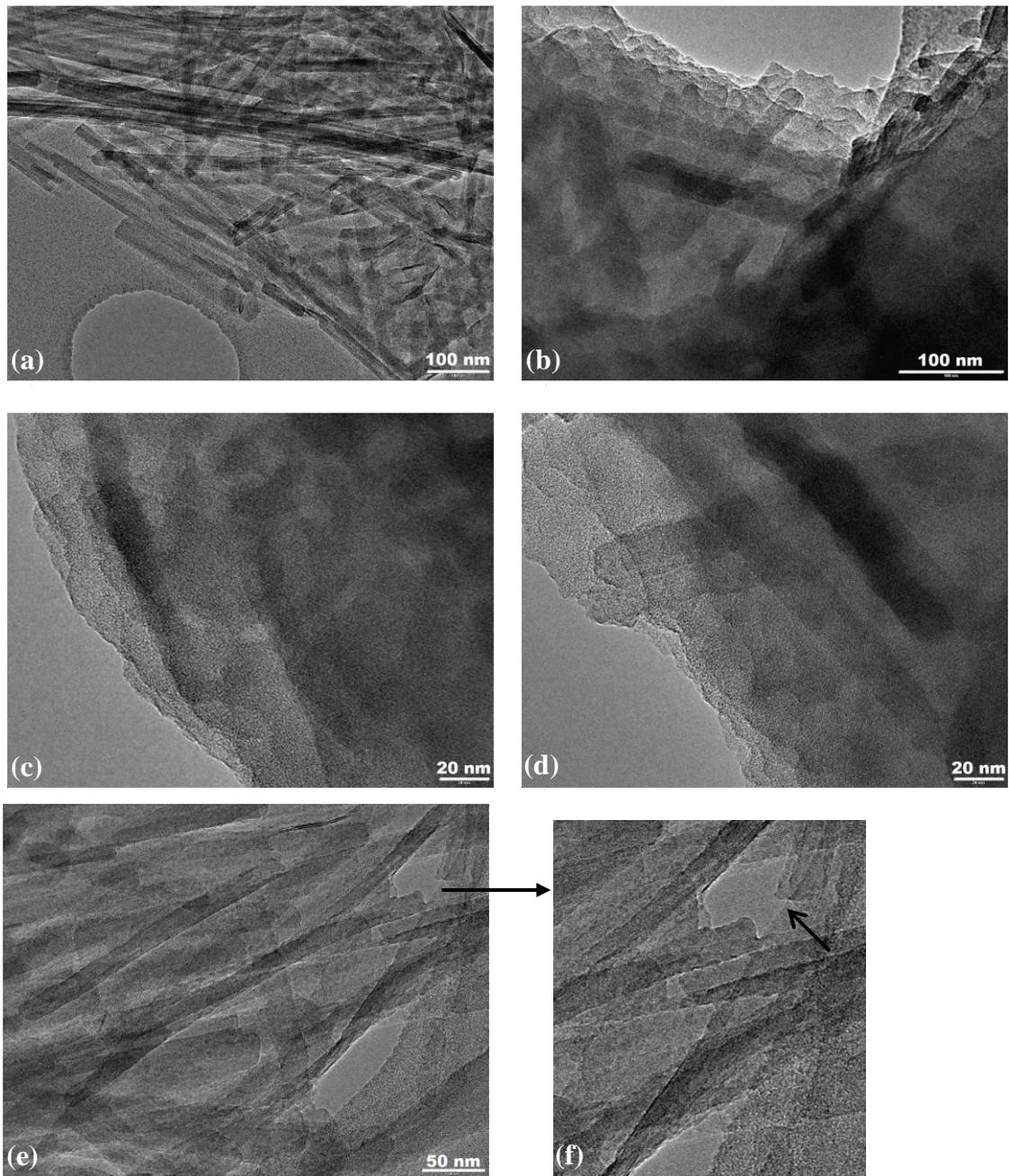


Figura 39: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do nanocompósito CS21.

4.3.2.3. Nanoestruturas de Carbono

A microscopia eletrônica de transmissão confirma os resultados sugeridos por difração de raios-X e espectroscopia Raman. O halo amorfo em torno de $2\theta = 22^\circ$ associado ao plano (002) do carbono desordenado e a banda D no espectro Raman indicam a formação de um material amorfo. Pela banda G presente também no espectro Raman sugere-se a presença de cristalitos de grafite.

Comportamento diferente do descrito na literatura que associa a presença de domínios grafíticos a processos que ocorrem em temperaturas mais elevadas do que aquelas utilizadas neste trabalho [40, 51, 129-131], principalmente quando se trata de materiais obtidos pela conversão de biomassa em condições moderadas de síntese que tendem a formar estruturas essencialmente amorfas [121,132].

Pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi indicada a formação de três morfologias de estruturas de carbono: fibras, folhas e nanopartículas.

Na figura 40 (a) é possível observar uma folha de carbono semelhante a folhas de grafeno obtidas a partir de grafite [133-135]. Zhu e colaboradores observaram morfologia semelhante ao obter nanofolhas de carbono através de um sistema de deposição química em fase vapor assistido por plasma (PECVD), com temperatura do substrato entre 650-900°C. Os pesquisadores observaram que as bordas destas folhas possuíam menos de 1 nm de espessura [50].

É possível observar que a folha obtida a partir do pó de coco é praticamente transparente sob radiação eletrônica, indicando sua pouca espessura. Nas figuras (b) e (c) observa-se que as folhas são decoradas com nanopartículas com dimensão menor do que 10 nm, em consonância com os resultados estimados das bandas Raman que indicaram para o CN partículas em torno de 8 nm. Resultado semelhante foi observado por Yang e colaboradores que produziram um filme compósito de nanofolhas de grafeno com nanopartículas de carbono amorfo por deposição eletroquímica [136].

Nas figuras 40 (d) e (e) observam-se franjas parcialmente ordenadas. Franjas semelhantes às apresentadas neste trabalho foram observadas por Yamabe e colaboradores ao sintetizar materiais com estrutura tipo-grafeno a partir de piche, resina fenólica e resina de xileno via pirólise a 550 e 650°C [130].

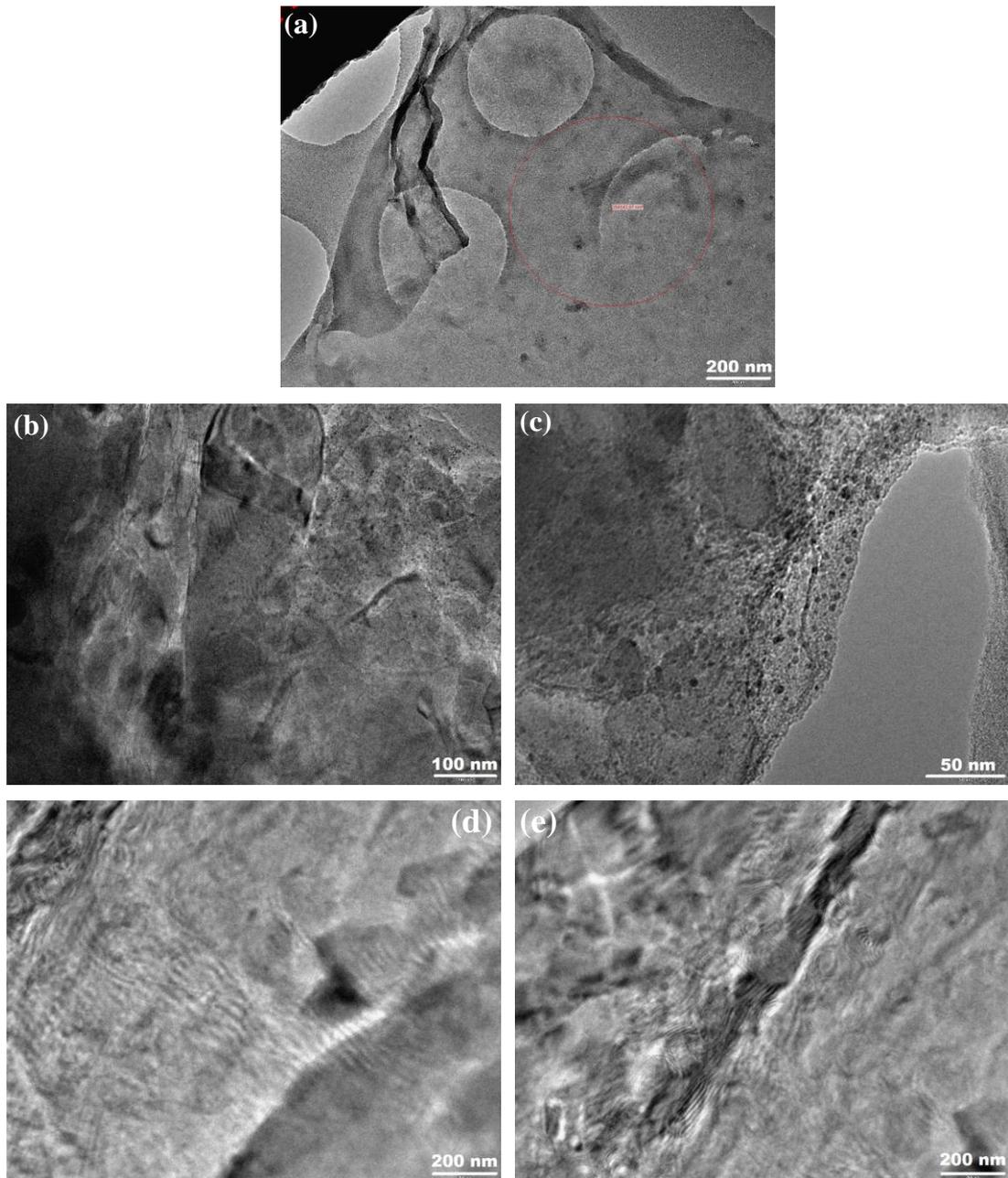


Figura 40: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da nanoestrutura de carbono obtidas do pó de coco *in natura* (CN).

Na figura 41 (a) está apresentada uma imagem onde é possível observar a presença das fibras. Em um trabalho anterior realizado por Bispo e colaboradores [12] foi observado que o pó de coco *in natura* também é caracterizado pela presença de fibras. Bispo et al utilizaram o pó de coco para produzir um material compósito com sepiolita através de pirólise a 800°C sob atmosfera inerte e observaram que mesmo após o tratamento de queima a morfologia fibrilar do pó de coco foi mantida. A microscopia

eletrônica de transmissão do coco *in natura* pode ser observada na figura 41 (b). No presente trabalho o pó de coco se comportou de maneira semelhante. É possível observar a presença de fibras após a carbonização hidrotérmica do precursor.

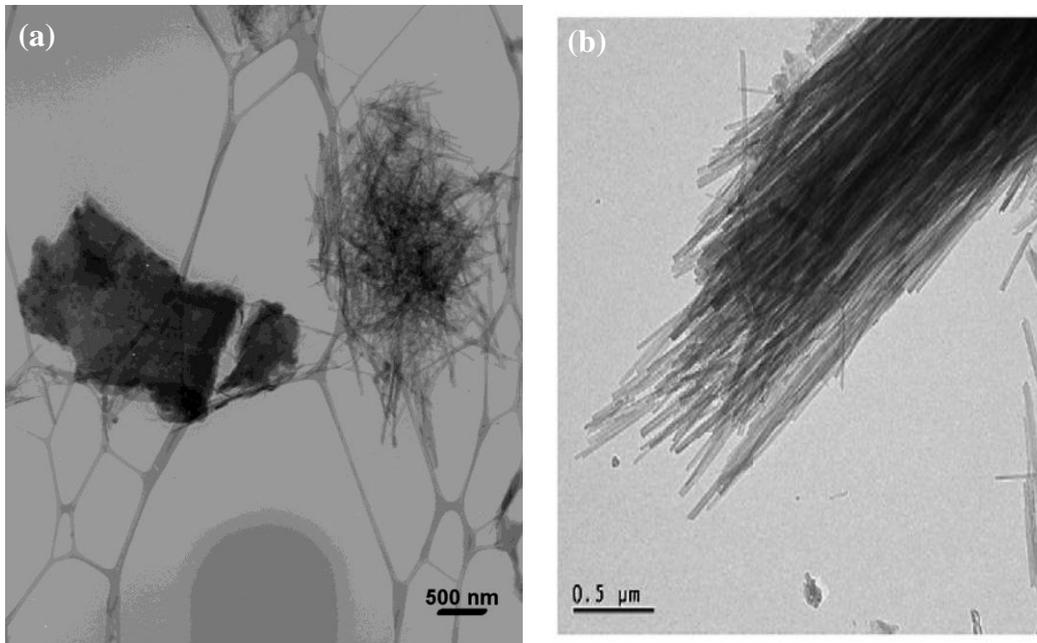


Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do (a) CN e do (b) pó de coco *in natura* (BISPO, 2010).

4.4 MEDIDAS DE ÁREA E POROSIDADE

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando líquidos) e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a pressão, mantendo a temperatura constante, é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas. O exame de numerosos resultados experimentais permitiu a classificação das isotermas de adsorção em seis tipos característicos [137], que estão representadas na figura 42.

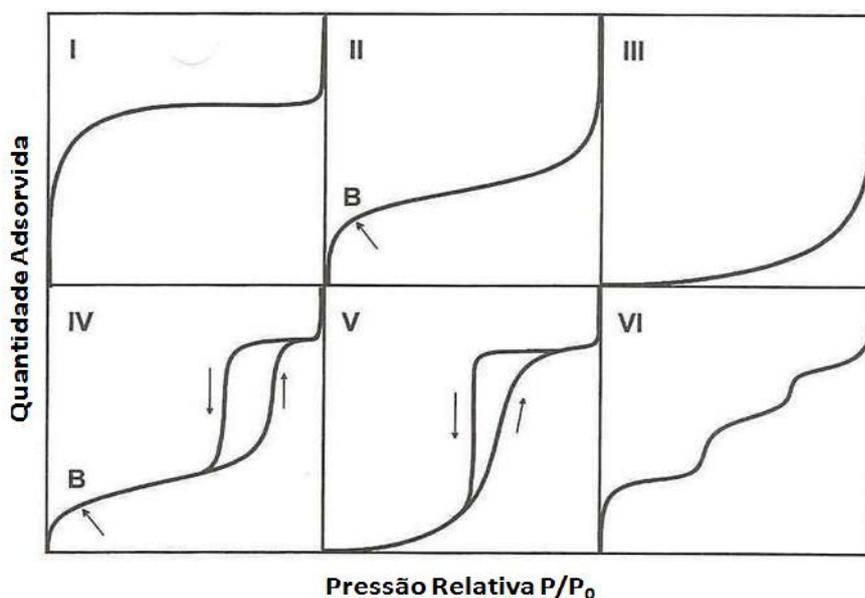


Figura 42: Classificação das isotermas de adsorção [138].

Por possuir um diâmetro molecular relativamente pequeno, a adsorção de nitrogênio é utilizada como um procedimento padrão para a caracterização de estruturas porosas, quanto a distribuição e volume dos poros e a área superficial.

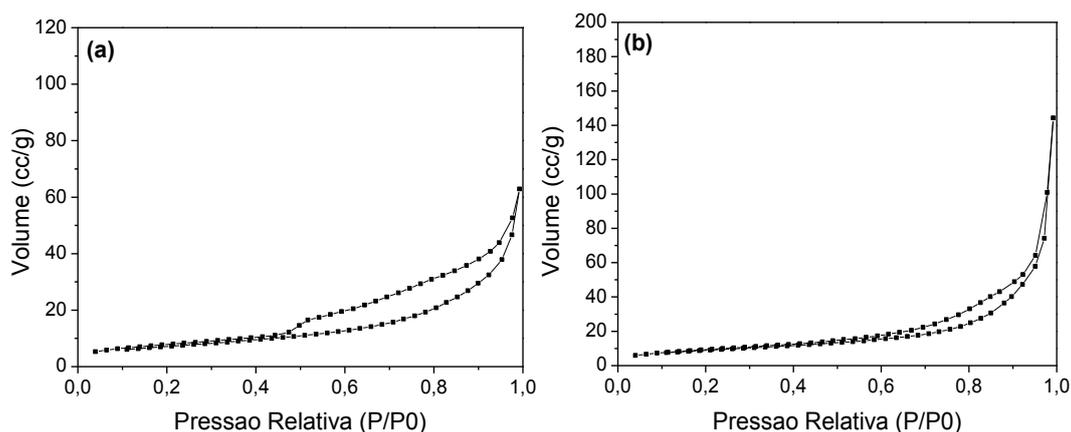
A adsorção pode ser física ou química, a depender da natureza das forças envolvidas no processo. A adsorção física é atribuída principalmente a forças eletrostáticas e de Van der Waals entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente e tende a ocorrer em dois estágios mais ou menos distintos: adsorção em monocamada-multicamada e condensação capilar, esta normalmente acompanhada por uma curva de histerese. O fenômeno da condensação capilar consiste na adsorção do gás no interior dos poros, em sua fase líquida, e ocorre como um filme nas paredes dos

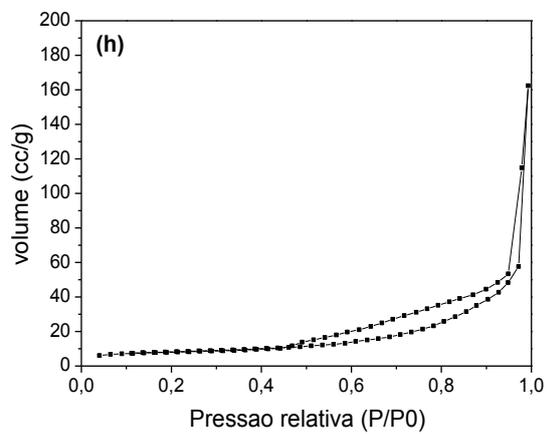
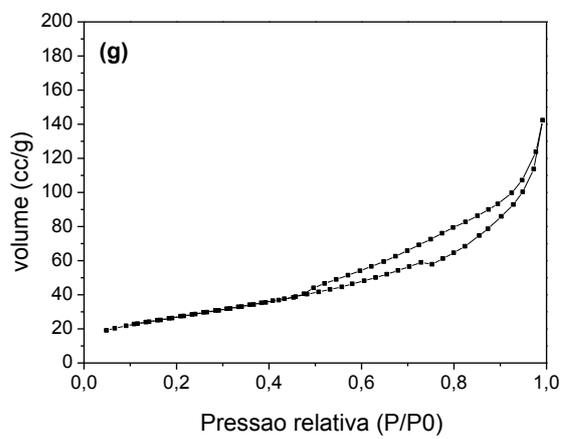
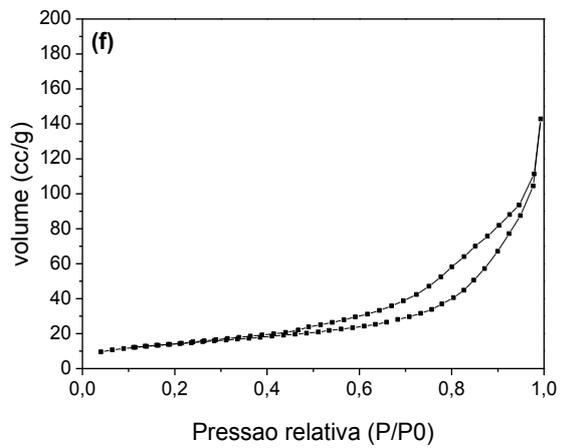
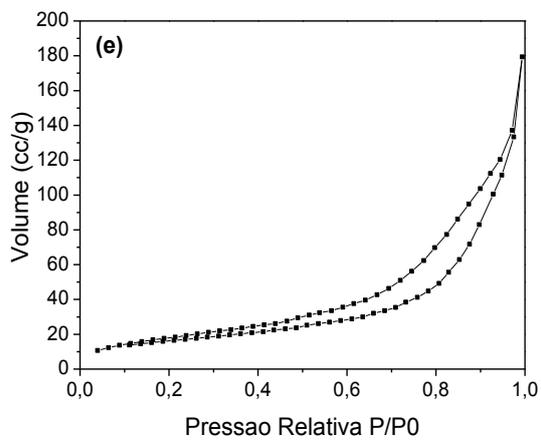
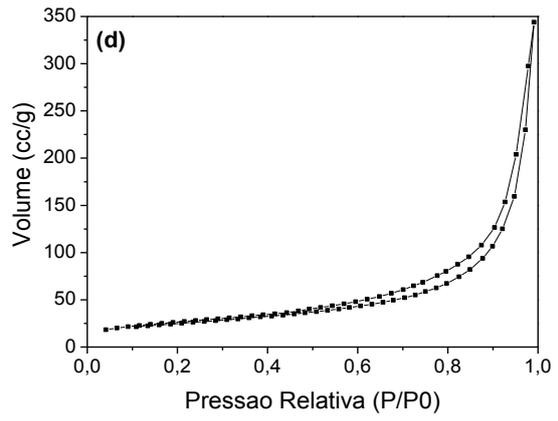
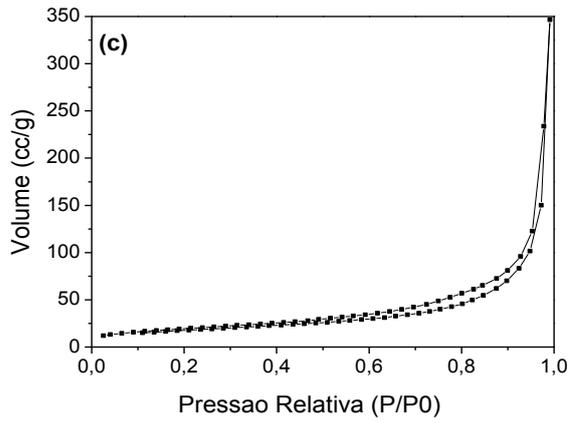
poros, fato que implica em variações entre as curvas de adsorção/dessorção [98, 139]. A estrutura porosa dos materiais obtidos via rota hidrotérmica foi examinada através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, os resultados são apresentados a seguir.

As isotermas de adsorção-dessorção indicam que só há adsorção significativa em pressões relativamente altas (em torno de $P/P_0=0,8$).

Para todos os materiais as isotermas de adsorção-dessorção apresentadas são do tipo IV e a histerese do tipo H3, de acordo com a classificação da IUPAC, figura 43. A isoterma do tipo IV é uma curva caracterizada por um contínuo aumento na quantidade de gás adsorvido para todos os valores de P/P_0 . A isoterma do tipo IV também sugere que a estrutura porosa do material é bimodal, possuindo tanto mesoporos (poros com diâmetro variando entre 2-50 nm) quanto microporos (poros com diâmetro inferior a 2 nm) [140].

Entretanto, a histerese H3 indica a predominância de mesoporos e é normalmente observada em partículas do tipo-placa causando poros em formato de fendas [58, 141]. A presença de histerese em pressões relativas acima de 0,4 também é um indicativo de uma estrutura mesoporosa [142]. A ascendência da curva de adsorção perto da pressão relativa igual a 1 sugere a presença de alguns macroporos (poros com diâmetro superior a 50 nm) [143].





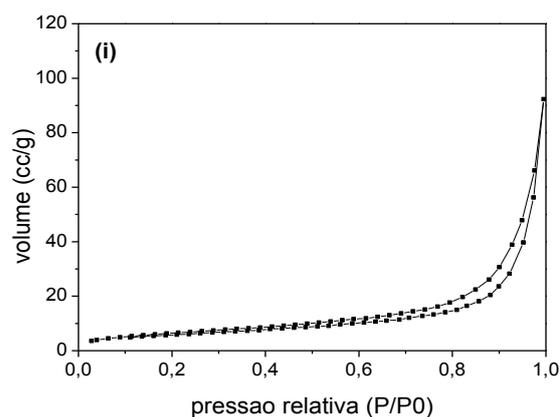


Figura 43: (a) Isoterma de adsorção-desorção do (a) CM21, (b) CC21 (c) CA21 e (d) CS21 (e) CN, (f) CC e (g) CSEP (h) CM e (i) CATA.

A área superficial foi calculada empregando-se o modelo BET. Com a equação de BET determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir com uma monocamada a superfície do adsorvente e por fim determinar a área superficial do sólido [137]. Os valores de área superficial BET foram fornecidos diretamente pelo equipamento.

A tabela 3 mostra os valores de área superficial e tamanho médio dos poros para os materiais preparados via rota hidrotérmica.

Tabela 3: Área superficial BET e Tamanho Médio de Poros.

AMOSTRA	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)	TAMANHO MÉDIO DOS POROS (nm)
CM21	26	15
CC21	32	28
CA21	62	34
CS21	88	24
CN	58	19
CM	26	37
CC	49	17
CATA	21	26
CSEP	99	9

A partir dos valores de área superficial dos materiais obtidos neste trabalho observa-se que houve melhora nas características texturais frente ao material precursor que possui área superficial em torno de $4 \text{ m}^2/\text{g}$.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

- 1) Os resultados de espectroscopia de absorção no infravermelho e Raman, e microscopias de varredura e transmissão evidenciaram a formação dos nanocompósitos carbono-montmorillonita (CM21) e carbono-caulinita (CC21). A partir das análises espectroscópicas observou-se a presença de carbono, pelas bandas D e G no espectro Raman, e bandas em ~ 1444 e 1512 cm^{-1} atribuídas a C=C de grupos aromáticos no Infravermelho. A microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a morfologia em folhas dos nanocompósitos. As análises de EDS e mapeamento mostraram a presença de carbono e elementos da fase inorgânica homogeneamente distribuídos. Pela microscopia eletrônica de transmissão observou-se a formação das folhas de caráter desordenado, com a presença de nanopartículas de carbono.
- 2) A formação de nanocompósitos carbono-ataulgita (CA21) e carbono-sepiolita (CS21) foi evidenciada pelos resultados de espectroscopia de absorção no infravermelho e microscopias de varredura e transmissão. A partir das análises espectroscópicas observou-se a presença de carbono, pelas bandas em ~ 1444 e 1512 cm^{-1} atribuídas a C=C de grupos aromáticos. A microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a morfologia em folhas dos nanocompósitos com as fibras das argilas dispersas. As análises de EDS e mapeamento mostraram a presença de carbono e elementos da fase inorgânica. Pela microscopia eletrônica de transmissão observou-se a formação das folhas de caráter predominantemente desordenado com fibras das argilas distribuídas. Observou-se também a presença de nanopartículas de carbono distribuídas nas folhas e de domínios grafíticos.
- 3) A síntese de nanoestruturas de carbono foi evidenciada principalmente pelas técnicas de espectroscopia Raman e microscopias eletrônica de varredura e transmissão. A partir do espectro Raman foi possível observar bandas características de materiais carbonáceos e estimar o tamanho das partículas que estão em um intervalo de 8-16 nm. A morfologia em folhas destas

nanoestruturas p^ode ser observada pelas imagens de microscopia eletr^onica de varredura. Pela microscopia eletr^onica de transmiss^o observou-se a forma^o de folhas, fibras e nanop^artⁱc^ulas. As folhas poss^uam car^ater predominantemente amorfo, com a presen^oa de domⁱnios grafiticos e nanop^artⁱc^ulas de carbono distribuⁱdas.

CAPÍTULO 6

6. TRABALHOS FUTUROS

- Realizar medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanoestruturas obtidas a partir desmineralização dos nanocompósitos;
- Desenvolver metodologias para controlar o grau de cristalinidade das nanoestruturas;
- Desenvolver estratégias para o controle de área e porosidade;
- Estudar os fatores que controlam a formação de diferentes nanoestruturas de carbono a partir de biomassas;
- Avaliar o potencial de aplicação dos materiais obtidos em células combustíveis e como reforço de materiais poliméricos;

CAPITULO 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NIE, Z.; ZUO, T.; Ecomaterials research and development activities in China; *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 7 pag. 217–223, 2003.
- [2] BEHRENS, A.; GILJUM, S.; KOVANDA, J; NIZA, S.; The material basis of the global economy worldwide patterns of natural resource extraction and their implications for sustainable resource use policies; *Ecological Economics*, vol. 64, pag. 444 – 453, 2007.
- [3] SINGH, M.; Ecomaterials; *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol.7, pag. 207, 2003.
- [4] LJUNGBERG, L.Y.; Materials selection and design for development of sustainable products; *Materials and Design*, vol. 28, pag. 466-479, 2007.
- [5] GIANNETTI, B.F.; BONILLA, S.H.; ALMEIDA, C.M.V.B.; Developing eco-technologies: A possibility to minimize environmental impact in Southern Brazil; *Journal of Cleaner Production*, vol. 12, pag. 361–368, 2004.
- [6] NUNES, R.S.; SILVA, A.C.; MACHADO, G.G.; PEREIRA, J.; KNABBEN, T.M.; Produção limpa como vantagem competitiva: Conceitos e Aplicações, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [7] LORA, E.S.; ANDRADE, R.V.; Biomass as energy source in Brazil; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.13, pag. 777–788, 2009.
- [8] WANG, L.; WELLER, C.L.; JONES, D.D.; HANNA, M.A.; Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production; *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, pag. 573– 581, 2008.

- [9] FILHO, P. A.; BADR, O.; Biomass resources for energy in North-Eastern Brazil; *Applied Energy*, vol. 77, pag. 51–67, 2004.
- [10] BROEK, R.; FAAIJ, A.; WIJK, A.V.; Biomass combustion for power generation; *Biomass and Bioenergy*, vol. 11, pag. 271-281, 1996.
- [11] BARRON, A.R.; HUMPHREY, J.; Nanomaterials for alternative energy sources; *Dalton Trans.*, pag. 5399-5399, 2008.
- [12] BISPO T.S.; BARIN, G.B.; GIMENEZ, I.F.; BARRETO, L.S.; Semiconductor carbon composite from coir dust and sepiolite; *Materials Characterization*, vol. 62, pag. 143-147, 2011.
- [13] NUNES, A.A.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues; *Bioresource Technology*, vol.100, pag. 1786–1792, 2009.
- [14] LIU, Z.; ZHANG, F-S.; Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass; *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, pag. 933–939, 2009.
- [15] WANG, C.; MA, D.; BAO, X.; Transformation of Biomass into Porous Graphitic Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation; *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pag. 17596–17602, 2008.
- [16] SAVOVA, D.; APAK, E.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; PETROVA, N.; BUDINOVA, T.; RAZVIGOROVA, M.; MINKOVA, V.; Biomass conversion to carbon adsorbents and gás; *Biomass and Bioenergy*, vol. 21, pag. 133–142, 2001.
- [17] WILLIAMS, P.T.; REED, A.R.; Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste; *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, pag.144–152, 2006.

- [18] KRZESINSKA, M.; PILAWA, B.; PUSZ, S.; NG, J.; Physical characteristics of carbon materials derived from pyrolysed vascular plants; *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, pag. 166–176, 2006.
- [19] ZHANG, F.; MA, H.; CHEN, J.; LI, G-D.; ZHANG, Y.; CHEN, J-S.; Preparation and gas storage of high surface area microporous carbon derived from biomass source cornstalks; *Bioresource Technology*, vol. 99, pag. 4803–4808, 2008.
- [20] SRINIVASAKANNAN, C.; BAKAR; M.Z.A.; Production of activated carbon from rubber wood sawdust; *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, pag. 89 – 96, 2004.
- [21] STEPHAN, A.M.; KUMAR, T.; RAMESH, R; THOMAS, S.; JEONG, S.K.; NAHM, K.S.; Pyrolytic carbon from biomass precursors as anode materials for lithium batteries; *Materials Science and Engineering A*, vol. 430, pag. 132–137, 2006.
- [22] MACEDO, J.S.; JUNIOR, N.B.C.; ALMEIDA, L.E.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R.; GIMENEZ, I.F.; CARRENO, N.L.V.; BARRETO, L.S.; Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust; *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 298, pag. 515–522, 2006.
- [23] FONTENELE, R.E.S.; Cultura do coco no Brasil: Caracterização do mercado atual e perspectivas futuras, XLIII Congresso da SOBER “Instituições, Eficiência, Gestão e Contratos no Sistema Agroindustrial” , 2005.
- [24] CORREIA, D.; ROSA, M.F.; NORÕES, E.R.V.; ARAUJO, F.B.; Uso do pó da casca de coco na formulação de substratos para formação de mudas enxertadas de cajueiro anão precoce; *Rev. Bras. Frutic.*, vol. 25, n. 3, p. 557-558, 2003.
- [25] SOUZA, J.I.; SCHOENLEIN-CRUSIUS, I.H.; PIRES-ZOTTARELLI, C.L.A.; SCHOENLEIN, N.C.; Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Dissmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes); *Acta bot. Brás.*, vol. 22(1), pag. 217-223, 2008.

- [26] SOUSA, F.W.; OLIVEIRA, A.G.; RIBEIRO, J.P.; ROSA, M.F.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R.F.; Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology; *Journal of Environmental Management*, pag. 1-7, 2010.
- [27] AMUDA, O.S.; GIWA, A.A.; BELLO, I.A.; Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon; *Biochemical Engineering Journal*, vol. 36, pag. 174–181, 2007.
- [28] BHATNAGAR, A.; VILAR, V.J.P.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R.; Coconut-based biosorbents for water treatment — A review of the recent literature; *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 160, pag.1–15, 2010
- [29] DIN, A.; HAMEED, B.H.; AHMAD; A.L.; Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut Shell; *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, pag. 1522–1529, 2009.
- [30] PHAN, N.H.; RIO, S.; FAUR, C.; COQ, L.; CLOIREC, P.; NGUYEN, T.H.; Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications; *Carbon*, vol. 44, pag. 2569–2577, 2006.
- [31] TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H.; Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology; *Chemical Engineering Journal*, vol. 137, pag. 462–470, 2008.
- [32] TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H.; Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies; *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pag. 337–346, 2008.
- [33] IWASAKI, S.; FUKUHARA, T.; ABE, I.; YANAGI, J.; MOURI, M.; IWASHIMA, Y.; TABUCHI, T.; SHINOHARA, O.; Adsorption of alkylphenols onto microporous carbons prepared from coconut shell; *Synthetic metals*, vol. 125, pag. 207-211, 2002.

- [34] KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C.; Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution; *Advances in Environmental Research*, vol. 7, pag. 471–478, 2003.
- [35] MANJU, G. N.; RAJI, C.; ANIRUDHAN, T.S.; Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water; *Wat. Res.*, vol. 32, pag. 3062-3070, 1998.
- [36] YANG, K.; PENG, J.; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, L.; XIA, H.; DUAN, X.; Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating; *Bioresource Technology*, vol.101, pag. 6163–6169, 2010.
- [37] LI, W.; YANG, K.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S.; XIA, H.; Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars; *Industrial Crops and Products*, vol. 28, pag. 190–198, 2008.
- [38] MACEDO, J.S.; OTUBO, L.; FERREIRA, O.P.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O.; BARRETO, L.S.; Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues; *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007.
- [39] DANDEKAR, M.S.; ARABALE, G.; VIJAYAMOHANAN, K.; Preparation and characterization of composite electrodes of coconut-shell-based activated carbon and hydrous ruthenium oxide for supercapacitors; *Journal of Power Sources*, vol. 141, pag. 198–203, 2005.
- [40] SEVILLA, M.; FUERTES, A.B.; Graphitic carbon nanostructures from cellulose; *Chemical Physics Letters*, vol. 490, pag. 63-68, 2010.
- [41] BARRANCO, V.; LILLO-RODENAS, M.A.; LINARES-SOLANO, A.; OYA, A.; PICO, F.; IBANEZ, J.; AGULLO-RUEDA, F.; AMARILLA, J.M.; ROJO, J.M.; Amorphous Carbon Nanofibers and Their Activated Carbon Nanofibers as Supercapacitor; *J. Phys. Chem*, 2010.

- [42] EGASHIRA, M.; KUSHIZAKI, J-Y; YOSHIMOTO, N.; MORITA, M.; The effect of dispersion of nano-carbon on electrochemical behavior of Fe/nano-carbon composite electrode; *Journal of Power Sources*, vol. 183, pag. 399–402, 2008.
- [43] OH, W-K; YOON, H.; JANG, J.; Size control of magnetic carbon nanoparticles for drug delivery; *Biomaterials*, vol. 31, pag. 1342–1348, 2010.
- [44] NIEMANN, M.U.; SRINIVASAN, S.S.; PHANI, A.R.; KUMAR, A.; GOSWAMI, Y.D.; STEFANAKOS, E.K.; Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review; *Journal of Nanomaterials*, 2008.
- [45] HU, Y.; SHENDEROVA, O.; BRENNER, D.; Carbon nanostructures: Morphologies and properties; *J. Comput. Theor. Nanosci.*, vol. 4, pag. 199-221, 2007.
- [46] MAUTER, M.S.; ELIMELECH, M.; Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials; *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, pag. 5843-5859, 2008.
- [47] KIM, C-D., MIN, B-K., JUNG, W-S.; Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide; *Carbon*, vol. 47, pag. 1605 – 1612, 2009.
- [48] JUANG, Z-Y., WU, C-Y., LO, C-W., CHEN, W-Y., HUANG, C-F., HWANG, J-C., CHEN, F-R., LEOU, K-C., TSAI, C-H., Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature; *Carbon*, 2009.
- [49] CALIZO, I., GHOSH, S., MIAO, F., BAO, W., LAU, C. N., BALANDIN, A. A.; Raman nanometrology of graphene: Temperature and substrate effects; *Solid State Communications*, 2009.
- [50] ZHU, M. ; WANG, J. ; HOLLOWAY, B.C. ; OUTLAW, R.A. ; ZHAO, X. ; HOU, K. ; SHUTTHANANDAN, V. ; MANOS, D.M. ; A mechanism for carbon nanosheet formation; *Carbon*, vol. 45, pag. 2229–2234, 2007.
- [51] JU, Z.; WANG, T.; WANG, L.; XING, Z; XU, L.; QIAN, Y.; A simple pyrolysis route to synthesize leaf-like carbon sheets; *Carbon*, vol. 48, pag. 3420-3426, 2010.

[52] XIAO, Y.; LIU, Y.; YUAN, D.; Preparation and characterization of carbon sheets composed of two layer planes; *Carbon*, vol. 46, pag. 544-561, 2008.

[53] SRINIVAS, G.; ZHU, Y.; PINER, R.; SKIPPER, N.; ELLERBY, M.; RUOFF, R.; Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity; *Carbon*, vol. 48, pag. 630-635, 2010.

[54] GENG, Y.; WANG, S.J.; KIM, J-K; Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets; *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 336, pag. 592–598, 2009.

[55] STANKOVICH, S.; DIKIN, D.A.; PINER, R.D.; KOHLHAAS, K.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S.T.; RUOFF, R.; Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide; *Carbon*, vol. 45, pag. 1558–1565, 2007.

[56] LONG, D.; LI, W.; Ling, L.; MIYAWAKI, J.; MOCHIDA, I.; YOON, S-H; Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets by a Combined Chemical and Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide; *Langmuir*, vol. 26(20), pag. 16096 – 16102, 2010.

[57] LEE, Y-H.; LEE, Y-F.; CHANG, K-H.; HU, C-C.; Synthesis of N-doped carbon nanosheets from collagen for electrochemical energy storage/conversion systems; *Electrochemistry Communications*, 2010.

[58] WANG, A.; KANG, F.; HUANG, Z.; GUO, Z.; CHUAN, X.; Synthesis of mesoporous carbon nanosheets using tubular halloysite and furfuryl alcohol by a template-like method; *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.108; pag. 318–324, 2008.

[59] JEE, A-Y; LEE, M.; Synthesis of two dimensional carbon sheets from adamantane
Ah-Young Jee, Minyung Lee; *Carbon*, vol.47, pag. 2528-2555, 2009.

- [60] SHUKLA, A.; KUMAR, R.; MAZHER, J.; BALAN A.; Graphene made easy: High quality, large-area samples; *Solid State Communications*, vol. 149, pag. 718-721, 2009.
- [61] WANG, G; SHENA, X.; WANG, B.; YAO, J.; PARK, J.; Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets; *Carbon*, vol 47, pag. 1359-1364, 2009
- [62]. GUO, H-L.; WANG, X-F.; QIAN, Q-Y.; WANG, F-B.; XIA, X-H.; A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets; *ACS Nano*, vol. 3, pag. 2653-2659, 2009.
- [63] SRIDHAR, V.; JEON, J-H.; OH, I-K.; Synthesis of graphene nano-sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation; *Carbon*, vol. 48, pag. 2953-2957, 2010.
- [64] WANG, G.; WANG, B.; PARK, J.; YANG, J.; SHEN, X.; YAO, J.; Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method; *Carbon*, vol. 47, pag. 68-75, 2009.
- [65] BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T.; Hydrothermal technology for nanotechnology; *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 53, pag. 117-166, 2007.
- [66] HU, B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S-H; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M-M; Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass; *Adv. Mater*, vol. 22, pag. 813-828, 2010.
- [67] DEMIR-CAKAN, R.; MAKOWSKI, P.; ANTONIETTI, M.; GOETTMANN, F.; TITIRICI, M-M; Hydrothermal synthesis of imidazole functionalized carbon spheres and their application in catalysis; *Catalysis Today*, vol. 150, pag. 115–118, 2010.
- [68] LIBERA, J.; GOGOTSI, Y.; Hydrothermal synthesis of graphite tubes using Ni catalyst; *Carbon*, vol. 39, pag. 1307–1318, 2001.

- [69] RILLIG, M; WAGNER, M; SALEM, M.; ANTUNES, P.M.; GEORGE, C.; RAMKE, H-G; TITIRICI, M-M.; ANTONIETTI, M.; Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza; *Applied Soil Ecology*, 2010.
- [70] JOO, J.B.; KIM, Y.J.; KIM, W.; KIM, P.; YI, J.; Simple synthesis of graphitic porous carbon by hydrothermal method for use as a catalyst support in methanol electro-oxidation; *Catalysis Communications*, vol. 10, pag. 267–271, 2008.
- [71] YOSHIMURA M.; BYRAPPA K.; Hydrothermal processing of materials: past, present and future; *J Mater Sci.*, vol. 43, pag. 2085–2103, 2008.
- [72] TITIRICI, M-M; ANTONIETTI, M.; Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization; *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pag. 103–116, 2010.
- [73] DEMIR-CAKAN, R.; TITIRICI, M-M; ANTONIETTI, M.; CUI, G.; MAIER, J.; HU, Y-S.; Hydrothermal carbon spheres containing silicon nanoparticles: synthesis and lithium storage performance; *Chem. Commun.*, pag. 3759–3761, 2008.
- [74] TITIRICI, M-M; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M.; Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?; *New J. Chem.*, vol. 31, pag. 787–789, 2007.
- [75] HUANG, Y.; CAI, H.; FENG, D.; GU, D.; DENG, Y.; TU, B; WANG, H.; WEBLEY, P.A.; ZHAO, D.; One-step hydrothermal synthesis of ordered mesostructured carbonaceous monoliths with hierarchical porosities; *Chem. Commun.*, pag. 2641–2643, 2008.
- [76] TITIRICI, M-M; ANTONIETTI, M.; BACCILE, N.; Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly-to monosaccharides and pentoses/hexoses; *Green Chem.*, vol. 10, pag. 1204–1212, 2008.

[77] RYU, J.; SUH, Y-W.; SUH, D.J.; AHN, D.J.; Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds; *Carbon*, vol. 48, pag. 1990-1998, 2010.

[78] DEMIR-CAKAN, R.; BACCILE, N.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M-M.; Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid; *Chem. Mater*, vol. 21, pag. 2009.

[79] ZHENG, M.; LIU, Y.; JIANG, K.; XIAO, Y.; YUAN, D.; Alcohol-assisted hydrothermal carbonization to fabricate spheroidal carbons with a tunable shape and aspect ratio; *Carbon*, vol. 48, pag. 1224-1233, 2010.

[80] TASCÓN, J.M.D.; Carbon materials: their structures and types; *Opt. Pura Apl.*, vol. 40, pag. 149-159, 2007.

[81] LOBO, A.O.; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman; *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, vol. 24, pag. 98-103, 2005

[82] GONÇALVES, E.S.; REZENDE, M.C.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G.; Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticida de superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento Raman e voltametria cíclica; *Química Nova*, vol. 32, pag.158-164, 2009.

[83] TUINSTRÁ, F.; KOENIG, L.; Raman Spectrum of Graphite; *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, 1970.

[84] KNIGHT, D.S.; WHITE, W.N.; Characterization of diamond films by Raman spectroscopy; *J Mater Res*, vol. 4, pag.386-393, 1989.

[85] MATTHEWS, M.J.; PIMENTA, M.A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S.; ENDO, M.; Origin of dispersive effects of the Raman *D* band in carbon materials; *Physical Review B*, vol. 59, 1999.

- [86] SATO, K.; SAITO, R.; OYAMA, Y.; JIANG, J.; CANÇADO, L.G.; PIMENTA, M.A.; JORIO, A.; SAMSONIDZE, Ge.G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S.; D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size; *Chemical Physics Letters*, vol. 427, pag. 117–121, 2006.
- [87] BARROS, E.B.; DEMIR, N.S.; SOUZA FILHO, A.G.; MENDES FILHO, J.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S.; Raman spectroscopy of graphitic foams; *Physical Review B*, vol. 71, 2005.
- [88] CANCELADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y.A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L.N.; MAGALHÃES-PANIAGO, R.; PIMENTA, M.A.; General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy; *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006.
- [89] JOSHI, G.V.; KEVADIYA, B.D.; PATEL, H.A.; BAJAJ, H.C.; JASR, R.V.; Montmorillonite as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of timolol maleate; *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 374, pag. 53–57, 2009.
- [90] BHATTACHARYY, K.G.; GUPT, S.S.; Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review; *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 140, pag. 114–131, 2008.
- [91] MIRANDA-TREVINO, J.C.; COLES, C.A.; Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on Ph; *Applied Clay Science*, vol. 23, pag. 133–139, 2003.
- [92] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O.; A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction; *Cerâmica*, vol. 48, 2002.
- [93] LANTENOIS, S.; CHAMPALLIER, R.; BÉNY, J.-M.; MULLER, F.; Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series; *Applied Clay Science*, vol. 38, pag. 165–178, 2008.

- [94] BONGIOVANNI, R.; MAZZA, D.; RONCHETTI, S.; TURCATO, E.A.; The influence of water on the intercalation of epoxy monomers in Na-montmorillonite; *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 296, pag. 515–519, 2006.
- [95] GRZYBEK, T.; MOTAK, M.; PAPP, H.; The structure of prospective denox catalysts based on carbon–montmorillonite nanocomposites; *Catalysis Today*, vol. 90 pag. 69–76, 2004.
- [96] SELIEM, M.K.; KOMARNENI, S.; PARK, M.; KATSUKI, H.; SHAHIEN, M.G. ; KHALIL, A.A.; ABD EL-GAID, I.M.; Hydrothermal synthesis of Mn-kaolinite using NaOH or KOH and characterization; *Applied Clay Science*, 2010.
- [97] JESUS, G.J.; HUERTAS, F.J.; LINARES, J.; RUIZ CRUZ, M.D.; Textural and structural transformations of kaolinites in aqueous solutions at 200C; *Applied Clay Science*, vol.17, pag. 245–263, 2000.
- [98] MACEDO, J.S.; Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco material: carbono ativado mesoporoso; dissertação de mestrado, 2005.
- [99] ANDRADE, P.F.; AZEVEDO, T.F; GIMENEZ, I.F.; SOUZA, A.G.; BARRETO, L.S.; Conductive carbon–clay nanocomposites from petroleum oily sludge; *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, pag. 879–884, 2009.
- [100] JOSHI, G.V.; PATEL, H.A.; KEVADIYA, B.D.; BAJAJ, H.C.; Montmorillonite intercalated with vitamin B1 as drug Carrier; *Applied Clay Science*, vol. 45, pag. 248–253, 2009.
- [101] QTAITAT, M.A.; AL-TRAWNEH, I.N.; Characterization of kaolinite of the Baten El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy; *Spectrochimica Acta Part A*, vol.61, pag.1519–1523, 2005.

- [102] VIZCAYNO, C.; CASTELLO, R.; RANZ, I.; CALVO, B.; Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order; *Thermochimica Acta*, vol. 428, pag. 173–183, 2005.
- [103] LUZ, A.B.; ALMEIDA, S.L.M; Rochas e Minerais Industriais – CETEM, 2005.
- [104] SAAVEDRA, R.F.; Materiales Carbonosos Nanoestructurados Obtenidos em sólidos porosos para aplicaciones como electrodos em dispositivos electroquímicos, Tese de Doutorado, 2007.
- [105] WANG, L.; SHENG, J.; Preparation and Properties of polypropylene/ org-attapulgitite nanocompósitos; *Polymer*, vol. 46, pag. 6243-6249, 2005.
- [106] CARTERET, C.; Vibrational properties of silanol group: From alkylsilanol to small silica cluster Effects of silicon substituents; *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 64, pag. 670-680, 2006.
- [107] GOMES-AVILÉS, M A.; DARDER, M.; ARANDA, P.; RUIZ-HITZKY, E.; Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites; *Applied Clay Science*, vol. 47, pag. 203–211, 2010.
- [108] WILHELM, H.; LELAURAIN, M.; McRAE, E.; Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character; *Journal of Applied Physucs*, vol. 84, 1998.
- [109] LAROUCHE,N.; STANSFIELD, B.L.; Classifying nanostructured carbons using graphitic índices derived from Raman spectra; *Carbon*, vol. 48, pag. 620 – 629, 2010.
- [110] LIU, L.; WANG,F-Y; SHAO, G-S; YUAN, Z-Y; A low-temperature autoclaving route to synthesizemonolithic carbon materials with an ordered mesostructure; *Carbon*, vol. 48, pag. 2089 – 2099, 2010.

- [111] BYSTRZEJEWSKI, M.; RUMMELI, M.H.; GEMMING, T.; LANGE, H.; HUCZKO, A.; Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles; *New Carbon Materials*, vol.25, pag.1–8, 2010.
- [112] MAKI-ARVELA, P.; ANUGWON, I.; VIRTANEN, P.; SJOHOLM, R.; MIKKOLA, J.P.; Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—A review; *Industrial Crops and Products*, vol. 32, pag. 175–201, 2010.
- [113] BARRIOS, M.S.; GONZALEZ, L.V.; RODRIGUEZ, M.A.; POZA, J.M; Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties; *Applied Clay Science*, vol.10, pag. 247-258, 1995.
- [114] FERET, F.R.; ROY, D.; Determination of quartz in bauxite by a combined X-ray diffraction and X-ray fluorescence method; *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, pag. 551–559, 2002.
- [115] DARDER, M; LOPEZ-BLANCO, M.; ARANDA, P.; AZNAR, A.J.; BRAVO, J.; RUIZ-HITZKY, E.; Microfibrous Chitosan–Sepiolite Nanocomposites; *Chem. Mater*, vol. 18, pag. 1602-1610, 2006.
- [116] XIONG,Y.; XIE, Y.; LI, X.; LI, Z.; Production of novel amorphous carbon nanostructures from ferrocene in low-temperature solution; *Carbon*, vol. 42, pag. 1447–1453, 2004.
- [117] MUKAI, S.R.; HASEGAWA, T.; TAKAGI, M.; TAMON, H.; Reduction of irreversible capacities of amorphous carbon materials for lithium ion battery anodes by Li_2CO_3 addition; *Carbon*, vol. 42, pag. 837–842, 2004.
- [118] SEVILLA, M.; FUERTES, A.B.; The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose; *Carbon*, vol. 47, pag. 2281-2289, 2009.
- [119] NABAIS, J.M.V.; LAGINHAS, C.; CARROT, P.J.M.; CARROT, M.M.L; Thermal conversion of a novel biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO_2 ; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 87, pag. 8–13, 2010.

- [120] RILLIG, M.C.; WAGNER, M.; SALEM, M.; ANTUNES, P.M.; GEORGE, C.; RAMKE, H-G.; TITIRICI, M-M.; ANTONIETTI, M.; Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza; *Applied Soil Ecology*, 2010.
- [121] TITIRICI, M-M.; THOMAS, A.; YU, S-H; MULLER, J-O.; ANTONIETTI, M.; A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization; *Chem. Mater*, vol. 19, pag. 4205-4212, 2007.
- [122] GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J.C.; Hydrothermal processing of lignocellulosic materials; *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 57, pag.191-202, 1999.
- [123] VALENTIN, J.L.; LOPEZ-MACHADO,M.A.; RODRIGUEZ, A.; POSADAS, P.; IBARRA, L.; Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolita; *Applied Clay Science*, vol.36, pag. 245–255, 2007.
- [124] KONG, Y.; CHEN, X.; NI, J.; YAO, S.; WANG, W.; LUO, Z.; CHEN, Z.; Palygorskite–expanded graphite electrodes for catalytic electro-oxidation of phenol; *Applied Clay Science*, vol. 49, pag. 64–68, 2010.
- [125] TESSONNIER, J-P.; ROSENTHAL D.; HANSEN, T.; HESS, C.; SCHUSTER, M.; BLUME, R.; GIRGSDIES, F.; PFANDER,N.; TIMPE,O.; SU,D.; SCHLOGL, R.; Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures; *Carbon*, vol. 47, pag. 1779 – 1798, 2009.
- [126] NETHRAVATHI, C.; VISWANATH, B.; SHIVAKUMARA, C.; MAHADEVAIAH, N.; RAJAMATHI, M.; The production of smectite clay/graphene composites through delamination and co-stacking; *Carbon*, vol. 46, pag. 1773-1781, 2008.
- [127] ZBIK, M.S.; FROST, R.L.; SONG, Y-F.; CHEN, Y-M.; CHEN, J-H.; Transmission X-ray microscopy reveals the clay aggregate discrete structure in aqueous environment; *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 319, pag. 457-461, 2008.

- [128] YAN, Y.; YANG, H.; ZHANG, F.; TU, B.; ZHAO, D.; Low-temperature solution synthesis of carbon nanoparticles, onions and nanoropes by the assembly of aromatic molecules; *Carbon*, vol. 45, pag. 2209–2216, 2007.
- [129] LIU, W.; DANG, T.; XIAO, Z.; LI, X.; ZHU, C.; WANG, X.; Carbon nanosheets with catalyst-induced wrinkles formed by plasma-enhanced chemical-vapor deposition; *Carbon*, vol. 49, pag. 884-889, 2011.
- [130] YAMABE, T.; FUJII, M.; MORI, S.; KINOSHITA, H.; YATA, S.; The structural analysis of various hydro-graphene species; *Synthetic Metals*, vol. 145, pag. 31–36, 2004.
- [131] BURKET, C.L.; RAJAGOPALAN, R.; FOLEY, H.; Synthesis of nanoporous carbon with pre-graphitic domains; *Carbon*, vol. 45 pag. 2307–2320, 2007.
- [132] NGUYEN, B.T.; LEHMANN, J.; HOCKADAY, W.C.; JOSEPH, S. MASIELLO, C.A.; Temperature Sensitivity of Black Carbon Decomposition and Oxidation, *Environ. Sci. Technol*, vol. 44, pag. 3324–3331, 2010.
- [133] XUE, L.; SHEN, C.; ZHENG, M.; LU, H.; LI, N.; JI, G.; PAN, L.; CAO, J.; Hydrothermal synthesis of graphene–ZnS quantum dot nanocomposites; *Materials Letters*, vol. 65, pag. 198–200, 2011.
- [134] HU, H.; WANG, X.; WANG, J.; LIU, F.; ZHANG, M.; XU, C.; Microwave-assisted covalent modification of graphene nanosheets with chitosan and its electrorheological characteristics; *Applied Surface Science*, vol. 257, pag. 2637–2642, 2011.
- [135] WAKELAND, S.; MARTINEZ, R.; GREY, J.K.; LUHRS, C.; Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion–reduction agent; *Carbon*, vol. 48, pag. 3463-3470, 2010.

[136] YANG, J.; CHEN, J.; YU, S.; YAN, X.; XUE, Q.; Synthesis of a graphene nanosheet film with attached amorphous carbon nanoparticles by their simultaneous electrodeposition; *Carbon*, vol. 48, pag. 2644-2673, 2010.

[137] FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R.; *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

[138] ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; Adsorption by powders and porous solids – Principles, Methodology and Applications, Academic Press, 1999.

[139] BEYAZ, S.; LAMARI, F.D.; WEINBERGER, B.; LANGLOIS, P.; Nanoscale carbon material porosity effect on gas adsorption; *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pag. 217-224, 2010.

[140] MALIKA, D.J.; TROCHIMCZUK, A.W.; JYOC, A.; TYLUSD, W.; Synthesis and characterization of nanostructured carbons with controlled porosity prepared from sulfonated divinylbiphenyl copolymers; *Carbon*, vol. 46, pag. 310-319, 2008.

[141] SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.; Reporting physiosorption data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity; *Pure & App. Chem.*, vol. 57, pag. 603—619, 1985.

[142] PUTRA, E.K.; PRANOWO, R.; SUNARSOB, J.; INDRASWATIA, N.; ISMADJI, S.; Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics; *Water Research*, vol. 43, pag. 2419-2430, 2009.

[143] SHI, L.; YAO, J.; JIANG, J.; ZHANG, L.; XU, N.; Preparation of mesopore-rich carbons using attapulgite as templates and furfuryl alcohol as carbon source through a vapor deposition polymerization method; *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 122, pag. 294–300, 2009.

ANEXOS

Anexo A

Microscopias/EDS/Mapeamento

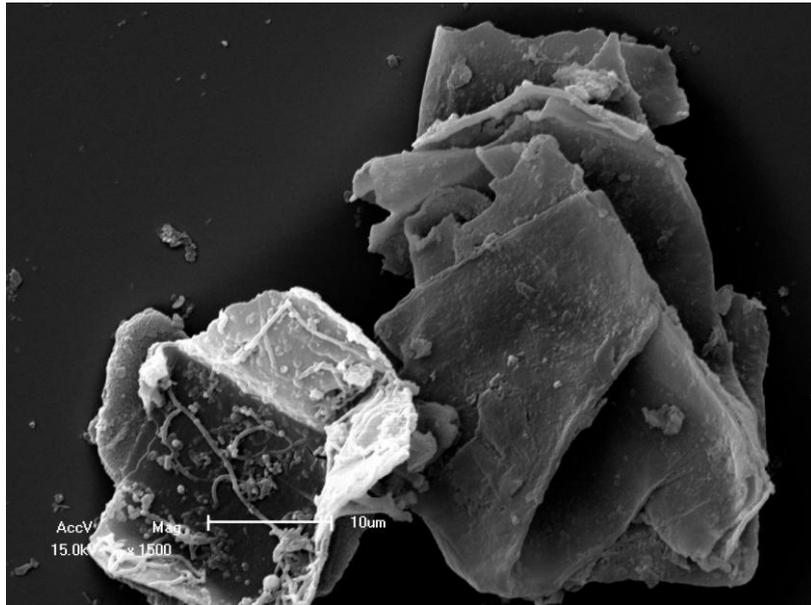


Figura A1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do CC21.

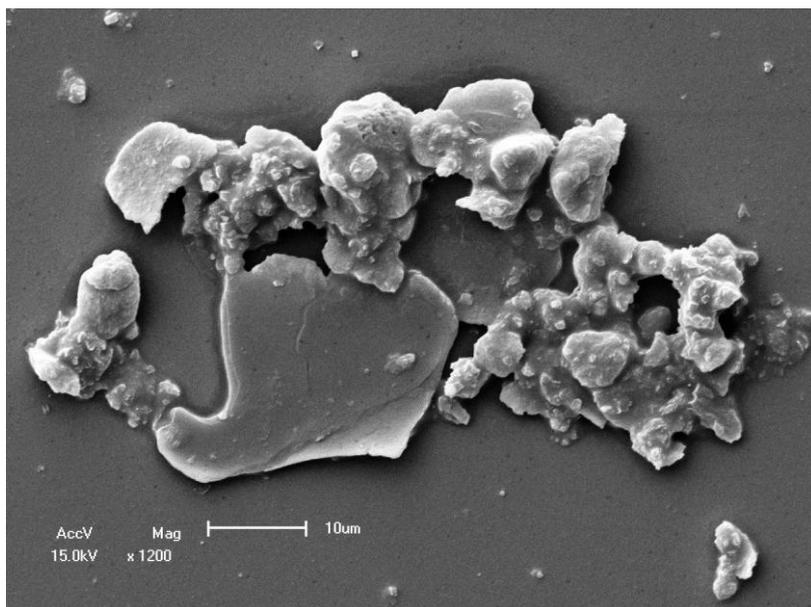


Figura A2: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da MMT-HT.

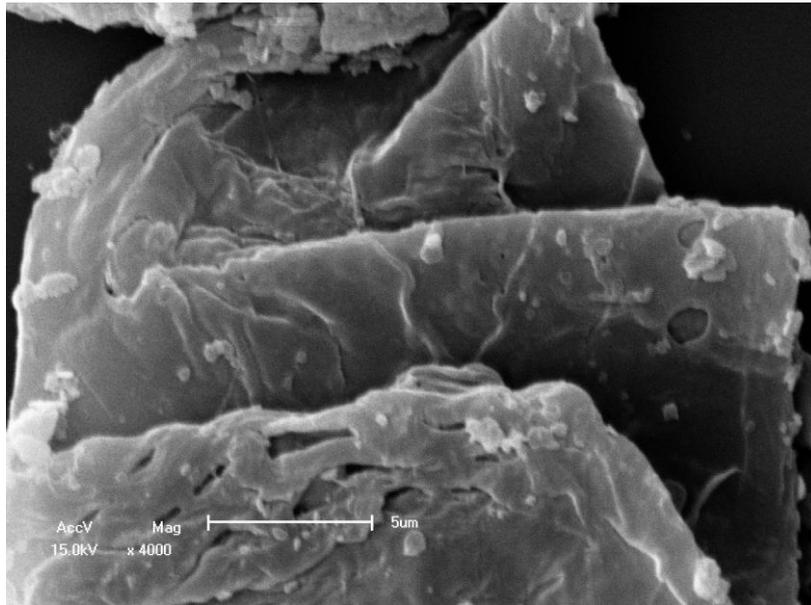
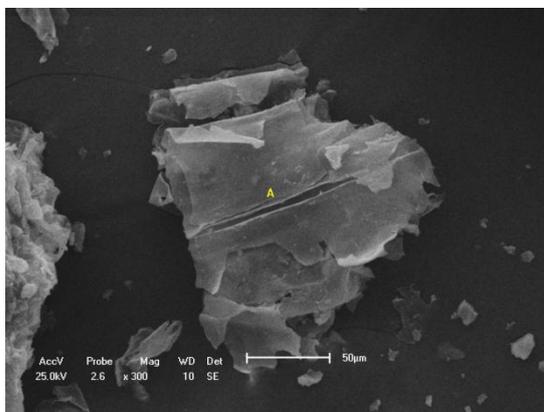


Figura A3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da CAU-HT.

(a)



(b)

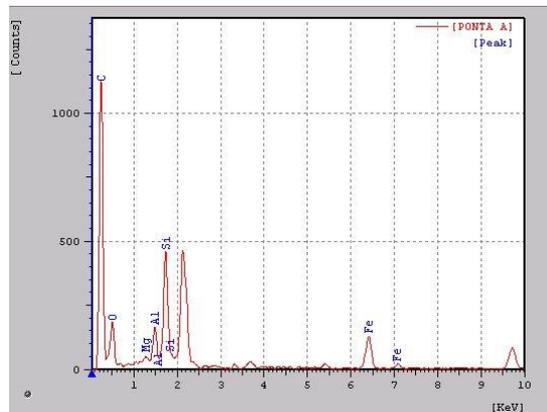


Figura A4: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito CM21 (aumento de 300X) e (b) Espectro de Dispersão de Energia do nanocompósito CM21.

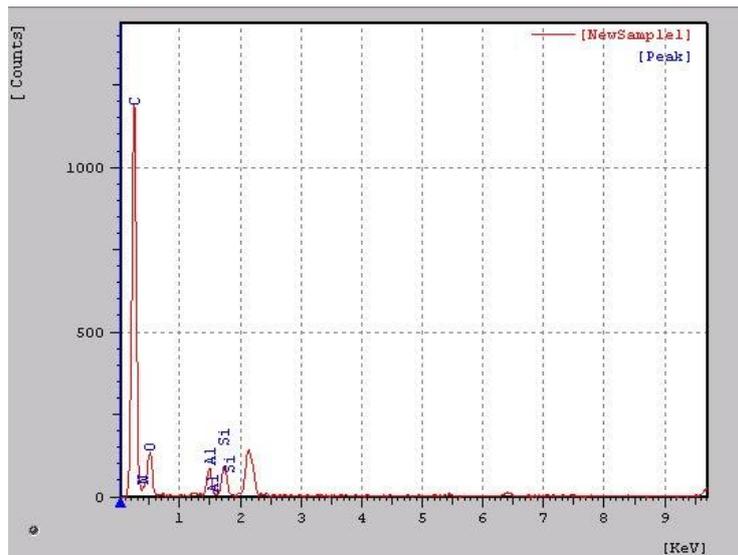


Figura A5: Espectro de Dispersão de Energia do nanocompósito CC21.

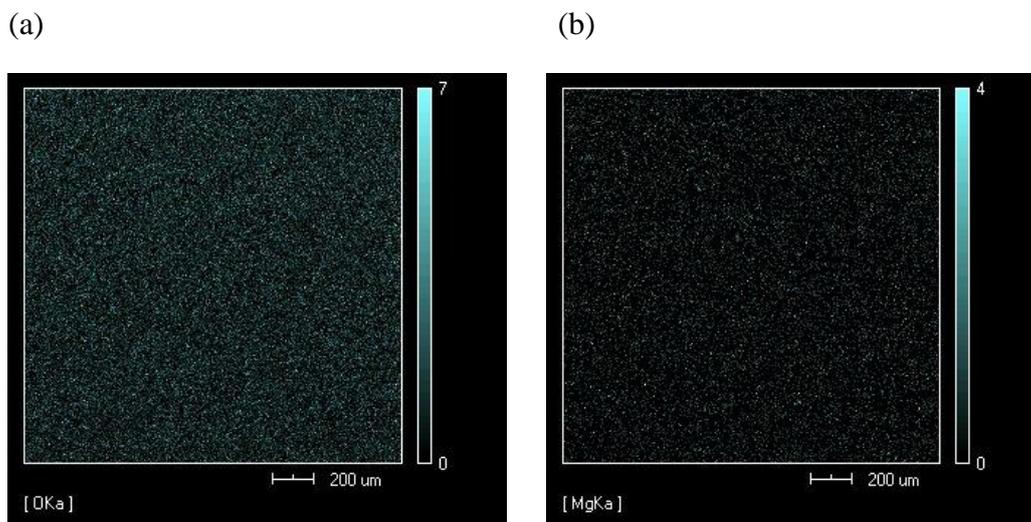


Figura A6: Mapeamento de (a) oxigênio e (b) magnésio no nanocompósito CM21.

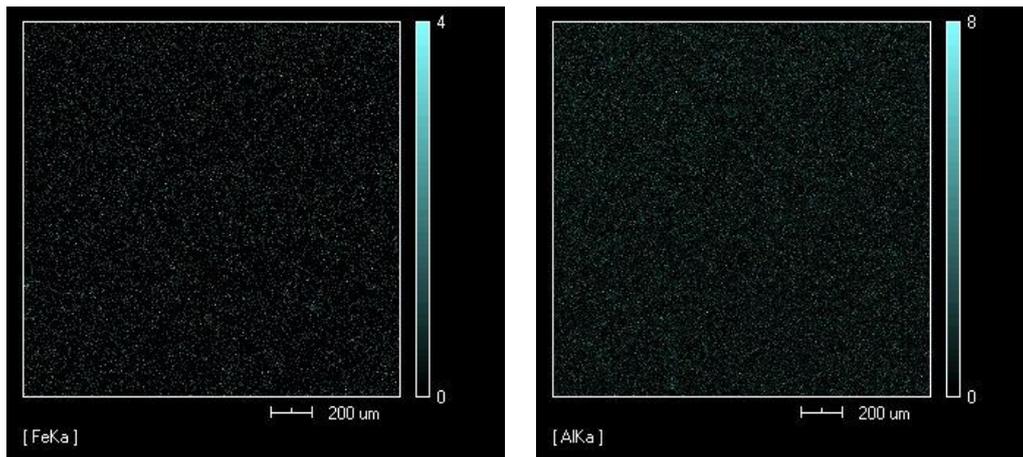


Figura A7: Mapeamento de (a) ferro e (b) alumínio no nanocompósito CM21.

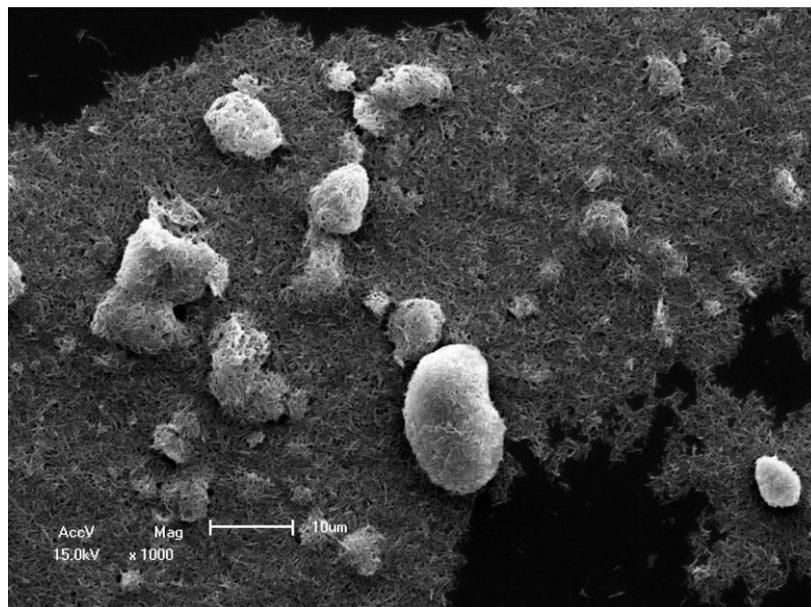


Figura A8: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da ATA-HT.

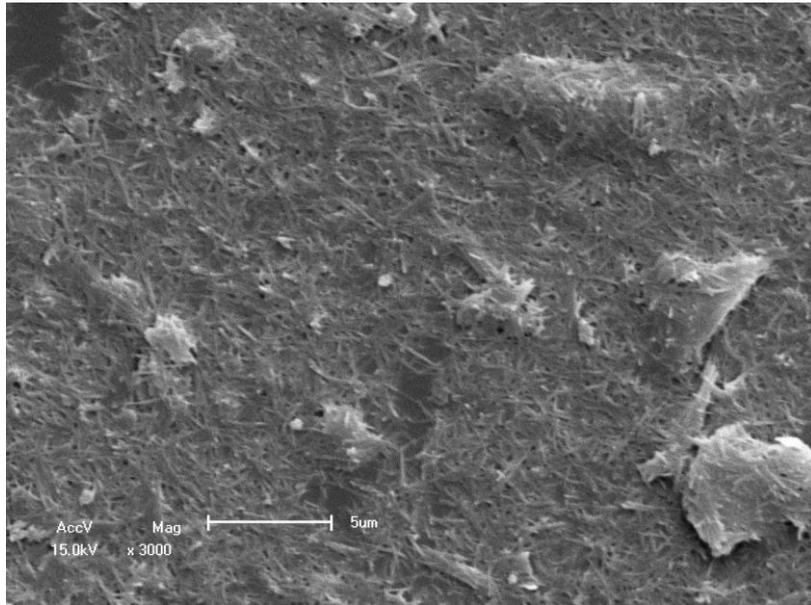


Figura A9: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da SEP-HT.

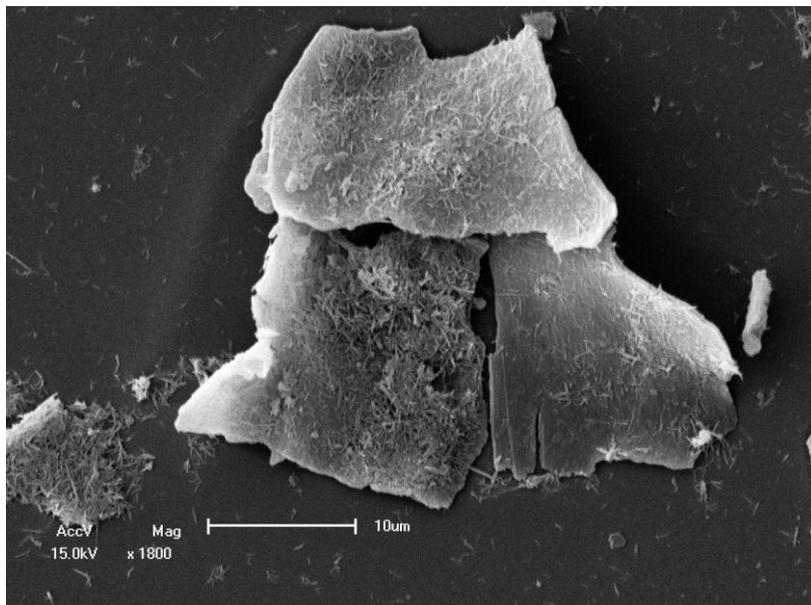


Figura A10: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do nanocompósito CA21.

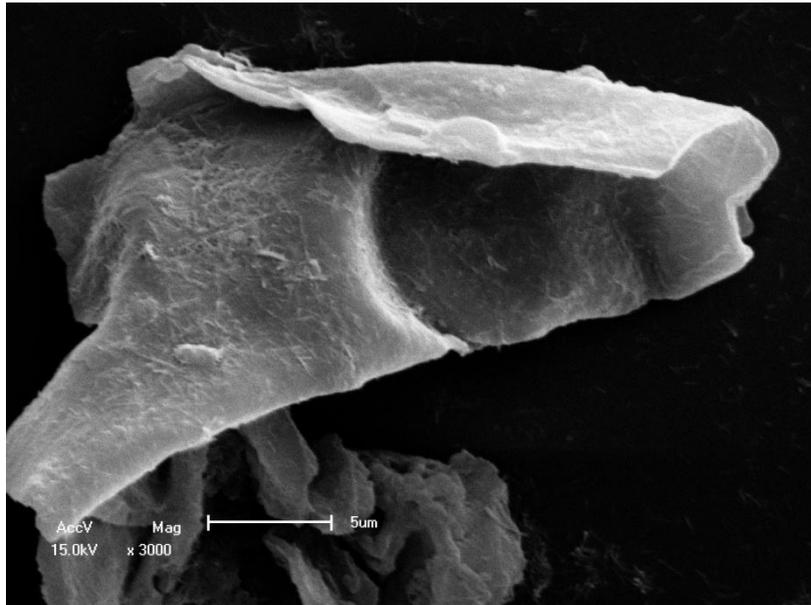


Figura A11: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do nanocompósito CA21.

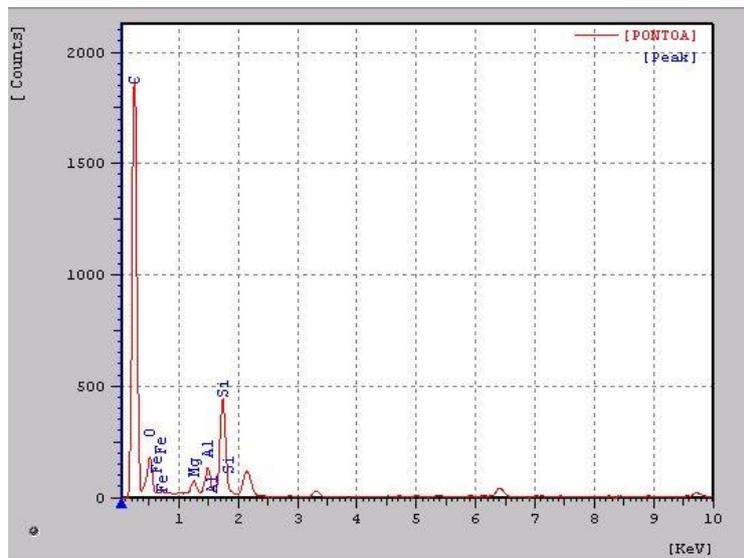


Figura A12: Espectro de Dispersão de Energia do nanocompósito CA21.

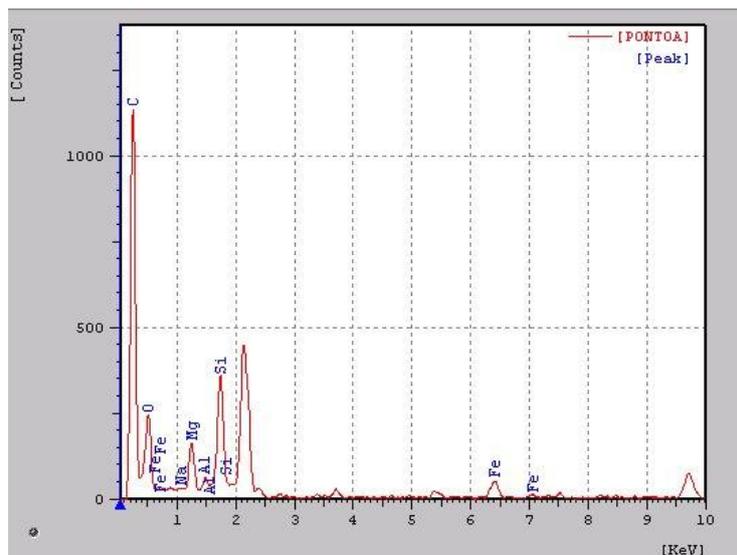


Figura A13: Espectro de Dispersão de Energia do nanocompósito CS21.

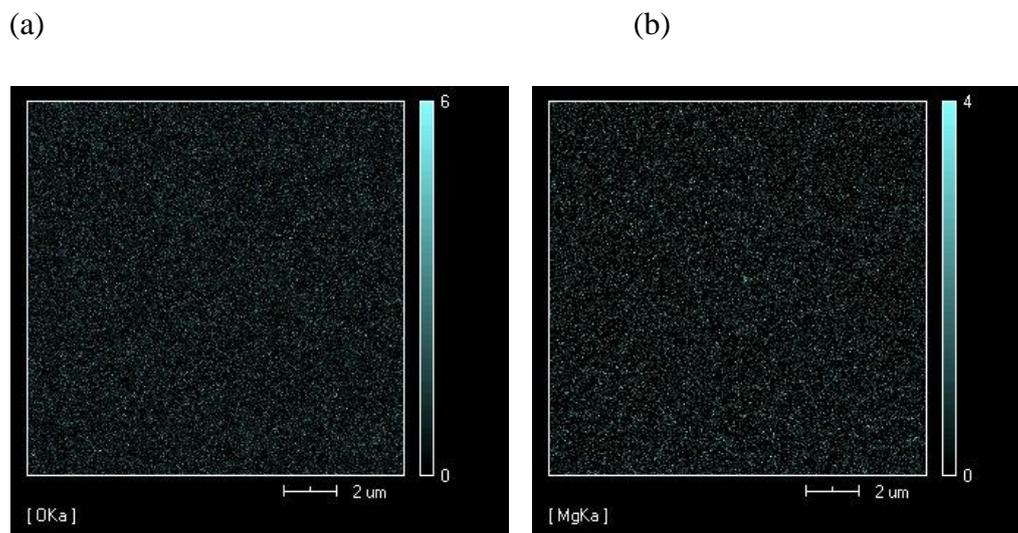


Figura A14: Mapeamento de (a) oxigênio e (b) magnésio no CA21.

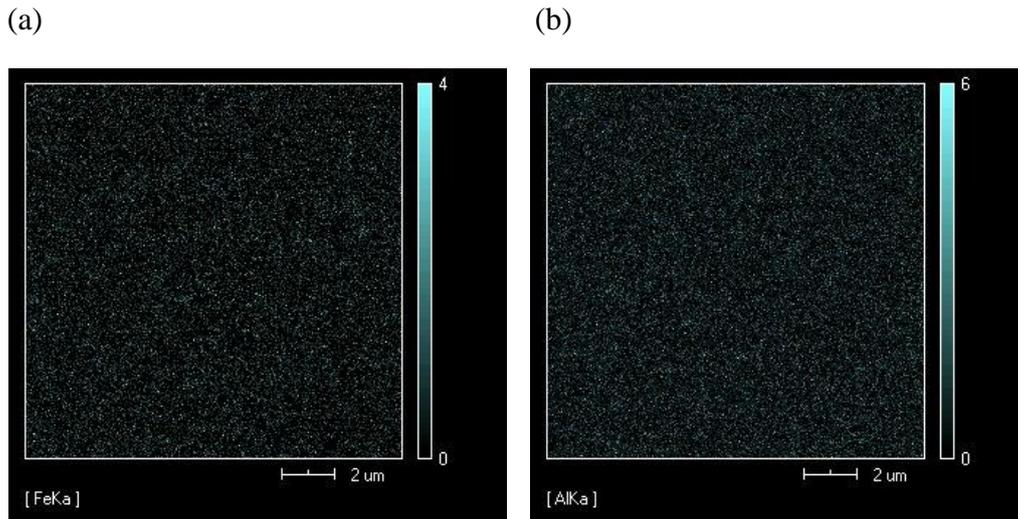


Figura A15: Mapeamento de (a) ferro e (b) alumínio no CA21.

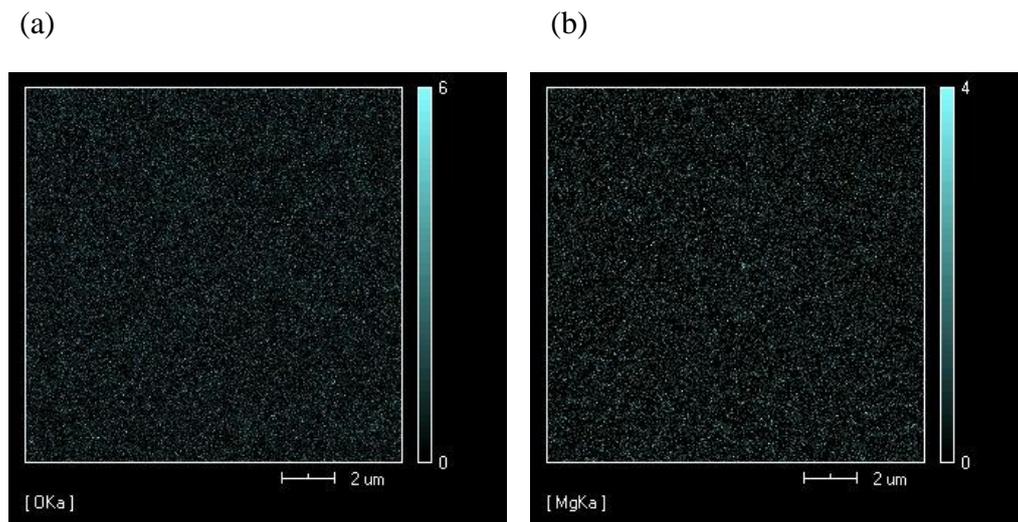


Figura A16: Mapeamento de (a) oxigênio e (b) magnésio no CS21.

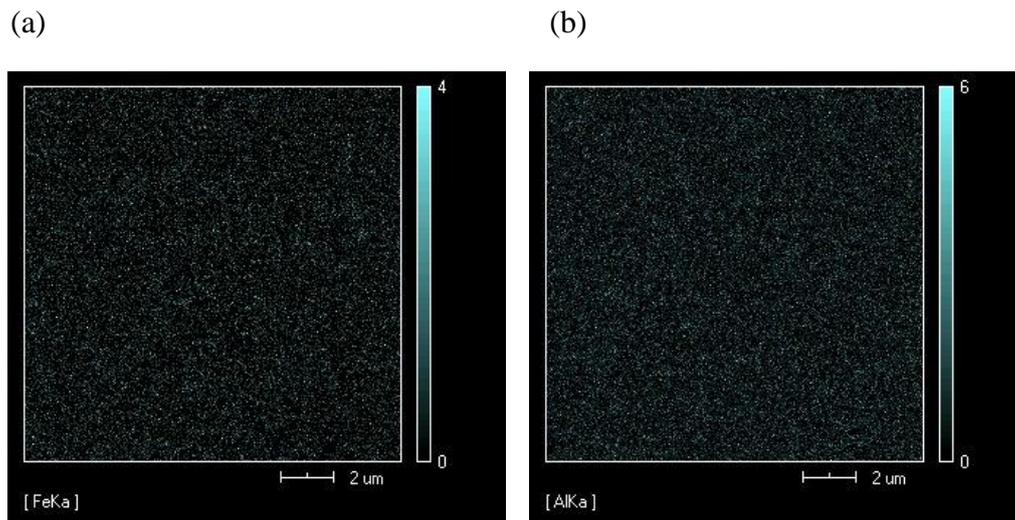


Figura A17: Mapeamento de (a) ferro e (b) alumínio no CS21.

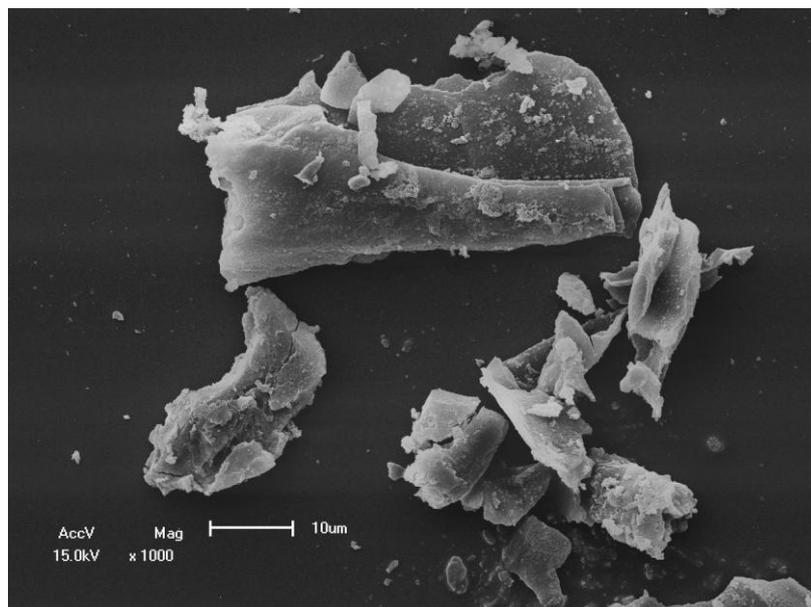


Figura A18: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do CC.

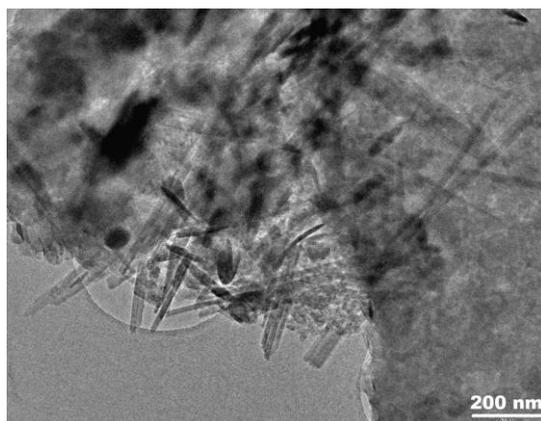


Figura A19: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão do CA21.

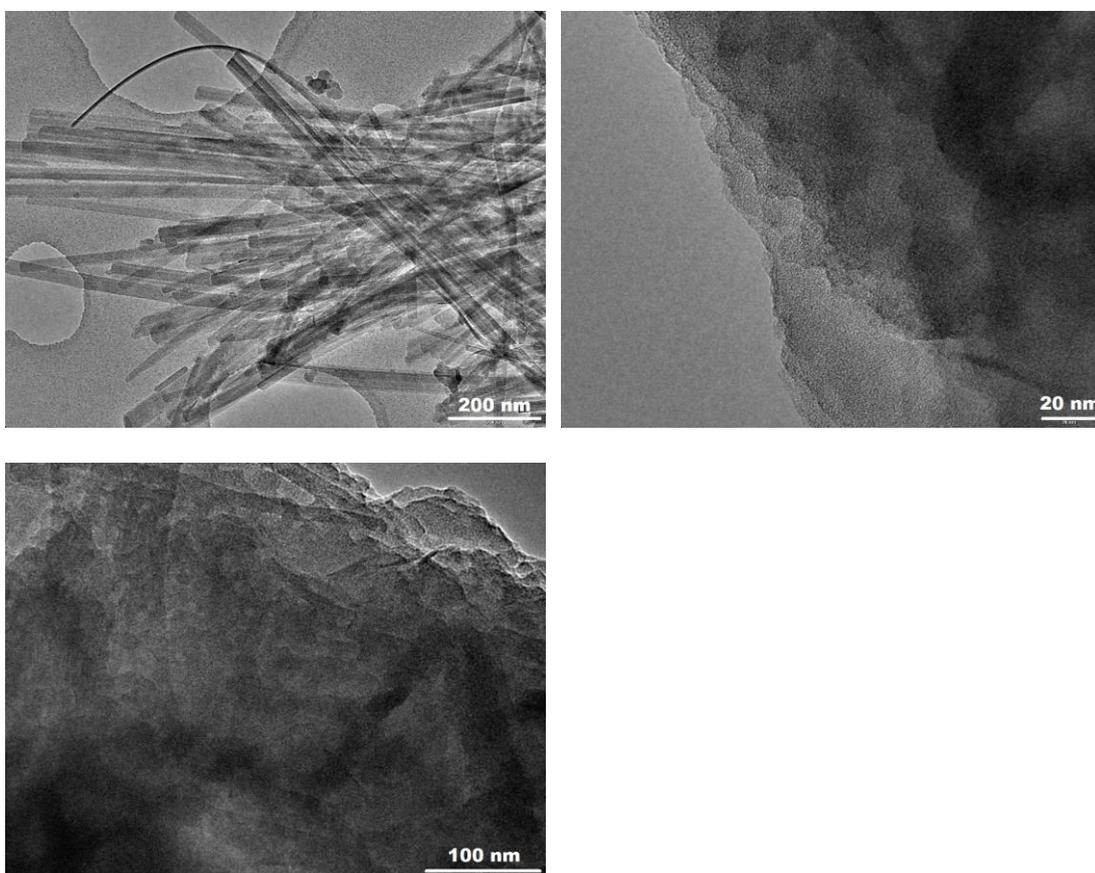


Figura A20: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do CS21.