



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 608

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES DE Mg/Fe COM ESFERAS DE CARBONO
MAGNÉTICAS**

Dissertação apresentada por:

VICTOR COUTINHO GONÇALVES SILVA

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Corrêa Martins (UFPA)

**BELÉM -PARÁ
2021**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

S586s Silva, Victor Coutinho Gonçalves.
Síntese e Caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares de
Mg/Fe com Esferas de Carbono Magnética / Victor Coutinho
Gonçalves Silva. — 2021.
xiii, 53 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia
e Geoquímica, Belém, 2021.

1. Hidróxidos Duplos Lamelares. 2. Esferas de Carbono. I.
Título.

CDD 551.9



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES DE Mg/Fe COM ESFERAS DE CARBONO
MAGNÉTICAS**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:
VICTOR COUTINHO GONÇALVES SILVA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOLOGIA e GEOQUÍMICA, Linha de Pesquisa Geoquímica e Mineralogia.**

Data de Aprovação: 26 / 10 / 2021

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Orientador – UFPA

Prof. Dra. Ana Áurea Barreto Maia
Membro – UFPA

Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
Membro - UFOPA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha família, principalmente aos meus pais, Antônio Gonçalves da Silva Filho e Ana Marta Coutinho Costa Silva, por me ensinarem o verdadeiro valor das conquistas e pelo apoio incondicional a minhas escolhas. Agradeço também as minhas irmãs Ingrid e Lorena.

A minha namorada Ádria Kanome, pela paciência, companhia e tempo dedicados a mim, corrigindo meus textos e dando sugestões de como seguir no desenvolvimento do meu trabalho.

Aos meus amigos da graduação que seguiram na Pós graduação: Argel Sodré, Dominique Ferreira, Marcela Pompeu, Jhoseph Ricardo e Murilo Henrique.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação pelos conhecimentos e momentos compartilhados ao longo desses dois anos.

Agradeço ao Professor José Augusto Martins Corrêa pela oportunidade e ensinamentos dados ao longo do mestrado e na orientação dessa dissertação.

Um agradecimento especial aos funcionários e técnicos que compõem a equipe técnica dos laboratórios do PPGG e UFPa pela prestação de serviço e agilidade na entrega de dados.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

“Educar verdadeiramente não é ensinar fatos novos ou enumerar fórmulas prontas, mas sim preparar a mente para pensar.”

Albert Einstein

RESUMO

Esta pesquisa tem como objetivo sintetizar de forma estável o compósito Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) do sistema Mg/Fe-CO₃ com Esferas de Carbono Magnéticas (ECM) e avaliar as propriedades do compósito. Os HDL são argilas aniônicas sintéticas ou naturais que possuem estruturas formadas pelo empilhamento de lamelas octaédricas positivamente carregadas contendo cátions di- e trivalentes em seu interior e hidroxilas nos vértices, com água e ânions ocupando o domínio interlamelar. Produtos de carbono de formato esférico são conhecidos há bastante tempo e a utilização de nanomateriais, de carbono é vantajosa devido sua vasta aplicação em diversas áreas. O processo de formação desse material é do tipo hidrotermal, que resulta em grandes cadeias interconectadas de Esferas de Carbono (EC) que se atraem devido a força de Van der Waals. Foram utilizados reagentes químicos de pureza analítica para a realização das sínteses. Os HDL de Mg/Fe-CO₃ foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH variável e as Esferas de Carbono pelo método hidrotermal. A caracterização do HDL, EC, ECM e compósito HDL + ECM foram feitos por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (DTA-TGA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (EIV) e Método Brunauer-Emmett-Teller (BET). A difratometria de raio X permitiu determinar a ocorrência da estrutura da Piroaurita nos HDL e da Magnetita nas ECM. Os valores médios da célula unitária da Piroaurita referentes ao $d_{003} = 7,792 \text{ \AA}$; os valores dos parâmetros $a = b$ de $3,107 \text{ \AA}$; $c = 23,375 \text{ \AA}$; e espaçamento interlamelar $= 2,992 \text{ \AA}$. As microfotografias foram realizadas somente nas amostras de Esferas de Carbono e Esferas de Carbono Magnéticas, nas quais observou a ocorrência de grandes aglomerados e cadeias destes materiais, além da variação de tamanho entre amostras e sínteses diferentes. A decomposição térmica do HDL e do compósito ocorrem de forma semelhante, sendo separadas em 5 etapas: na primeira e na segunda etapa (31-72 °C e 175-177 °C) ocorre à perda da água adsorvida e a eliminação da água de intercalação, respectivamente. Posteriormente, há a descarbonatação seguida pela desidroxilação, ocorrem na faixa entre 284 °C e 395 °C. Por fim, temos um evento na faixa de 746 -786 °C que atribuída a destruição da estrutura dos HDL. O ânion intercalado na estrutura dos HDL foi determinado por EIV e corresponde ao ânion carbonato (1365 cm^{-1}), que juntamente com água preenche a região interlamelar dos HDL e HDL+ECM. Tanto os Hidróxido Duplo Lamelar quanto o compósito HDL + ECM apresentaram isotermas do IV e histereses do tipo H3, de acordo com a classificação da IUPAC. A área superficial teve aumento de 15 - 31%, enquanto o tamanho e volume dos poros apresentaram um decréscimo de 44 - 49% e 26 - 42%, respectivamente.

Palavras-chave: hidróxido duplo lamelar; esferas de carbono.

ABSTRACT

This research aimed to synthesize a stable magnesium/iron carbonate (Mg//Fe-CO₃) lamellar double-hydroxide (LDH) compound with magnetic carbon spheres (MCS) in order to evaluate composite's characteristics. LDHs are synthetic or natural anionic clays which structures are constituted of positively charged octahedral lamellas with intercalated di- and trivalent cations, and hydroxyls in the vertices. Water and anions are also in the inter-layered space. Spheric carbon products are known for a long time and the application of carbon nanomaterials is possible in many areas. The formation process of this material is hydrothermal, which does not result in singular products. Its results are big interconnected chains of carbon spheres (CS) attracted by Van der Waals forces. Chemical reagents of analytical purity were utilized in the synthesis. Mg/Fe-CO₃ LDHs were synthesized by co-precipitation method with variable pH. And the hydrothermal method was applied to prepare the carbon spheres. The characterization of LDH, CS, MCS and LDH + MCS composite included analysis by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), infrared vibrational spectroscopy and Brunauer-Emmet-Teller method (BET) for specific surface area and pore size measurement. XRD analysis identified pyroaurite's structure in the HDL samples and magnetite's structure in the MCSs. The average values of pyroaurite's unit cell, $a = b$ parameters, interplanar distance (c) and interlamellar spacing thickness were 7,792 Å, 3,107 Å, 23,375 Å and 2,992 Å, respectively. Photomicrography was performed only in CS and MCS samples. It was possible to observe big agglomerates and chains of these materials, and the size variation between different samples and synthesis as well. Thermic decomposition of synthetic pyroaurite and the composite occurs in a similar way, which can be divided in five stages. Loss of adsorbed water and intercalated water elimination happen in the first (31-72 °C) and second (175-177 °C) stages, respectively. Then, between 284 °C and 395 °C, there is decarbonization and deshydroxylation. Finally, the destruction of LDH's structure happens at 746 – 786 °C. Intercalated anion in LDH's structure was determined as a carbonate anion (1365 cm⁻²) by infrared vibrational spectroscopy. Carbonate anion and water fill the inter-layered spaces of LDH and LDH + MCS composite. Both LDH and LDH + MCS composite show infrared isotherms and type H3 hysteresis, according to IUPAC's classification. Superficial area increased by 15-31%, while the size and volume of pores decreased by 44-49% and 26-42%, respectively.

Keywords: layered double hydroxides; carbon spheres.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - O arranjo das intercamadas lamelares e a estrutura cristalina do composto do tipo hidrotalcita. Modificado de (Arrabito <i>et al.</i> 2019).....	4
Figura 2 - Esquema representando os possíveis politipos para os HDL. Fonte: Crepaldi & Valim (1997).....	5
Figura 3 - Representação esquemática do processo de reconstrução do HDL, o "efeito memória". Fonte: Vieira (2009).....	9
Figura 4 - Representação esquemática dos possíveis mecanismos de adsorção em HDL. Fonte: Guimarães (2006).....	9
Figura 5 - Modelo estrutural esquemático da esfera de carbono. O (b) hexagonal, (c) pentagonal e (d) anéis de carbono heptagonais usados para montar os flocos grafitico. Modificado de: Kang & Wang (1996).	16
Figura 6 - Etapas de crescimento das esferas de carbono. Modificado de (Sun & Li 2004)....	17
Figura 7 - Autoclave aço inoxidável e câmara de teflon.	19
Figura 8 – Material resultado da síntese das esferas de carbono, destaca-se a presença de jogo de cores.	20
Figura 9 – Esferas de carbono magnéticas após filtragem e secagem.	20
Figura 10 - Solução de HDL em agitação e seu armazenamento para o banho hidrotérmico..	21
Figura 11 – HDL de Mg/Fe e HDL+ECM após filtragem e secagem.....	22
Figura 12 - Metodologia resumida da síntese dos HDL.....	22
Figura 13 - Produtos sintetizados: EC, HDL Mg/Fe e HDL+ECM, respectivamente.	23
Figura 14 – Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), setor de Raio-X e de Análises. Fonte: Laboratório do PPGG/PROPESP (2021).....	23
Figura 15 – Foto do Microscópio eletrônico de Varredura Zeiss modelo Sigma-VP ¹	24
Figura 16 – Analisador térmico modelo DTG-60AH SHIMADZU ²	25
Figura 17 – FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50 ³	26
Figura 18 - NOVA 2200e da marca Quantachrome ⁴	26
Figura 19 – Tipos de isoterma (Sing 1982).	27

Figura 20 – Tipos de curva de histerese (Sing 1982).	28
Figura 21 - Difrátogramas das Esferas de carbono (linha em azul) e Esferas de carbono Magnética (linha vermelha) e a marcação de seus respectivos picos.	29
Figura 22 – Difrátograma dos Hidróxidos duplos lamelares de Fe/Mg (Piroaurita).....	30
Figura 23 – Difrátograma dos Hidróxidos duplos lamelares de Fe/Mg (Piroaurita). com Esferas de carbono magnética.....	32
Figura 24 – Imagem de MEV das Esferas de Carbono.	34
Figura 25 – Imagem de MEV comparativa entre A) Esferas de carbono e B) Opala Fonte: Modificado de (Ogurcovs <i>et al.</i> 2017).....	35
Figura 26 – Imagens de MEV das Esferas de carbono magnéticas.....	36
Figura 27 – Esferas de Carbono em análise no MEV/EDS, destacam-se as áreas de onde foram realizadas as análises com EDS.	37
Figura 28 – Espectro elementar EDS para a área 1 das esferas de Carbono.	37
Figura 29 - Espectro elementar EDS para a área 2 das esferas de Carbono.....	38
Figura 30 - Esferas de Carbono magnética em análise no MEV/EDS, destacam-se os pontos e áreas de onde foram realizadas as análises com EDS.....	38
Figura 31 - Espectro elementar EDS para o ponto 1 das esferas de Carbono magnéticas.....	39
Figura 32 - Espectro elementar EDS para a área 2 das esferas de Carbono magnéticas.....	39
Figura 33 - Espectro elementar EDS para o ponto 3 das esferas de Carbono magnéticas.....	40
Figura 34 – Gráfico de análise térmica das esferas de carbono.....	40
Figura 35 - Gráfico de análise térmica das esferas de carbono magnéticas.	41
Figura 36 - Gráfico de análise térmica dos Hidróxidos duplos Lamelares de Fe/Mg.	42
Figura 37 - Gráfico de análise térmica dos Hidróxidos duplos Lamelares de Fe/Mg com esferas de carbono magnética.....	43
Figura 38 - Espectro de infravermelho das Esferas de Carbono Magnética.	44
Figura 39 - Espectro de infravermelho dos Hidróxidos duplos Lamelares de Fe/Mg.....	44
Figura 40 - Espectro de infravermelho dos HDL de Fe/Mg e ECM.	45
Figura 41 – Gráfico de isoterma do HDL Mg/Fe-CO ₃	46

Figura 42 - Gráfico de isoterma do HDL + ECM.46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Possíveis combinações de cátions di e trivalentes na estrutura do HDL. Fonte: Benício <i>et al.</i> (2015).	5
Tabela 2 - Possíveis ânions/moléculas intercaláveis e seus respectivos exemplos. Fonte: Vieira (2009).	6
Tabela 3 - Valores de espaçamento basal em HDL para ânions interlamelar inorgânicos	7
Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese das esferas de carbono magnética.	19
Tabela 5 - Reagentes utilizados na síntese dos HDL de Mg/Fe.	21
Tabela 6 - Valores do ângulo 2θ , distâncias interplanares d (Å) para os minerais identificados nas ECM.	30
Tabela 7 - Valores do ângulo 2θ , distâncias interplanares d (Å) para a Piroaurita.	30
Tabela 8 - Valores do espaçamento basal $d_{(003)}$, espessura do espaço interlamelar e parâmetros $a=b$ e c da cela unitária da Piroaurita, segundo às equações propostas por Debye-Scherrer.	31
Tabela 9 - Valores do ângulo 2θ , distâncias interplanares d (Å) para a Piroaurita associada com ECM.	33
Tabela 10 - Perda de massa por intervalo de temperatura das Esferas de Carbono.	41
Tabela 11 - Perda de massa por intervalo de temperatura das Esferas de Carbono Magnéticas.	41
Tabela 12 - Perda de massa por intervalo de temperatura dos Hidróxidos Duplos Lamelares.	42
Tabela 13 - Perda de massa por intervalo de temperatura dos Hidróxidos Duplos Lamelares com Esferas de Carbono.	43
Tabela 14 – Valores de área superficial (m^2/g), tamanho dos poros (Å) e volume dos poros (c^3/g) das amostras de HDL Mg/Fe-CO ₃ e HDL + ECM.	48

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
EPÍGRAFRE	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	xi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	1
1.1.1 Geral	1
1.1.2 Específicos	2
1.2 JUSTIFICATIVA	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	3
2.1.1 Estrutura	3
2.1.2 Propriedades	8
2.1.3 Métodos de Síntese	10
2.1.3.1 <i>Coprecipitação ou Método Sal-base</i>	11
2.1.3.2 <i>Método do Sal – Óxido</i>	11
2.1.3.3 <i>Síntese Hidrotérmica</i>	11
2.1.3.4 <i>Troca iônica direta em solução</i>	12
2.1.3.5 <i>Troca iônica do ânion interlamelar do precursor em meio ácido</i>	12
2.1.3.6 <i>Substituição aniônica por regeneração do precursor calcinado</i>	12
2.2.3.7 <i>Substituição em fase dupla</i>	12
2.1.4 Aplicações	13
2.1.4.1 <i>Catalisadores</i>	13
2.1.4.2 <i>Industriais</i>	13

2.1.4.3 Medicinais	14
2.1.4.4 Tratamento de efluentes.....	14
2.2 ESFERAS DE CARBONO (EC)	14
2.2.1 Métodos de síntese	15
2.2.2 Processo de formação	15
2.2.3 Aplicações	17
2.2.3.1 Materiais catódicos via emissões de campo.....	17
2.2.3.2 Uso como material resistente	17
2.2.3.3 Compósitos	18
2.2.3.4 Outros usos	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 SÍNTESE DAS ESFERAS DE CARBONO MAGNÉTICA	19
3.2 SÍNTESE DOS HDL Mg/Fe-CO ₃	21
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO ECM-HDL.....	22
3.4.1 Difração de Raios X (DRX).....	23
3.4.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	24
3.4.3 Análise Termogravimétrica	24
3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	25
3.4.5 Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5 CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Hidróxidos Duplos Lamelares ou argilas aniônicas são reportadas por mineralogistas desde o início do século XX. O termo “argilas aniônicas” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas e são minerais relativamente raros, geralmente associados a depósitos salinos e rochas metamórficas.

A síntese de HDL iniciou-se em 1930 com Feitknecht, utilizando soluções diluídas de sais metálicos com base. O termo “Hidróxido Duplo Lamelar” remete diretamente a estrutura desse mineral. Com a presença de dois cátions metálicos na lamela, o excesso de carga positiva na camada permite a entrada de ânions no espaço presente entre as lamelas, o que é denominado espaço interlamelar, permitindo a sobreposição de lamelas e a estabilização da estrutura primordial do HDL. A variedade composicional dos HDL vem do empilhamento sucessivo e das variadas combinações entre cátions e ânions possíveis.

A descoberta de fulerenos (nanomoléculas esféricas estáveis formadas exclusivamente por átomos de carbono) em meados de 1980, a possibilidade de sintetizar materiais carbonáceos de tamanhos e formas variáveis atraíram a atenção de muitos pesquisadores.

A forma esférica não é peculiar ao carbono; na verdade numerosos estudos de sílica esférica indicaram a ampla gama de estratégias e abordagens sintéticas que podem ser usadas para fazer materiais esféricos. Mais recentemente, os materiais carbonosos se destacam entre numerosos materiais adsorptivos no tratamento de águas residuais para sua estabilidade físico-química, porosidade, área superficial específica elevada e respeito ao meio ambiente

A junção desses materiais é uma alternativa para potencializar propriedades e desenvolver materiais mais eficazes, nesse caso em específico para o tratamento de efluentes contaminados por meio de adsorção.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Sintetizar e caracterizar Esferas de Carbono Magnéticas e em seguida adicioná-las na síntese de Hidróxidos Duplos Lamelares do sistema Mg/Fe-CO₃ no intuito de formar compósitos estáveis.

1.1.2 Específicos

- Caracterização mineralógica dos Hidróxidos duplos lamelares;
- Determinação dos valores das células unitárias (parâmetros a e c);
- Caracterização das Esferas de carbono e Esferas de carbono magnética;
- Obter produto quimicamente estável;
- Avaliar estabilidade térmica do composto sintetizado;
- Avaliar mudanças dos valores de área superficial e porosidade;

1.2 JUSTIFICATIVA

Um das propriedades dos Hidróxidos Duplos Lamelares é sua capacidade de troca aniônica. Isto permite que seja possível a sua utilização no tratamento de efluentes contaminados.

A poluição dos recursos hídricos superficiais afeta diretamente os cursos d'água e atividades relacionadas, como: pesca, irrigação, abastecimento e a portabilidade da mesma. Ao atingir águas subterrâneas esta pluma de contaminação pode migrar e atingir aquíferos cada vez mais profundos e distantes, este tipo de contaminação ambiental além de ser de difícil tratamento é cara e muitas vezes inviável.

Portanto, o desenvolvimento de técnicas e produtos alternativos mais eficientes é imprescindível para a diminuição dos passivos ambientais, como também, a melhora do custo/benefício intrínsecos ao tratamento.

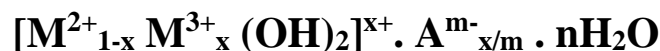
Aqui, neste trabalho, a caracterização e produção de ECM + HDL foi preparada para combinar as principais vantagens das ECM e HDL de Mg/Fe-CO₃ por um método fácil de co-precipitação. Suas estruturas de micro-morfologia, composições químicas e atividades de adsorção foram totalmente caracterizadas e discutidas. E seu desempenho e comportamentos de adsorção para remoção de Pb (II) e Cu (II) em solução aquosa foram discutidos em detalhes e apresentaram resultados satisfatórios em outros trabalhos (Li *et al.* 2017, Mayo *et al.* 2007, Chen *et al.* 2018).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Alguns hidróxidos duplos lamelares são partes ou precursores de uma família mais geral de compostos, designados como estruturas lamelares pilarizadas, PLS (do inglês: “*pillared layered structures*”). As PLS apresentam mono-estruturas constituídas por ligações químicas de moléculas ou colóides em um “hospedeiro” lamelar. Estes materiais exibem uma notável gama de propriedades estruturais, químicas, eletrônicas, iônicas, ópticas e magnéticas. As PLS podem ser utilizadas como pó, em forma granulada, suportados em filmes, usados diretamente como filmes e ainda serem dispersos em uma matriz sólida ou líquida (Crepaldi & Valim 1997).

Os hidróxidos duplos lamelares, apresentam estruturas bidimensionalmente organizadas e poros flexíveis como os argilominerais. Esses materiais são capazes de incorporar espécies negativas na região interlamelar de modo a neutralizar as cargas positivas das lamelas (Cunha *et al.* 2010). Os HDL podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



M^{2+} = Cátion metálico divalente;

M^{3+} = Cátion metálico trivalente;

A^{m-} = Ânion intercalado (encontrado na região interlamelar);

m^- = Carga do ânion;

x = Razão molar.

2.1.1 Estrutura

A estrutura dos HDL consiste de camadas octaédricas do tipo brucita ($Mg(OH)_2$). As lamelas são neutras com os cátions magnésio situados no centro dos octaedros e hidroxilas em seus vértices. Estes octaedros compartilham arestas formando camadas neutras e planas, sendo denominada de folha octaédrica (Tronto 2006).

Quando certa quantidade de íons divalentes é isomorficamente substituída por íons

trivalentes, é gerada uma carga residual positiva na camada lamelar. A carga positiva das lamelas é neutralizada pela presença de ânions interlamelares que, juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das camadas formando estruturas do tipo da hidrotalcita, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$, comum a todos os HDL (Vieira 2009), estrutura como mostrada na Figura 1.

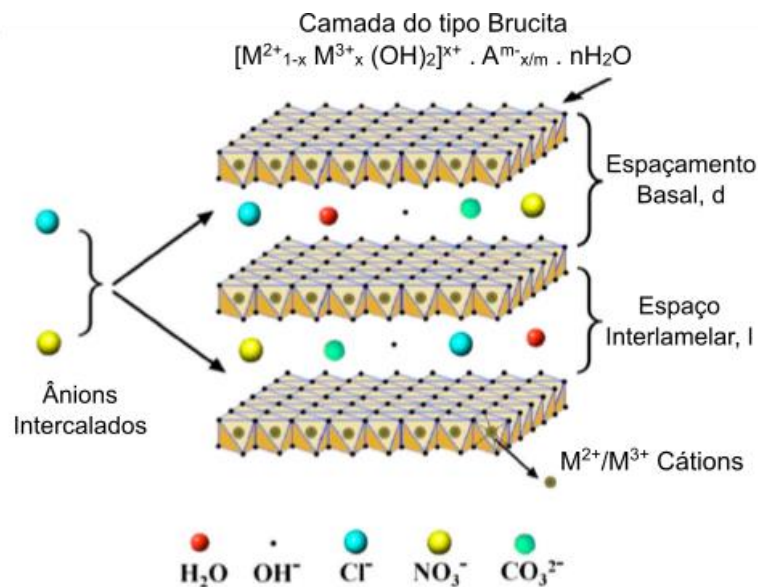


Figura 1 - O arranjo das intercamadas lamelares e a estrutura cristalina do composto do tipo hidrotalcita. Modificado de (Arrabito *et al.* 2019).

HDL são classificados em dois tipos de sistemas cristalinos, que diferem na sequência de empilhamento das lamelas (Figura 2): um sistema romboédrico, com o parâmetro "c" da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal d , pertencendo ao grupo 3R; um sistema hexagonal com "c" igual a duas vezes o espaçamento basal d , pertencendo ao grupo espacial 2H; E uma terceira sequência de empilhamentos designada 1H, também pertencente ao sistema hexagonal, com a distância interlamelar igual a "c".

O politipo 3R é o mais encontrado nos HDL naturais e sintéticos, 2H está associado a formações em condições de elevadas temperatura e pressão (Silvério 2004). O grupo espacial 1H é raro e está relacionado a uma variedade de HDL altamente hidratados contendo sulfato. A existência dos tipos 1H e 2H está intimamente ligada ao estado de hidratação dos HDL (Crepaldi & Valim 1997).

De forma geral, os compostos sintéticos possuem simetria romboédrica pertencendo ao grupo espacial 3R. Considerando o empilhamento 3R das camadas de reflexões (003), (006) e (110), é possível calcular os parâmetros de rede "a" e "c" da célula unitária. O parâmetro a corresponde à média da distância entre dois íons metálicos situados nas camadas, sendo em

Li**	X
Cd	X

* tetravalente, **monovalente

Fonte: Benício *et al.* (2015).

A razão entre os cátions bi e trivalentes nos HDL (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,14$. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre o grau de ordenamento dos cristais e a capacidade de troca iônica dos materiais, ou seja, um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material. (Crepaldi & Valim 1997).

Durante a preparação dos HDL é importante considerar a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion a ser intercalado, uma vez que, quanto maior a capacidade de estabilização do ânion, maior a facilidade de formação do HDL, outro fator importante é a habilidade do ânion para a troca iônica. Segundo Lukschin *et al.* (2004) *apud* Vieira (2009), diversos ânions de tamanhos diferentes (3-50Å) são capazes de preencher a região interlamelar dos HDL, podendo ser orgânicos ou inorgânicos (

Tabela 2), portanto não há limitações quanto à natureza dos ânions que podem ser intercalados.

Tabela 2 - Possíveis ânions/moléculas intercaláveis e seus respectivos exemplos.

ESPÉCIES ANIÔNICAS	EXEMPLOS
Carboxilatos	Tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos;
Polímeros aniônicos	Poli (acrilato), poli (acrilonitrila), poli (estirenosulfato);
Macrociclos	Ftalocianinas, porfinas;
Biomoléculas	Peptídeos, ATP;
Sulfatos orgânicos	Dodecil-sulfato, octil-sulfato;
Fosfonatos	Benzeno-difosfonato, fenil-fosfonato;
Haletos	F ⁻ , Cl ⁻ , B ⁻ , I ⁻ ;
Oxiânions	CO ₃ ⁻² , SO ₄ ⁻² , NO ₃ ⁻ , CrO ₄ ⁻² , Cr ₂ O ₇ ⁻² ;
Iso e heteropolioxo-	[Fe(CN) ₆] ⁻⁴ , [NiCl ₄] ⁻² , [IrCl ₆] ⁻² ;

metalatos	
Compostos lamelares	$Mg_2Al(OH)_6 + [Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]$.

Fonte: Vieira (2009).

Quando se sintetiza um HDL, com ânions diferentes de CO_3^{-2} , é difícil evitar a contaminação da solução com CO_2 que se encontra no ar. O espaçamento interlamelar observado com o carbonato é comparável ao encontrado em íons monovalentes, e este fato foi relacionado à forte interação do carbonato com as lamelas. Isso, aliado à sua maior abundância, explica a ocorrência comum deste ânion nos HDL naturais (Araújo 2003).

Estudos de difração de raios-X em monocristal e no pó, mostram que o domínio interlamelar apresenta uma natureza desordenada, o que pode ser comprovado por suas características físicas, como por exemplo, propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas. Tais propriedades levam alguns autores a considerar o domínio interlamelar como um estado quase líquido (Crepaldi & Valim 1997).

O espaçamento basal é determinado pelo número, tamanho, orientação e força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxila da camada interlamelar, podendo variar de acordo com o tamanho e estrutura do ânion intercalado (Miyata 1983, 1980). Na Tabela 3, são descritos os valores do espaçamento basal $d_{(003)}$ para ânions inorgânicos (Cavani *et al.* 1991).

Tabela 3 - Valores de espaçamento basal em HDL para ânions interlamelar inorgânicos

ÂNIONS INTERLAMELARES	ESPAÇAMENTO BASAL (Å)
OH^-	7,55
CO_3^{-2}	7,65
F^-	7,66
Cl^-	7,86
Br^-	7,95
I^-	8,16
SO_4^{-2}	8,58

NO_3^-	8,79
ClO_4^-	9,20

Fonte: Cavani (1991).

2.1.2 Propriedades

Dentre as propriedades dos HDL, estão: estabilidade térmica, efeito memória, capacidade de troca iônica e porosidade e área específica. Estas vão garantir aos HDL condições de serem utilizados em diversas aplicações e linhas de pesquisa.

a) Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos HDL é determinada através da análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG). A decomposição desses compostos pode ser caracterizada por, basicamente, três transições endotérmicas, as quais dependem qualitativa e quantitativamente de fatores, como: composição química, quantidades relativas de M^{+2} e M^{+3} , tipos de ânions, cristalinidade da amostra e atmosfera usada na decomposição.

A primeira etapa ocorre à temperatura ambiente até 200 °C, correspondendo à eliminação das moléculas de água adsorvidas e de hidratação. Entre 300 °C e 500 °C, há a decomposição de hidroxilas, dos ânions intercalados e a formação de óxidos e hidróxidos mistos. Em temperaturas superiores, acontece a desintegração de hidroxilas residuais, que resulta no colapso da estrutura lamelar e a predominância de óxidos mistos amorfos (Tronto 2006)

b) Efeito Memória

Essa propriedade é atribuída aos HDL devido a sua capacidade de formação de oxihidróxidos mistos com a mesma morfologia do HDL precursor, uma vez que, durante a calcinação, o vapor de água e o dióxido de carbono escapa sem causar danos na morfologia cristalina ou perda de cátions das camadas lamelares. Portanto, permite que HDL calcinados regenerem a estrutura lamelar quando colocados em contato com uma solução aquosa contendo ânions de interesse (Figura 3).

No entanto, a calcinação acima de 600 °C resulta na perda de propriedade de reconstituição da camada interlamelar dos compostos, posto que há a decomposição completa das hidroxilas e a conseqüente formação de fases cristalinas estáveis dos óxidos.

A habilidade de recuperação da estrutura lamelar fornece aos HDL a possibilidade de reciclagem e reutilização, sendo esta, uma importante característica em aplicações industriais. Por exemplo, os usos de HDL como adsorventes no tratamento de efluentes industriais não depende apenas da sua capacidade de adsorção, mas também da capacidade de regeneração e quantidade de reutilização.



Figura 3 - Representação esquemática do processo de reconstrução do HDL, o "efeito memória". Fonte: Vieira (2009).

c) Troca Iônica

A propriedade de troca iônica é garantida devido a capacidade de movimentação dos ânions hidratados presentes entre as lamelas (Marangoni 2005). Essa propriedade possibilita a síntese de novos compostos através da troca do ânion interlamelar (Figura 4).

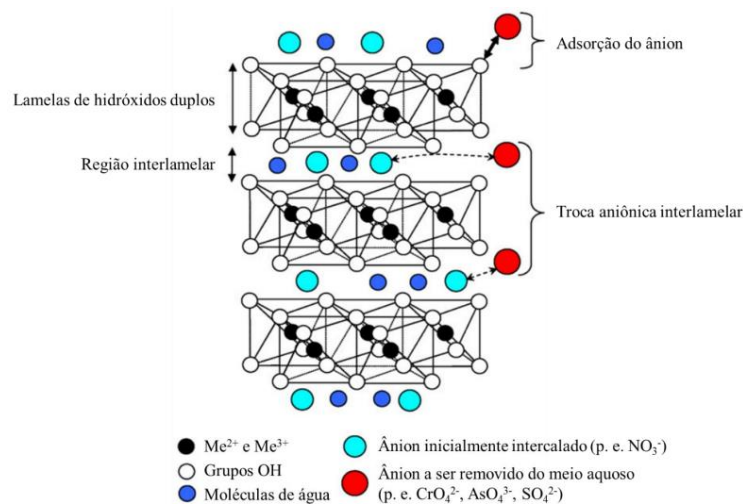


Figura 4 - Representação esquemática dos possíveis mecanismos de adsorção em HDL. Fonte: Guimarães (2006).

Em geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo o ânion de interesse em excesso. Para manter a razão M^{2+}/M^{3+} do HDL precursor durante a troca iônica, a lamela do hidróxido precisa ser estável a esse pH. Portanto, o pH da solução pode favorecer ou não a troca, já que este tem que ser compatível a

faixa de estabilidade do HDL precursor e com a do ânion.

A facilidade de troca dos aniônica ocorre de acordo com a seguinte a sequência de interação lamelar: $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$, ou seja, o HDL contendo o íon carbonato não são eficientes para a troca iônica, já que estes ânions tornam as lamelas muito estáveis.

Esta série é efetiva para o tratamento termodinâmico da substituição. Em termos de cinética, a substituição depende do tamanho, da carga e da geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado (Araújo 2003).

d) Área superficial e porosidade

A porosidade e área superficial dos HDL são propriedades diretamente relacionadas entre si e são de grande importância no ramo de adsorventes e catalisadores.

A área superficial dos HDL é afetada diretamente pelo tratamento hidrotérmico. Outros fatores têm influência na coagulação, na forma e na porosidade das partículas afetando diretamente a área superficial, estes são: o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição (nos métodos de coprecipitação e no sal-óxido) e a concentração das soluções utilizadas (Crepaldi & Valim 1997).

De acordo com Silvério (2004), os valores de área superficial específica encontrados na literatura para os HDL normalmente estão em uma faixa de 50 a 100 m^2/g , sendo que o domínio interlamelar não está disponível devido sua alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água.

Quando ânions orgânicos são intercalados, estes valores tendem a diminuir pela possibilidade de adsorção destes ânions na superfície, preenchendo os poros de menor diâmetro. Quando a síntese é realizada a altas temperaturas, uma diminuição na área superficial é observada, podendo chegar até 12 m^2/g (Silvério 2004).

Os poros são superficiais, não interconectados e situados nas faixas de microporos ($\Phi < 20 \text{ \AA}$) e mesoporos ($20 \text{ \AA} < \Phi < 500 \text{ \AA}$). Em HDL puros, obtêm-se poros com diâmetros entre 75 a 300 \AA . Quando calcinados a 723 K, observa-se um grande número de poros entre 20 e 40 \AA resultando em um considerável aumento na área superficial (Silvério 2004).

2.1.3 Métodos de Síntese

Os HDL podem ser sintetizados por diferentes métodos, que de forma geral, se dividem

em duas grandes categorias: (i) Métodos diretos; onde são obtidos diretamente a partir de sais ou óxidos (Métodos de coprecipitação, sal-óxido, sol-gel e hidrotérmica), e (ii) Métodos indiretos; HDL precursor obtido por método direto, porém com seu ânion intercalar trocado (Método da troca iônica em solução, meio ácido, regeneração do precursor calcinado e substituição em fase dupla).

2.1.3.1 Coprecipitação ou Método Sal-base

O método de coprecipitação ou sal-base, é um dos métodos mais utilizados na obtenção de HDL, portanto, foi o método escolhido para síntese do material desta dissertação. Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht (1938), onde foram utilizadas soluções diluídas.

A coprecipitação em pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais de metais divalentes e trivalentes sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion interlamelar desejado.

A concentração, velocidade de gotejamento (de adição de uma solução na outra), pH final da suspensão formada, o grau de agitação e a temperatura são fatores que devem ser controlados. Posteriormente esse material é levado para tratamento hidrotérmico, onde os cristais se desenvolvem.

Em pH constante, os cátions e a solução alcalina são adicionados ao mesmo tempo. A síntese em pH variável acaba sendo desvantajoso em comparação aos anteriores devido o aparato ser mais oneroso, porém há ganhos com relação a homogeneidade e versatilidade.

2.1.3.2 Método do Sal – Óxido

Método desenvolvido por Bøehm *et al.* (1977) na síntese de HDL do sistema Zn-Cr-Cl e adaptado para outros sistemas. Consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução de sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Ocorre a adição de quantidades constantes da solução com o metal trivalente sobre a suspensão com o metal divalente, em um determinado espaço de tempo, até que o pH fique constante.

2.1.3.3 Síntese Hidrotérmica

São utilizados dois óxidos que contém os cátions de interesse. Estes são suspensos em solução, onde é acrescida uma solução ácida, cujo a base conjugada se pretende intercalar. Esta

reação é sempre realizada em alta temperatura e pressão. Apesar de ser eficiente é pouco utilizada (Crepaldi & Valim 1997).

2.1.3.4 Troca iônica direta em solução

Consiste em utilizar um HDL precursor, contendo cloretos ou nitratos como ânions interlamelares, em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse. A eficiência de troca é bastante variada, pois o ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela ou estar em maior proporção que o ânion do HDL precursor (Ribeiro 2008).

2.1.3.5 Troca iônica do ânion interlamelar do precursor em meio ácido

Este método é realizado utilizando um HDL precursor contendo ânion carbonato ou ânions orgânicos susceptíveis ao ataque ácido, pois são os ânions protonáveis em valores de pH que não são suficientes para destruir a lamela. Para a intercalação de ânions orgânicos é necessário que as espécies sejam estáveis em meio ácido. Neste caso, uma solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar é adicionada a uma suspensão de um HDL contendo um ânion interlamelar susceptível ao ataque ácido. Quando a forma ácida do ânion a ser intercalado não está disponível, é possível ajustar o pH do meio reacional pela adição de um ácido cuja base conjugada apresenta pouca tendência a ser intercalada (Crepaldi & Valim 1997).

2.1.3.6 Substituição aniônica por regeneração do precursor calcinado

Após a calcinação do HDL são obtidos óxi-hidróxidos duplos, sendo estes colocados em contato com uma solução aquosa com o ânion intercalante de interesse, dando origem ao novo HDL. Porém, vale ressaltar, que este método só é aplicado em HDL que apresentam a capacidade de regeneração, mais conhecida como efeito memória (Reis 2004).

2.2.3.7 Substituição em fase dupla

Neste método são utilizados HDL precursores contendo o ânion dodecilsulfato (DS) intercalado. A troca aniônica é feita através da adição de um tensoativo catiônico em uma suspensão que tenha o precursor, além do ânion a ser trocado em contato com uma fase orgânica, onde o sal formado entre os tensoativos (aniônico e catiônico) seja solúvel. Assim o ânion do tensoativo no precursor pode ser deslocado para a solução orgânica, permitindo a

intercalação no ânion de interesse (Crepaldi & Valim 1997).

2.1.4 Aplicações

2.1.4.1 Catalisadores

Como resultado do crescente interesse e relativa facilidade de síntese, os HDL representam uma fonte barata, versátil e relativamente reciclável de uma variedade de suportes de catalisadores, que pode ocorrer de duas formas: I) catalisador aniônico adsorvido na superfície ou II) intercalado entre as lamelas do HDL; de precursores de catalisadores e catalisadores reais.

Existem dois campos relacionados a catálise, o primeiro é a catálise básica e o segundo catálise redox. Na catálise básica a principal utilização dos HDL ocorre nas reações de condensação aldólica e polimerização. Para realização da catálise redox são utilizados os óxidos formados após calcinação do HDL, devido sua maior estabilidade, incorporação de metais nobres, incorporação de espécies aniônicas contendo metais de transição entre outras.

2.1.4.2 Industriais

Os HDL também podem ser utilizados em alguns produtos industriais, como: estabilizantes para polímeros, cimentos e retardantes de chamas. A adição em polímeros: policloreto de vinila (PVC), polipropileno (PP) e polietileno (PE) proporciona um incremento em propriedades relacionadas a estabilidade térmica, resistência a chama e estabilidade a radiação UV (Cardoso 2006)

Concretos que contêm HDL de Ca/Al e são livres de CaCO_3 , apresentaram um aumento de 61 e 71 % em relação a resistência a compressão inicial e a resistência a flexão inicial, respectivamente, quando comparadas com a amostra de concreto original (Kuang *et al.* 2010)

Muitos retardantes de chamas são considerados perigosos, sendo relacionados a problemas no fígado e tireoide. Atualmente, procura-se alternativas livres de halogênio, o que torna os HDL, por exemplo, a montmorilonita, alvos de pesquisa nesse setor. A principal função dos HDL, quando usados como retardantes de chamas, é a liberação de gases não combustíveis (CO_2 e H_2O) quando aquecido, como também, pela liberação de água presente no espaço interlamelar como pela decomposição do grupo hidroxila (Kuang *et al.* 2010).

2.1.4.3 Medicinais

O tipo de HDL mais utilizado para fins medicinais são os que contêm Mg/Al como metais. A hidrotalcita (Mg-Al-CO₃), é o principal agente no tratamento de úlcera péptica, cujo a função é a inibição da ação do HCl e da pepsina no suco gástrico (Cardoso 2006).

A alta efetividade da propriedade antipéptica dos HDL é atribuída tanto a adsorção da pepsina na superfície do HDL, como ao efeito tamponante do HDL em pH=4, condição de meio comum na digestão.

Na área farmacêutica os HDL são utilizados como transportadores, quando os ânions orgânicos de interesse, são transportados no espaço interlamelar da estrutura. A liberação do composto vai depender diretamente do pH da solução, que vai agir na destruição da lamela inorgânica pelo ataque de prótons e devido a troca dos ânions intercalados com os ânions em solução (Cardoso 2006).

Foram patenteados HDL para liberação sustentada de bisfosfonatos para o tratamento de osteoporose (Stockel 2006 *apud* Cunha 2007) e HDL contendo íons Fe³⁺ para o tratamento de deficiências de ferro no organismo (Slaghek *et al.* 2007 *apud* Cunha 2007).

2.1.4.4 Tratamento de efluentes

A remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de águas residuárias é de grande interesse tendo em vista seus impactos na degradação ambiental dos recursos naturais. Este tipo de tratamento ocorre a partir de três mecanismos: adsorção, sorção e troca iônica.

A capacidade de troca aniônica é afetada pela natureza dos ânions interlamelar e a densidade de carga (razão molar entre M(II)/M(III) nas folhas octaédricas), quando essa razão é muito alta a troca é dificultada (Li & Duan 2005).

É comum a utilização do pó de HDL calcinado no tratamento de água, uma vez que esse material tem a propriedade de efeito memória. As principais vantagens em relação aos HDL convencionais é ter sua capacidade de troca aniônica amplificada e boa estabilidade térmica.

2.2 ESFERAS DE CARBONO (EC)

Materiais de carbono em formato esférico são conhecidos há décadas, sendo denominados de bolas de carbono, nanoesferas de carbono, microesfera de carbono, entre

outras. A utilização de nanomateriais de carbono pode ser bastante vantajosa devido sua aplicação ser variável, podendo ser usados em catálises, armazenamento de energia, energia renovável, remediação, detecção, nanomedicina e outros, além de ter rota de síntese simples (Deshmukh *et al.* 2010).

Embora as EC sejam discutidas como produtos singulares, elas ocorrem em grandes cadeias conectadas. Durante o processo de síntese, as EC são atraídas uma pelas outras devido a força de Van der Waals, portanto, formam aglomerados.

2.2.1 Métodos de síntese

De forma geral, a síntese das esferas de carbono pode ser dividida em dois grandes grupos: a) método de síntese com elevada temperatura e b) com baixa temperatura. Os métodos de alta temperatura consistem na decomposição do carbono em uma atmosfera inerte, dentre os métodos utilizados se destacam, deposição química a vapor, descarga em arco e processos de abrasão a laser. O segundo grupo, de baixa temperatura, é realizado por meio da pirolise e decomposição catalítica de compostos orgânicos (Deshmukh *et al.* 2010).

O método hidrotérmico para produção de esferas de carbono foi utilizado pela primeira vez por Wang *et al.* (2001), onde foram sintetizadas esferas perfeitas, de superfície suave e tamanho de 0,25 – 5 μm . Sob aquecimento de 190 °C e o autoclave com cerca de 90% do seu volume preenchido, estima-se que a pressão interna seria maior que 20 atm.

No processo de síntese hidrotermal, são utilizados uma autoclave, um carboidrato (fonte de carbono) e um solvente (Sevila & Fuertes 2009). O carboidrato é dissolvido em água e selado no interior da autoclave, que sob aquecimento, atinge a temperatura e pressão ideais para a formação de partículas esféricas.

Várias reações químicas podem ocorrer sob condições hidrotermais e os resultados são compostos orgânicos complexos e isso dificulta a determinação exata da reação em um ambiente fechado.

2.2.2 Processo de formação

Os mecanismos de formação das EC podem variar de acordo com a síntese utilizada, condições de reação, material fonte de carbono, presença ou ausência de catalisadores, entre outros.

O átomo de carbono apresenta três tipos de hibridização diferentes: sp, sp² e sp³; a

forma na qual este elemento é encontrado implica em diferenças significativas de suas propriedades. O carbono de hibridização sp^3 é representada pelo diamante e sp^2 pelo grafite. De forma simplificada, a hibridização do tipo sp^2 determina três ligações com ângulos de 120 graus formando planos hexagonais, porém o quarto orbital permanece livre, formando uma ligação mais fraca (ligação π), o que torna o grafite mais frágil que o diamante, que apresenta uma ligação forte em todos os orbitais (Kang & Wang 1996)

A nucleação das esferas se dá a partir de um anel pentagonal de carbono seguido de um crescimento espiral (Figura 5a). Com o contínuo crescimento da esfera, flocos gráfiticos de espessura atômica são nucleados na superfície graças a chegada de pares de anéis pentagonais e heptagonais. Cada anel é responsável por um tipo de curvatura, o anel pentagonal é responsável pela curvatura positiva (Figura 5c), o anel hexagonal apresenta curvatura zero (Figura 5b) e o heptagonal de curvatura negativa (Figura 5d); esses tipos de anel são essenciais para o desenvolvimento de uma esfera (Kang & Wang 1996).

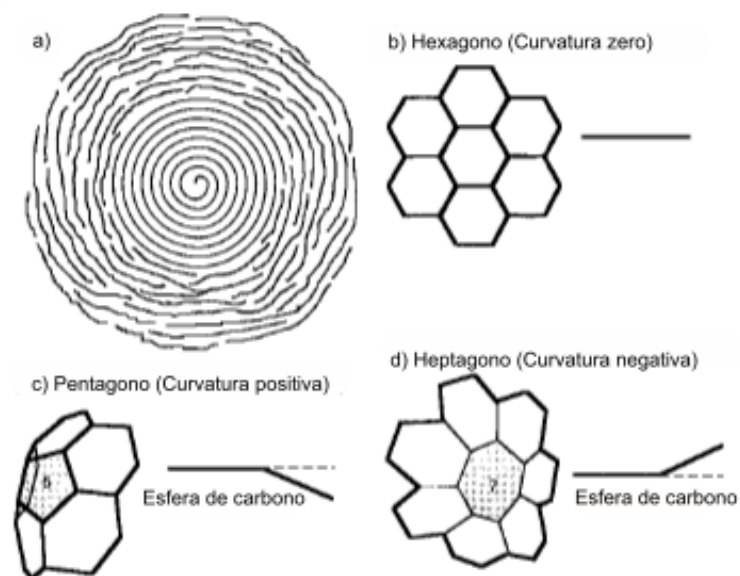


Figura 5 - Modelo estrutural esquemático da esfera de carbono. O (b) hexagonal, (c) pentagonal e (d) anéis de carbono heptagonais usados para montar os flocos gráfitico. Modificado de: Kang & Wang (1996).

Portanto, as esferas são formadas por flocos que vão se acomodando aleatoriamente na superfície, permitindo a criação de vacâncias, sendo estas responsáveis por tonar as EC quimicamente ativas. Porém este modelo não justifica a ausência de picos Raman para hibridização sp^2 .

Segundo Sun & Li (2004), o crescimento das esferas de carbono segue o modelo de La Mer (Figura 6). A primeira etapa é denominada “polimerização da glicose”, que consiste na

formação de compostos aromáticos e oligossacarídeos, que resulta em uma solução alaranjada ou vermelha, com aroma de caramelo e mais viscosa que a solução inicial.

A nucleação inicia-se na etapa de carbonização, que ocorre quando a solução atinge condições de supersaturação, após a desidratação de oligossacarídeos e outras macromoléculas formadas na etapa anterior. Os núcleos restantes crescem de forma uniforme e isotrópica por difusão de solutos até atingir o tamanho final (Sun & Li 2004).

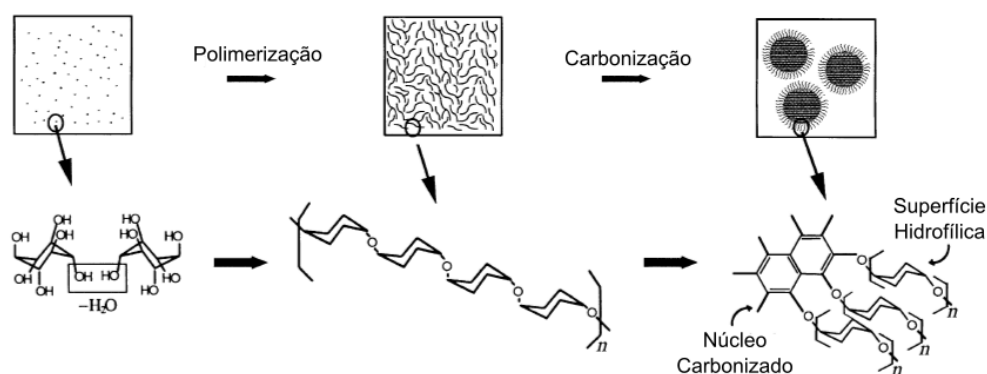


Figura 6 - Etapas de crescimento das esferas de carbono. Modificado de (Sun & Li 2004).

2.2.3 Aplicações

Devido sua elevada área superficial, estabilidade térmica, propriedades eletrônicas únicas e baixa densidade, as esferas de carbono apresentam uma vasta gama de possíveis aplicações na indústria de tecnologia e algumas destas são citadas abaixo:

2.2.3.1 Materiais catódicos via emissões de campo

A geração de elétrons via emissão de campo é uma tecnologia chave para o desenvolvimento de aplicações em microeletrônica a vácuo. Comumente, emissores metálicos vêm sendo utilizados, porém, a substituição por carbono, em específico EC, podem reduzir custos e possíveis modificações de superfície induzida pelo envelhecimento das pontas metálicas (Deshmukh *et al.* 2010).

2.2.3.2 Uso como material resistente

Por ser um elemento químico leve, os materiais feitos a partir do carbono tendem a ser leves também. Essa propriedade, somada a capacidade de formar polímeros contendo carbono no seu estado sp², torna possível o desenvolvimento de fibras e tubos, sendo estes muito

aplicados devido sua elevada resistência (Deshmukh *et al.* 2010).

2.2.3.3 *Compósitos*

Compósitos podem ser feitos com EC e outro polímero (ou outro elemento) a partir de mistura física ou induzindo uma reação química entre dois componentes. A adição desse material em polímeros pode modificar sua força, condutividade além de outras propriedades físicas (Deshmukh *et al.* 2010). Segundo Ballav *et al.* (2004), a adição de nanoesferas comerciais geraram um produto com condutividade $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ maior que o polímero original.

2.2.3.4 *Outros usos*

Liu *et al.* (2006), mostraram que as EC podem ser usadas para remover traços de etileno. O etileno é um composto que acelera o processo de amadurecimento de frutas, vegetais e flores, o que pode prejudicar a o seu armazenamento prolongado na indústria.

Foram também desenvolvidas aplicações que envolvem desde o preenchimento e modificação de materiais industriais, como também a remoção de poluentes orgânicos presentes em solução.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DAS ESFERAS DE CARBONO MAGNÉTICA

O método de síntese das esferas de carbono foi do tipo hidrotermal, seguindo a metodologia proposta de Xie (2018), porém com algumas adaptações. Os reagentes utilizados são descritos na tabela abaixo:

Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese das esferas de carbono magnética.

REAGENTES	FÓRMULA	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Glucose Monohidratada	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	Synth	>99%
Hidróxido de Sódio	NaOH	Sigma-Aldrich	>97%
Sulfato de Ferro III	$Fe_2(SO_4)_3$	Sigma-Aldrich	>97%
Sulfato de Ferro II	$FeSO_4$	Synth	>97%

As Esferas de Carbono (EC) foram preparadas soluções de 15-20 mL com concentração $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ de glucose monohidratada. Este material foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável com câmara de teflon de 25 mL (Figura 7) e mantido em uma temperatura de 180-190 °C por, 10 horas em uma estufa. Posteriormente foi resfriado a temperatura ambiente por 24 horas.



Figura 7 - Autoclave aço inoxidável e câmara de teflon.

Um precipitado escuro foi obtido (Figura 8). Esse material foi transferido para um papel de filtração lenta. Por último as esferas foram lavadas com água destilada, por pelo menos três vezes, e secadas a 60 °C por 10-12 horas.



Figura 8 – Material resultado da síntese das esferas de carbono, destaca-se a presença de jogo de cores.

A magnetização é realizada a partir de uma mistura entre uma solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 e o material obtido na síntese anterior. Esta mistura é agitada de forma lenta durante 1 hora, seguida de um ajuste de pH para valores ≥ 10 . A solução é novamente agitada, dessa vez de forma vigorosa, por mais 1 hora e colocada em repouso durante 24 horas em temperatura ambiente. Por fim, as Esferas de Carbono Magnéticas (ECM) são filtradas, lavadas com água deionizada, por pelo menos três vezes, e colocadas para secagem em temperatura de 60 °C por 6 horas (Figura 9).



Figura 9 – Esferas de carbono magnéticas após filtração e secagem.

3.2 SÍNTESE DOS HDL MG/FE-CO₃

Como fonte dos elementos nas sínteses de HDL foram utilizados reagentes de pureza analítica: MgCl₂•6H₂O, FeCl e NaOH (Tabela 5).

Tabela 5 - Reagentes utilizados na síntese dos HDL de Mg/Fe.

REAGENTES	FÓRMULA	PROCEDÊNCIA	PUREZA(%)
Hidróxido de Sódio	NaOH	Sigma-Aldrich	>97%
Cloreto de Magnésio hexahidratado	MgCl ₂ •6H ₂ O	Sigma-Aldrich	>99%
Cloreto de Ferro hidratado	Fe ₂ Cl	Sigma-Aldrich	>99%

A síntese dos HDL foi realizada pelo método de coprecipitação a pH decrescente. Esse método consiste na adição de uma solução A contendo os cátions, nesse caso, os cátions de Mg e Fe oriundos dos reagentes químicos citados na tabela acima, sobre uma solução alcalina B composta de NaOH. A razão entre os cátions (M^{+2}/M^{+3}) variou entre 4 e 1,86, sendo os melhores picos de difratogramas são obtidos em síntese com razões menores.

A adição da solução A (ácida) sobre a solução B (básica), é feita por gotejamento lento sob vigorosa agitação. Próximo ao final do gotejamento da solução A, são adicionadas as esferas de carbono magnéticas sob intensa agitação. O produto desse gotejamento é uma solução com material em suspensão, o qual foi submetido a um tratamento hidrotérmico a 80 °C, durante 7 a 14 dias, seguido por filtração, lavagem com água deionizada e secagem (Figura 10 e Figura 11).



Figura 10 - Solução de HDL em agitação e seu armazenamento para o banho hidrotérmico.



Figura 11 – HDL de Mg/Fe e HDL+ECM após filtragem e secagem.

Todas as sínteses realizadas durante esse trabalho foram feitas de forma semelhante, não havendo diferenças significativas com relação a quantidade de reagente, tempo de gotejamento, agitação, banho hidrotérmico e outras possíveis variáveis, sendo resumida em no esquema da Figura 12.

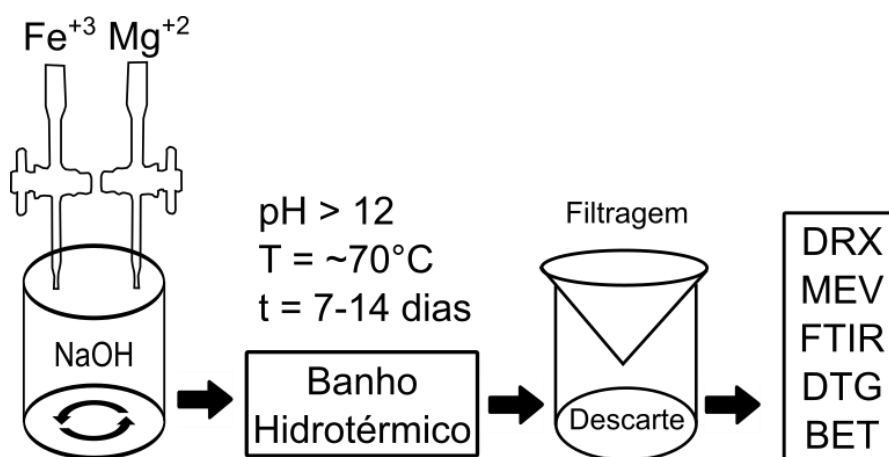


Figura 12 - Metodologia resumida da síntese dos HDL

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO ECM-HDL

Os HDL Mg/Fe-CO₃ as ECM e o compósito HDL + ECM (Figura 13) tiveram sua caracterização realizada por difração de raios X (DRX), microscópio eletrônico de varredura (MEV), análise termogravimétrica (DTG), análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise de área superficial método Brunauer-Emmett-Teller (BET).



Figura 13 - Produtos sintetizados: EC, HDL Mg/Fe e HDL+ECM, respectivamente.

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A microestrutura foi analisada a partir de dados obtidos pelo difratômetro de raios X e o *software* X'Pert Data Collector, sendo estes, analisados no *software* X'Pert Highscore, por meio da comparação dos difratogramas gerados com padrões de referência organizados em fichas, disponíveis no banco de dados ICDD PDF2 – Ausgabe 2001. Esta etapa foi realizada com o apoio do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) da UFPA (Figura 14).



Figura 14 – Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), setor de Raio-X e de Análises. Fonte: PPGG/PROPESP (2021).

3.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As micrografias para análise da morfologia do produto das sínteses foram realizadas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG/PPGG) da Universidade Federal do Pará (UFPA), por meio do microscópio eletrônico de varredura modelo MEV Zeiss modelo Sigma-VP (Figura 15) pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV). As amostras receberam uma cobertura de ouro por *sputtering*, pelo metalizador EMITEC - K550X, sob vácuo de 3×10^{-1} bar e corrente de 27 mA. As condições de análises para imagens de elétrons secundários (ES) foram: corrente do feixe de elétrons de 80 μ A, voltagem de aceleração constante de 10 Kv.

As análises de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) foram realizadas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo SIGMA-VP com EDS IXRF modelo Sedona-SD acoplado, pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para a UFPA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 80 μ A, voltagem de aceleração constante = 20 kv, distância de trabalho = 8,5 mm, tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s.



Figura 15 – Foto do Microscópio eletrônico de Varredura Zeiss modelo Sigma-VP¹.

3.3.3 Análise Termogravimétrica

As análises conjugadas DTA e TGA foram feitas em um equipamento DTG-60AH, da SHIMADZU (Figura 16), no Laboratório de Cromatografia do Instituto de Geociências da

¹ Biocompare

UFPA. Utilizou-se uma faixa de temperatura de 30 a 1.000 °C, com velocidade de aquecimento a 10 °C min⁻¹ com fluxo de nitrogênio de 50 mL/min e em cadinhos de alumina (Al₂O₃). A aquisição de dados dos registros e o tratamento dos dados foram obtidos com o *software* TA60, versão 2.21, SHIMADZU - Laboratório de Cromatografia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.



Figura 16 – Analisador térmico modelo DTG-60AH SHIMADZU². Fonte:

3.3.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Foi realizada utilizando-se um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50 FTIR (Figura 17) do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) da UFPA. As amostras foram analisadas na região espectral do infravermelho médio (MIR – *Middle Infrared*), de 4.000 – 400 cm⁻¹ pelo método de análise de transmissão. Para realizar as medidas, utilizou-se fonte de IR com *beam splitter* de KBr e detector de KBr DTGS. Todas as análises foram tomadas a 100 scans com resolução espectral de 4 cm⁻¹.

As amostras foram preparadas sob modo de pastilha prensada utilizando 150 mg de KBr para 1 mg de amostra.

² Shimadzu



Figura 17 – FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50³.

3.3.5 Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Este método mede a superfície específica e porosidade do composto a partir das isotermas de adsorção e sua possível influência na capacidade de adsorção. O instrumento utilizado nessa análise foi um analisador de área superficial modelo NOVA 2200e da marca Quantachrome (Figura 18) automatizado para análise de área superficial e tamanho de poro do laboratório de Cromatografia do Instituto de Geociências na Universidade Federal do Pará.



Figura 18 - NOVA 2200e da marca Quantachrom⁴.

A classificação das curvas de isoterma obtidas pelo método BET é feita segundo Sing (1982), onde o formato da isoterma é em função do tipo de porosidade da amostra e as suas formas podem ser resumidas em cinco principais tipos: I, II, III, IV, V e VI (Figura 19).

³ Pensalab

⁴ Quantachrome

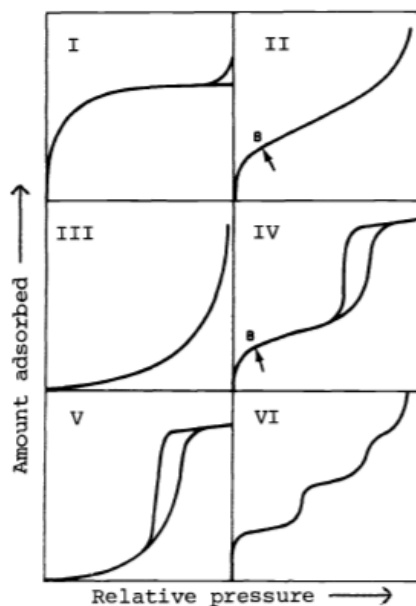


Figura 19 – Tipos de isoterma (Sing 1982).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com micro-porosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (Teixeira *et al.* 2001).

Um dos fenômenos possíveis é o denominado histerese, que consiste na dificuldade de dessorção das moléculas de gás que se encontram condensadas em poros menores, sendo assim a isoterma não percorre o mesmo caminho para a dessorção. Segundo a IUPAC, os perfis de histerese podem ser classificados segundo a Figura 20.

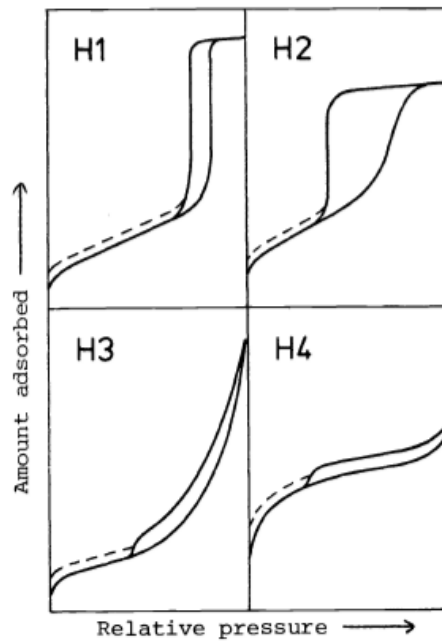


Figura 20 – Tipos de curva de histerese (Sing 1982).

O tipo H1 é representativo de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme, o tipo H2 está associado com uma estrutura mais complexa, no qual a distribuição do tamanho de poro e a forma não estão bem definidas. Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As sínteses dos compostos foram realizadas de forma pré-definida, seguindo os padrões estipulados a partir da bibliografia e das tentativas bem-sucedidas com objetivo de ter a menor variação possível entre os materiais obtidos.

A figura 19 mostra o difratograma referente as amostras de Esferas de Carbono (Figura 21; linha azul). Este não apresenta a ocorrência de nenhum pico, portanto, é indicativo de material amorfo, o que é esperado de um material predominantemente esférico. Ainda na figura 19 o segundo difratograma corresponde as Esferas de Carbono Magnéticas (Figura 21; linha vermelha). Neste é possível observar a presença de sete picos distintos, que remetem a presença de material com cristalinidade associado ao material amorfo. O material cristalino presente juntamente com as ECM é o mineral Magnetita *low, syn*, segundo o *X'Pert HighScore Plus*. De acordo com o *software*, a determinação veio a partir da detecção dos picos: (011), (112), (103), (004), (204), (321) e (400) do mineral.

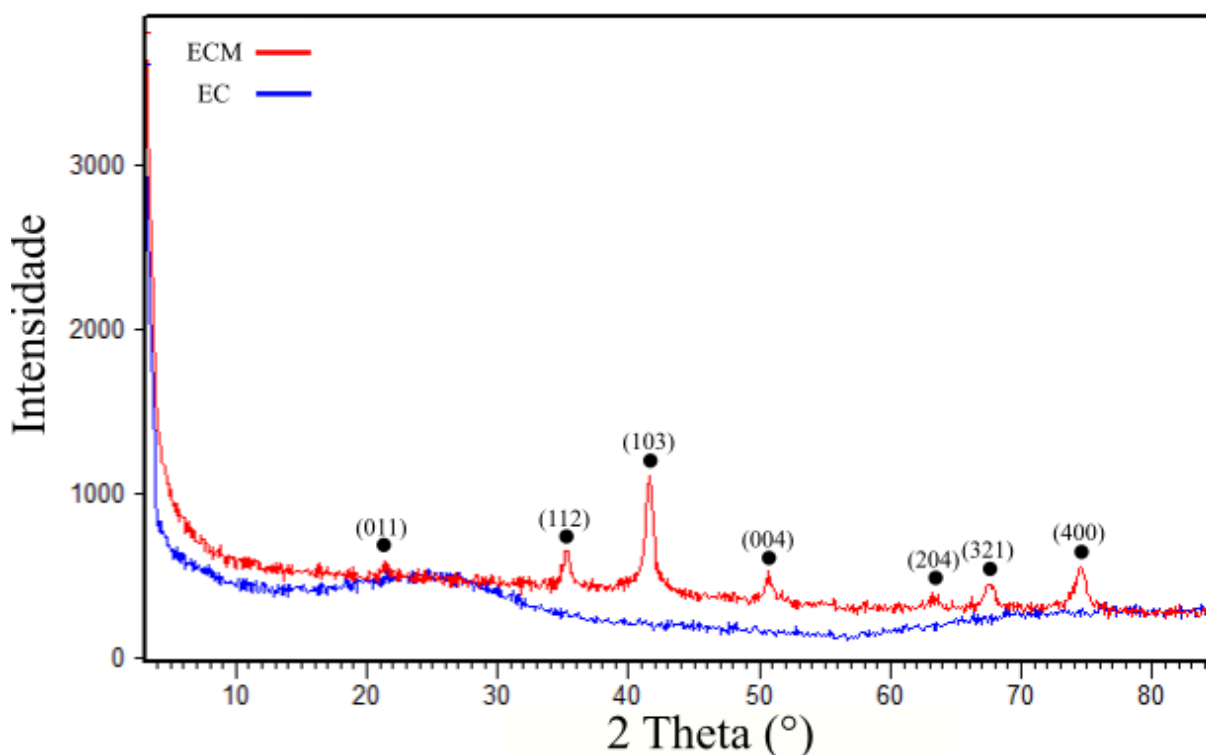


Figura 21 - Difratogramas das Esferas de carbono (linha em azul) e Esferas de carbono Magnética (linha vermelha) e a marcação de seus respectivos picos.

Os valores de referência de $d(\text{Å})$ e do ângulo 2θ para os picos de maiores intensidades detectados são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 6 - Valores do ângulo 2Θ , distâncias interplanares d (Å) para os minerais identificados nas ECM.

Magnetita	Picos	(011)	(112)	(103)	(004)	(204)	(321)	(400)
<i>syn, low</i>	$2(\Theta)$	21,25	35,11	41,51	50,52	63,14	67,41	74,48
(Fe ₂ O ₃)	$d(\text{Å})$	4,85	2,96	2,52	2,09	1,70	1,61	1,47

Na figura 20 mostra o difratograma correspondente ao Hidróxido Duplo Lamelar do sistema Mg/Fe-CO₃ (Figura 22). Os picos detectados são atribuídos ao mineral Piroaurita, que é um HDL de Mg/Fe. No difratograma são destacados os picos referentes aos planos: (003); (006); (012); (110) e (113).

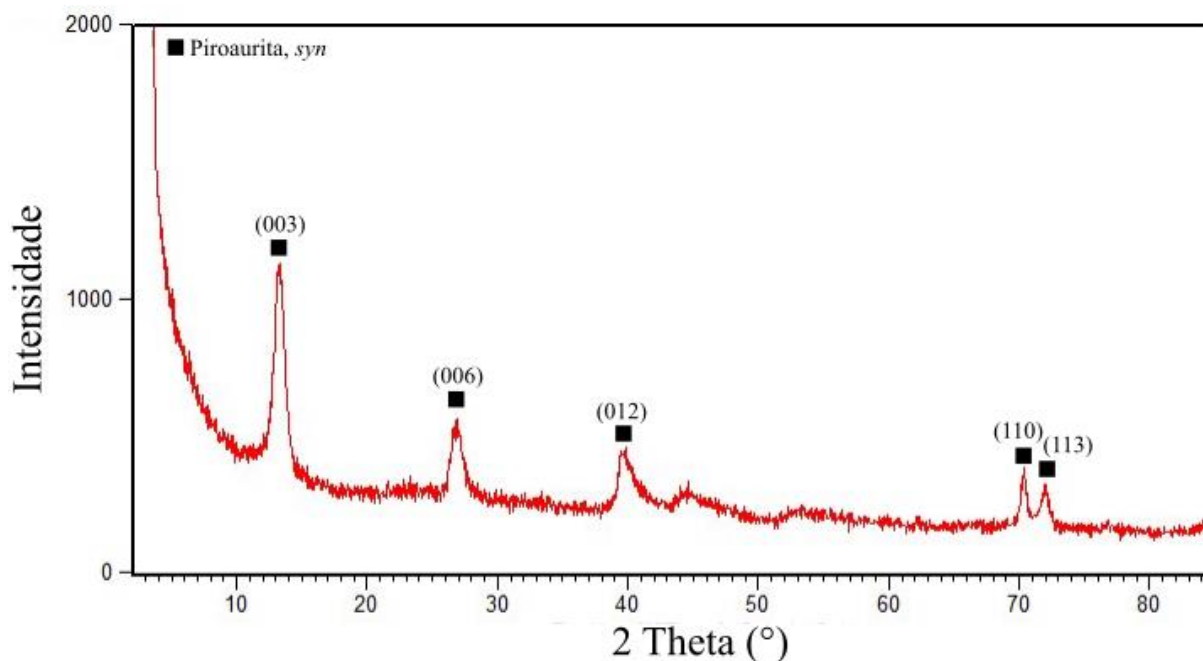


Figura 22 – Difratograma dos Hidróxidos duplos lamelares de Fe/Mg (Piroaurita).

Os valores de referência de d (Å) e do ângulo 2Θ para os picos de maiores intensidades detectados são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 7 - Valores do ângulo 2Θ , distâncias interplanares d (Å) para a Piroaurita.

Piroaurita <i>syn</i>	Picos	(003)	(006)	(012)	(110)	(113)
(Mg ₆ (Fe ³⁺) ₂ (OH) ₁₆ Cl ₂ ·4H ₂ O)	$2(\Theta)$	13,10	26,96	39,51	70,38	72,00
	$d(\text{Å})$	7,84	3,83	2,64	1,55	1,52

Os parâmetros cristalográficos a e c da cela unitária foram calculados através dos dados obtidos no XRPD. O sistema cristalino da Piroaurita pertence ao sistema o-romboédrico com grupo espacial R-3m (3R), os valores dos parâmetros c e a podem ser obtidos segundo as equações propostas por Debye-Scherrer, em que o parâmetro c consiste na multiplicação de $d_{(003)}$ pelo índice 3, ou seja, $c = 3d_{(003)}$. E o parâmetro a é calculado pela multiplicação de $d_{(110)}$ por 2, isto é, $a = 2d_{(110)}$.

O espaçamento basal é dado pela equação de Bragg, a partir da reflexão de maior ordem possível, neste caso $d_{(003)}$. Portanto, o valor do espaço interlamelar do HDL sintetizado pode ser calculado a partir da diferença entre o valor $d_{(003)}$ e o valor da espessura da camada octaédrica da brucita, que, segundo Whilton & Mann (1997), é de aproximadamente: 4,8 Å. Logo, estima-se que o valor do espaçamento interlamelar do HDL sintetizado é igual a $d_{(003)} - 4,8$ Å.

Os parâmetros $d_{(003)}$, c , a e o espaço interlamelar são mostrados na tabela 12, onde estão presentes amostras representativas de seis grupos distintos de HDL sintetizados.

Tabela 8 - Valores do espaçamento basal $d_{(003)}$, espessura do espaço interlamelar e parâmetros $a=b$ e c da cela unitária da Piroaurita, segundo às equações propostas por Debye-Scherrer.

Amostras	$a = b$ (Å)	c (Å)	$d_{(003)}$ (Å)	Espaçamento interlamelar (Å)
HDL - 1	3,108	23,439	7,813	3,013
HDL - 2	3,104	23,217	7,739	2,939
HDL - 3	3,108	23,229	7,743	2,943
HDL - 4	3,11	23,424	7,808	3,008
HDL - 5	3,106	23,523	7,841	3,041
HDL - 6	3,104	23,418	7,806	3,006
Média	3,107	23,375	7,792	2,992

A figura 21 mostra um difratograma representativo do compósito formado das amostras de Hidróxidos Duplos Lamelares com Esferas de Carbono Magnéticas (Figura 23).

Os picos destacados pelo *software* são atribuídos a duas fases cristalinas diferentes: a Piroaurita (quadrado) e a Magnetita (círculo). Observa-se um aumento do *background*, como também a diminuição da intensidade dos picos, quando comparado aos difratogramas anteriores. A ocorrência de ambas as fases de forma simultânea corrobora a eficiência da metodologia em associar ambos os produtos.

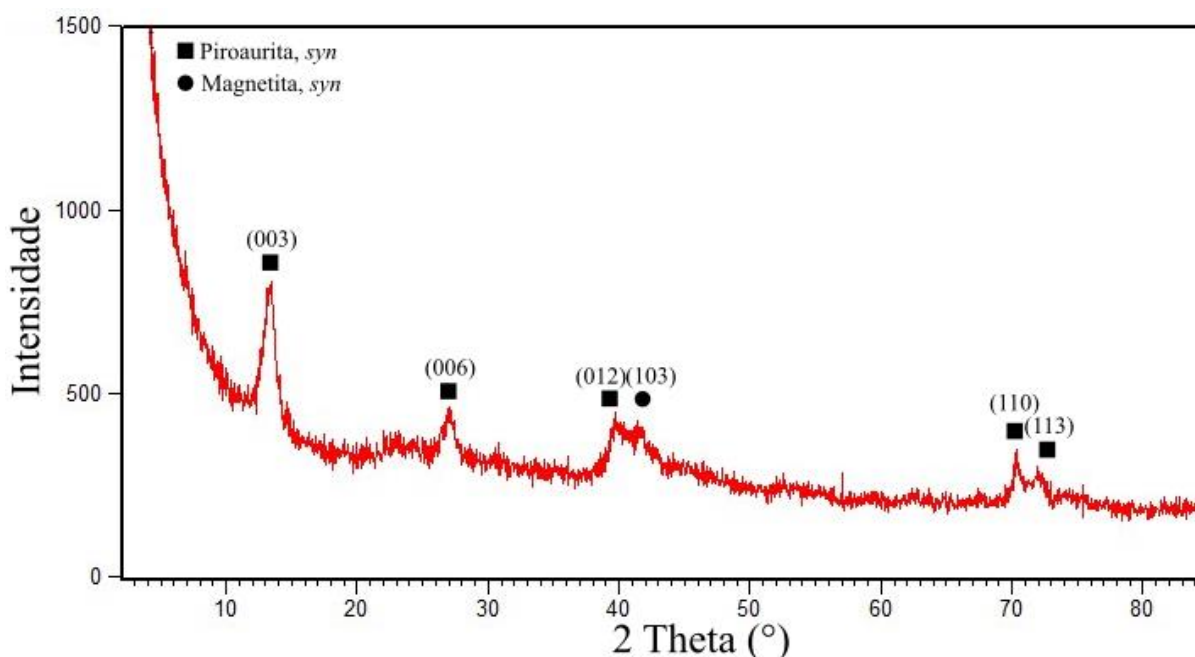


Figura 23 – Difratograma dos Hidróxidos duplos lamelares de Fe/Mg (Piroaurita), com Esferas de carbono magnética.

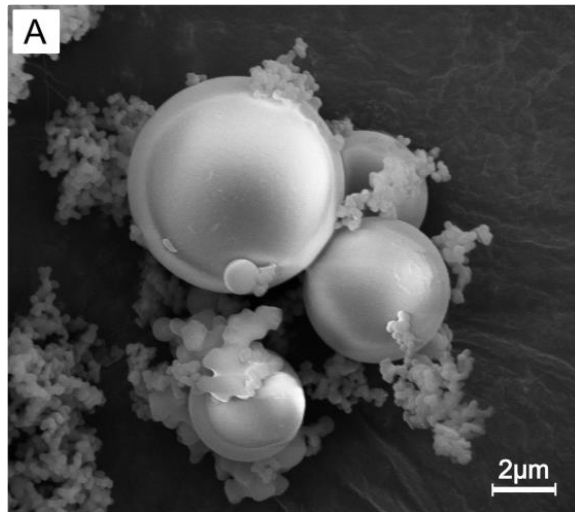
Os parâmetros referentes a célula unitária: a , b , c e espaçamento basal permanecem sem alterações significativas com a adição das esferas de carbono, preservando os valores originais obtidos em síntese dos HDL.

Os valores de referência de $d(\text{Å})$ e do ângulo 2θ para os picos de maior intensidade detectados são mostrados na tabela abaixo:

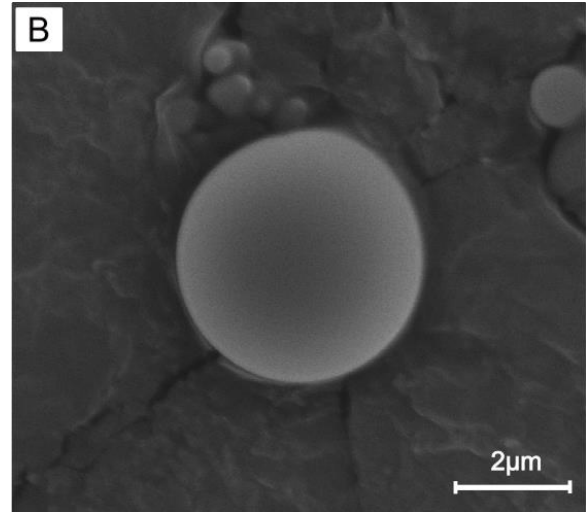
Tabela 9 - Valores do ângulo 2Θ , distâncias interplanares d (Å) para a Piroaurita associada com ECM.

Piroaurita <i>syn</i> ($Mg_6(Fe^{3+})_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$)	Picos	(003)	(006)	(012)	(103)	(110)	(113)
	$2(\Theta)$	13,39	26,99	39,59	-	70,38	72,10
$d(\text{Å})$	7,67	3,83	2,64	-	1,55	1,52	
Magnetita <i>syn, low</i> (Fe_2O_3)	$2(\Theta)$	-	-	-	41,63	-	-
	$d(\text{Å})$	-	-	-	2,51	-	-

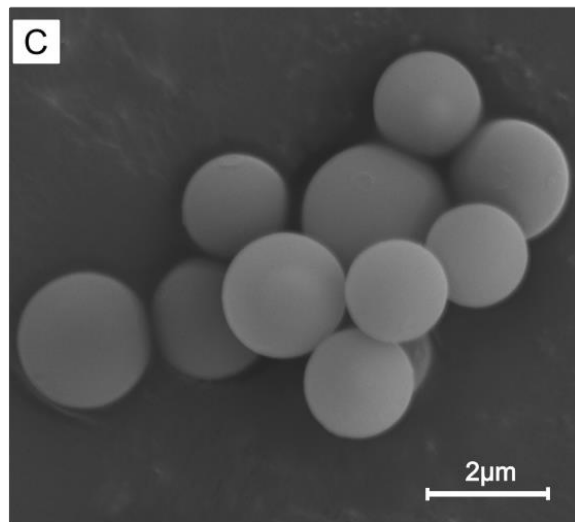
Foram feitas micrografias das esferas de carbono antes e após a magnetização. As esferas de carbono sintetizadas apresentam diâmetro entre 0,25 μm -6 μm (Figura 24A, 24B e 24C). De forma geral, as esferas não apresentaram defeitos e/ou deformidades na superfície, na maioria das vezes as EC formam grandes aglomerados (24D, 24E e 24F), a formação deste conjunto é ocasionado pela força de Van der Waals, que mantém as esferas coesas.



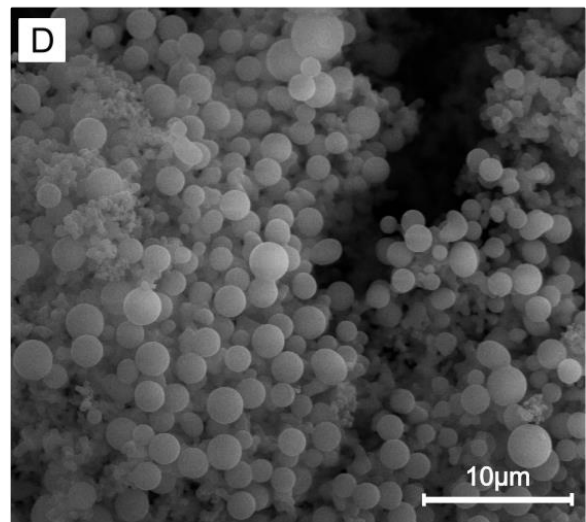
EHT = 10.00kV Mag = 8.69 KX
 WD = 10.2 mm Data = 15/10/19



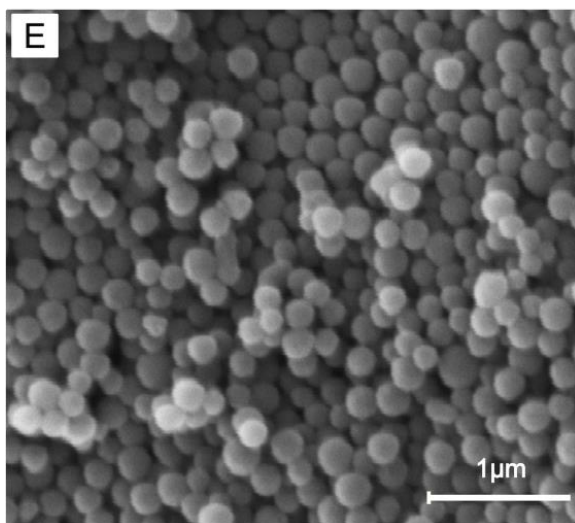
EHT = 10.00kV Mag = 16.5 KX
 WD = 10.6 mm Data = 15/10/19



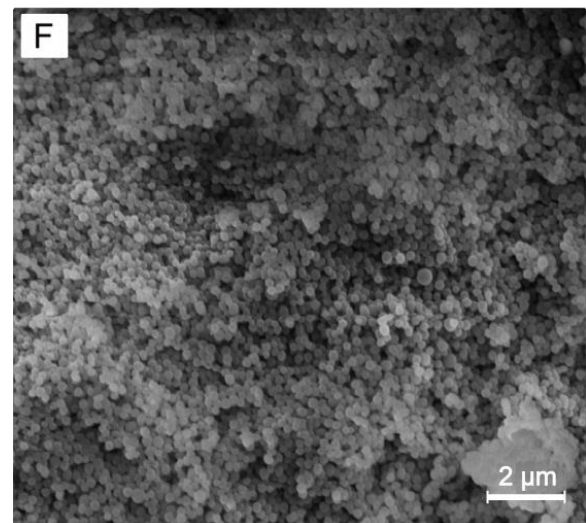
EHT = 10.00kV Mag = 17.08 KX
 WD = 10.7 mm Data = 15/10/19



EHT = 10.00kV Mag = 16.5 KX
 WD = 10.6 mm Data = 15/10/19



EHT = 10.00kV Mag = 40.44 KX
 WD = 10.9 mm Data = 15/10/19



EHT = 10.00kV Mag = 15.06 KX
 WD = 10.8 mm Data = 15/10/19



Figura 24 – Imagem de MEV das Esferas de Carbono.

A presença de EC aglomeradas pode justificar o jogo de cores que é observado na solução após o tratamento hidrotérmico na autoclave (Figura 8), pois reproduz, de forma semelhante, o padrão de ordenamento presente na Opala, mineral conhecido por ter a mesma propriedade. A organização dessas estruturas é mostrada na Figura 25, na figura 25A é observado como se apresentam as EC após filtragem e secagem e na Fig. 25B a estrutura ordenada da opala.

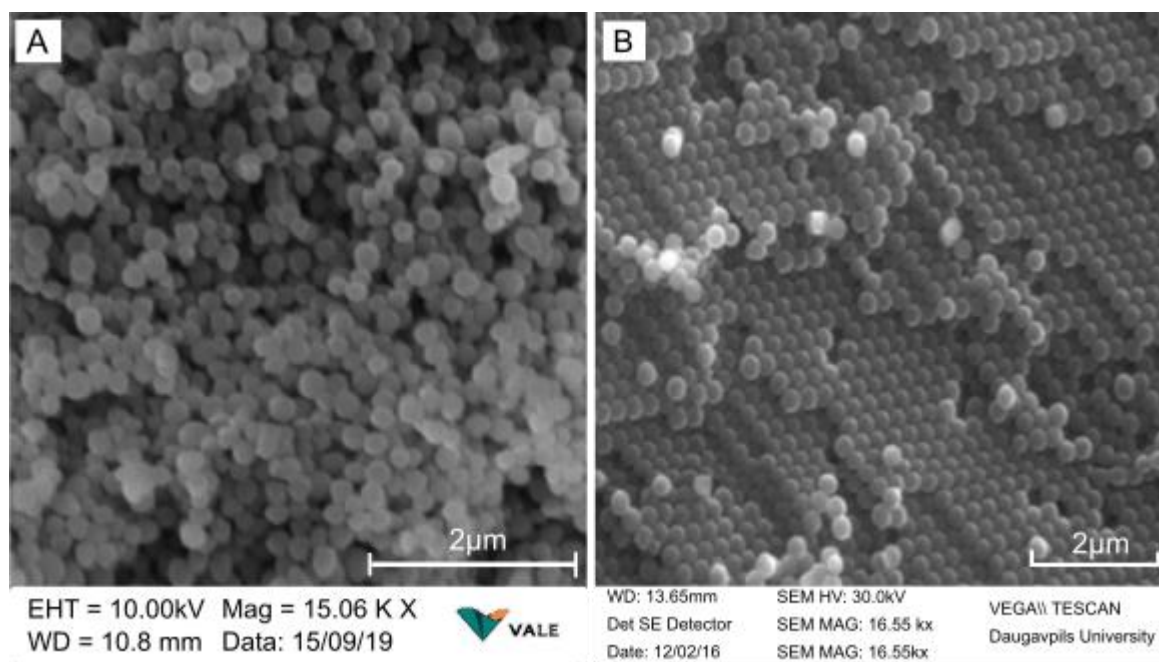


Figura 25 – Imagem de MEV comparativa entre A) Esferas de carbono e B) Opala Fonte: Modificado de (Ogurcovs *et al.* 2017).

Quando magnetizadas o padrão anterior se repete, porém com a impregnação de óxido de ferro na superfície (Figura 26A), o que garante a propriedade magnética para o material. Em algumas situações foi observada a total cobertura das esferas por óxido de ferro (Figura 26B). Isto ocorre devido ao grande valor da proporção entre massa de óxido de ferro e massa das EC, que foram sendo ajustadas de acordo com o andamento das sínteses. Também é possível determinar algumas arestas bem definidas (destacada em círculos na Figura 26B e 26C), associada a melhor cristalização da magnetita *syn*.

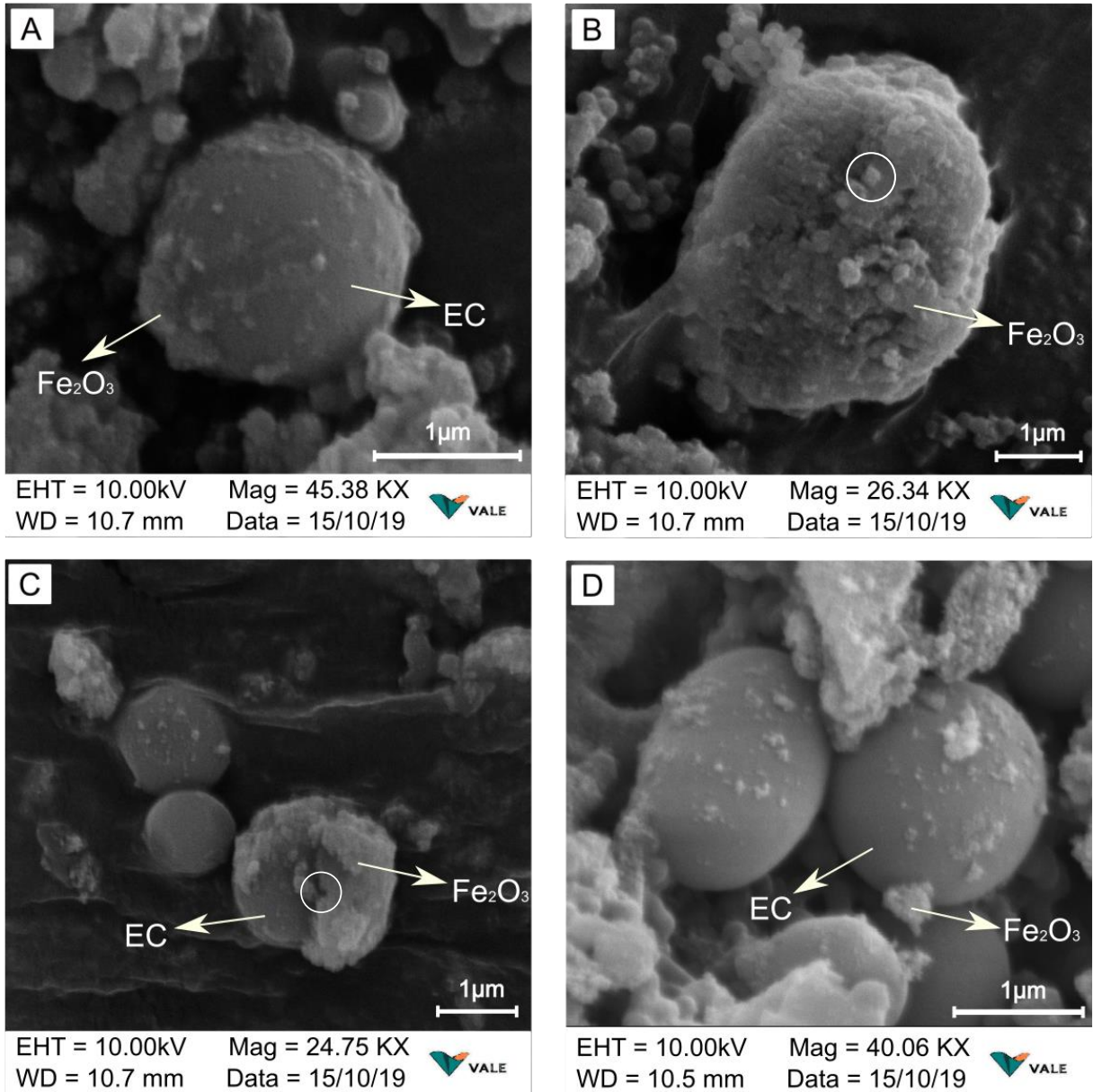


Figura 26 – Imagens de MEV das Esferas de carbono magnéticas.

As amostras de Esferas de Carbono e Esferas de Carbono Magnéticas foram submetidas a análises químicas a partir de EDS, com objetivo de detectar os elementos majoritários presentes. Nas esferas de carbono, as áreas que foram submetidas a este procedimento são indicadas na Figura 27.

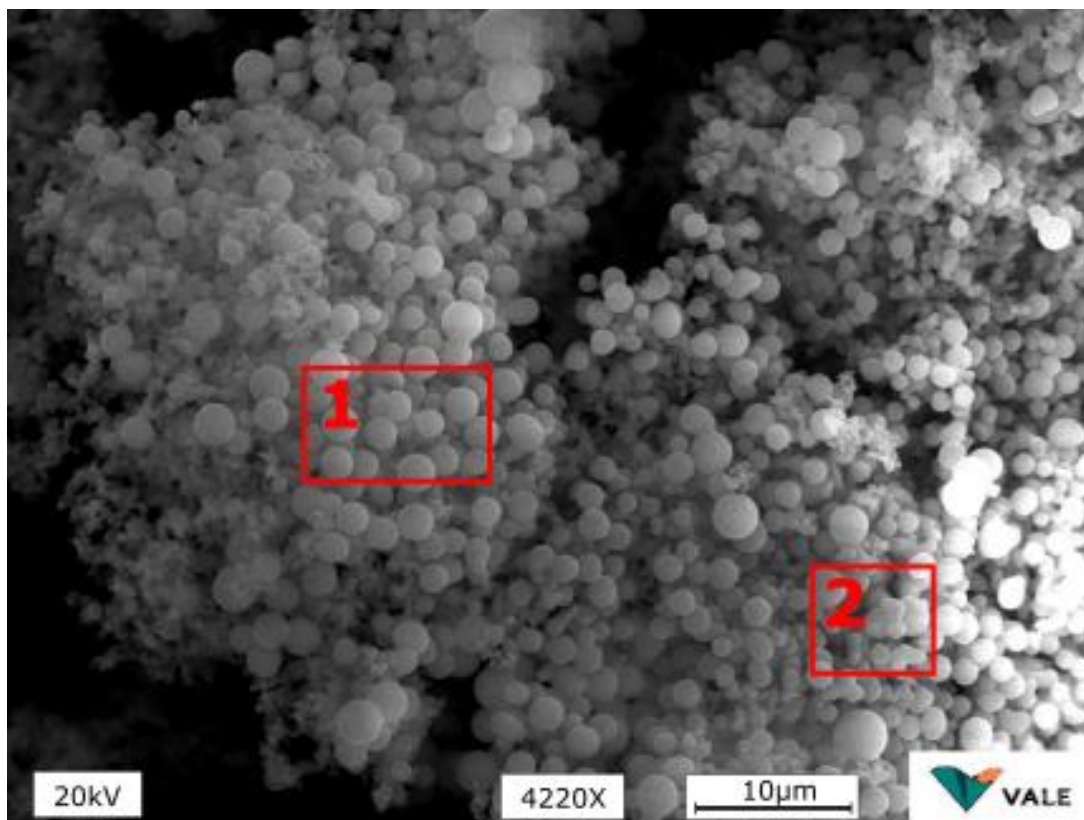


Figura 27 – Esferas de Carbono em análise no MEV/EDS, destacam-se as áreas de onde foram realizadas as análises com EDS.

Como o esperado os principais elementos químicos detectados (Figura 28 e Figura 29), em ambas as áreas, foram: Carbono e Oxigênio. Estes elementos químicos são os principais constituintes do soluto utilizado para a síntese das esferas, a Glucose Monohidratada ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$) e, portanto, os principais elementos presentes nas EC.

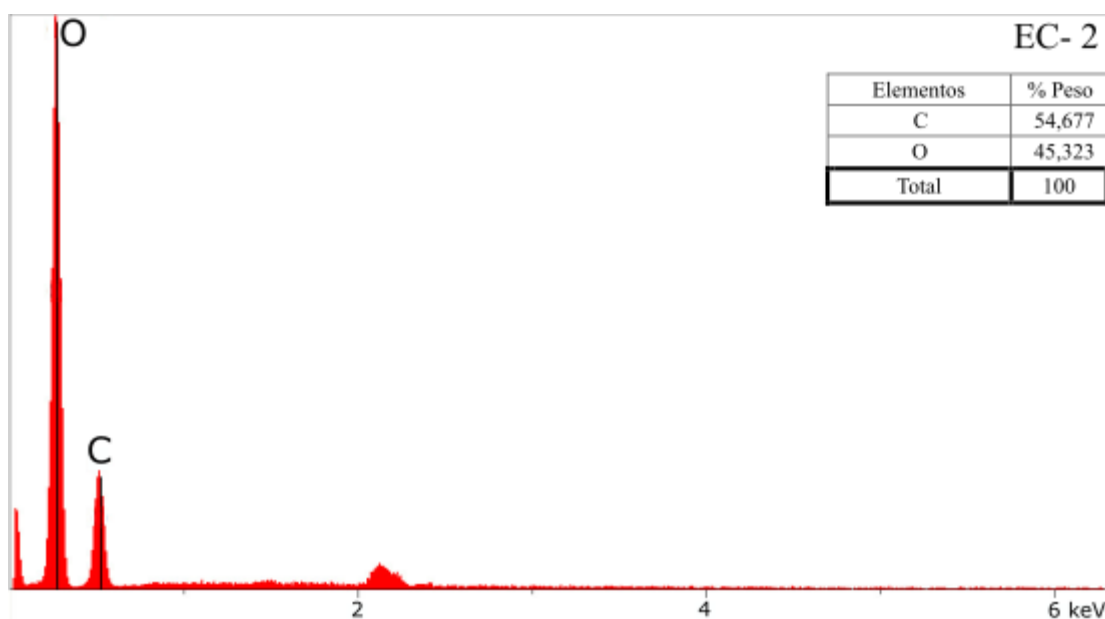


Figura 28 – Espectro elementar EDS para a área 1 das esferas de Carbono.

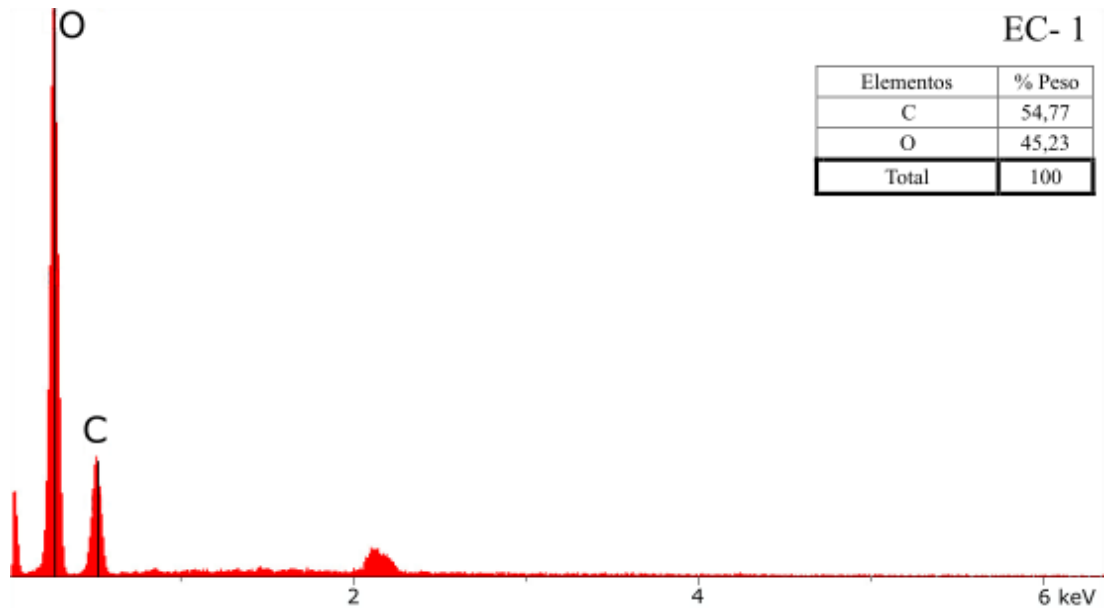


Figura 29 - Espectro elementar EDS para a área 2 das esferas de Carbono.

Nas Esferas de Carbono Magnéticas, foram realizadas análises pontuais e em área, com o objetivo de detectar a maior diversidade possível dentro da amostra, abrangendo regiões, majoritariamente, compostas pelo óxido de ferro, como também pelas Esferas de Carbono (Figura 30).

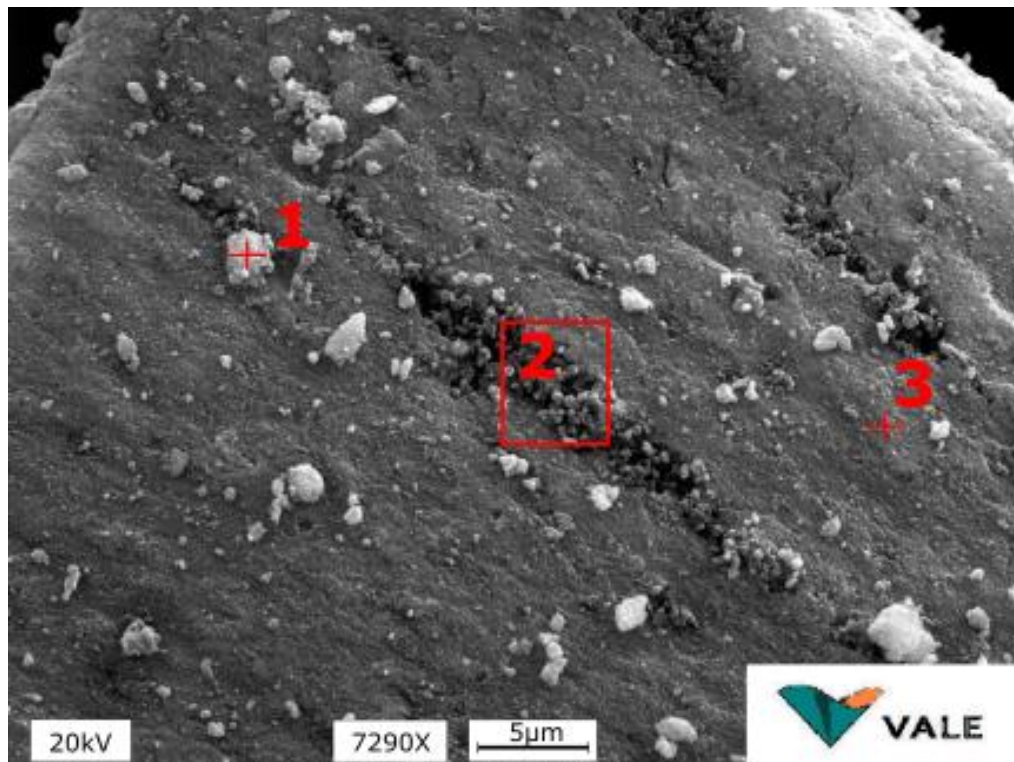


Figura 30 - Esferas de Carbono magnética em análise no MEV/EDS, destacam-se os pontos e áreas de onde foram realizadas as análises com EDS.

No ponto 1 e área 2 (Figura 31 e Figura 32) foram detectados os elementos: Carbono, Sódio, Oxigênio e Ferro, sendo os dois últimos em quantidades superiores. A presença do sódio pode ser justificada pelo uso do Hidróxido de Sódio (NaOH) no processo de magnetização das esferas de carbono e a presença do alumínio é justificada pela composição do *stub* (porta amostra). No ponto 3 (Figura 33), os mesmos elementos são detectados e desta vez, o Carbono se torna predominante em detrimento do Fe. Essa variação espacial é comum, pois as amostras não mostram condições para serem inteiramente uniformes, tanto em tamanho quanto em quantidade das partículas de óxido de ferro que impregna as esferas.

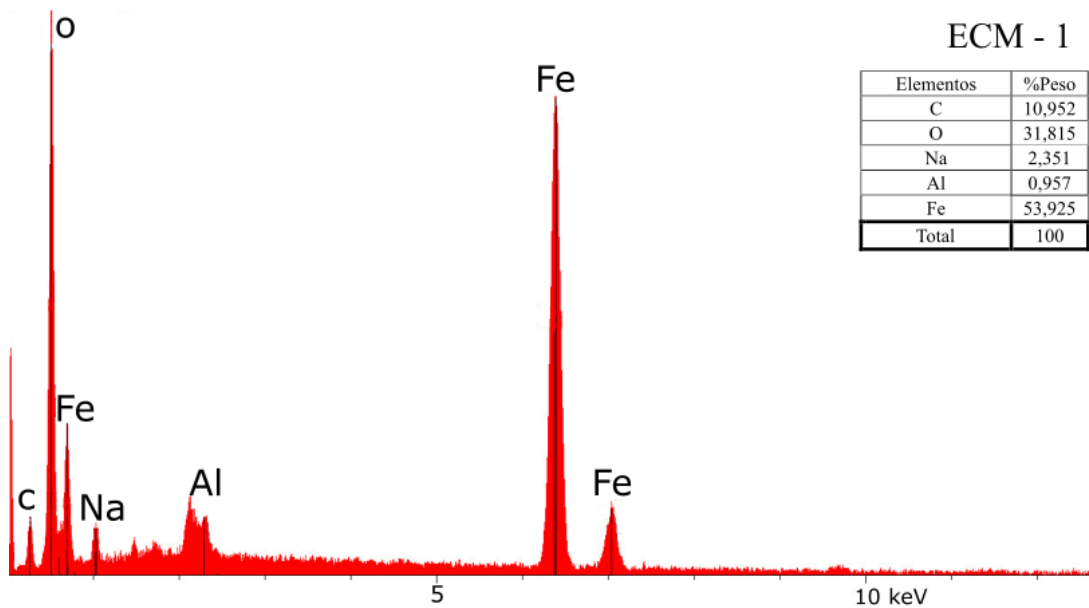


Figura 31 - Espectro elementar EDS para o ponto 1 das esferas de Carbono magnéticas.

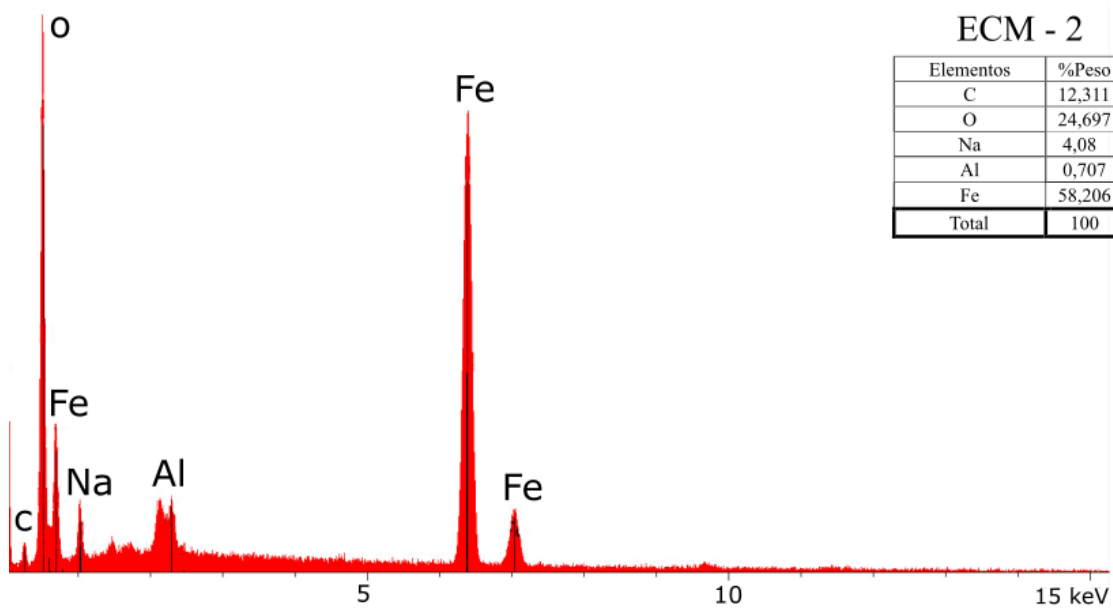


Figura 32 - Espectro elementar EDS para a área 2 das esferas de Carbono magnéticas.

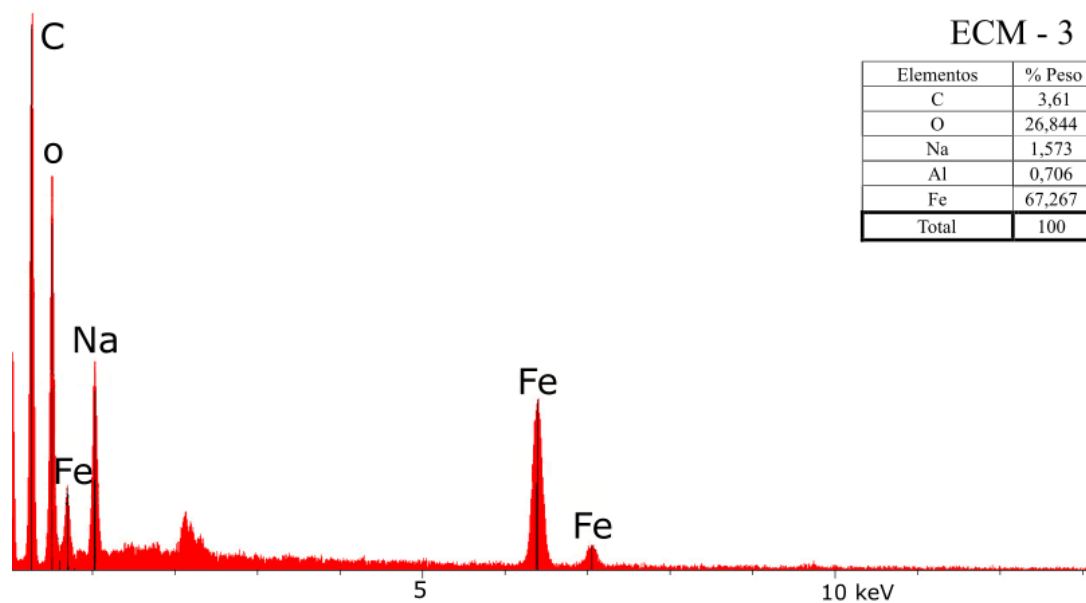


Figura 33 - Espectro elementar EDS para o ponto 3 das esferas de Carbono magnéticas.

As análises térmicas conjugadas DTA e TGA foram realizadas em todos os produtos e subprodutos sintetizados, as Esferas de Carbono, Esferas de Carbono Magnética, HDL Mg/Fe-CO₃ e compósito HDL + ECM. Nas Esferas de Carbono (Figura 34) houve uma perda gradativa de massa, associada a evaporação de parte de água presente na amostra. Entre 300-600 °C ocorre a decomposição da estrutura do carbono orgânico (Bazan *et al.* 2016). A perda de massa total é de 33,66%. O intervalo de temperatura e quantidade de massa perdida em cada um desses eventos é resumida na Tabela 10.

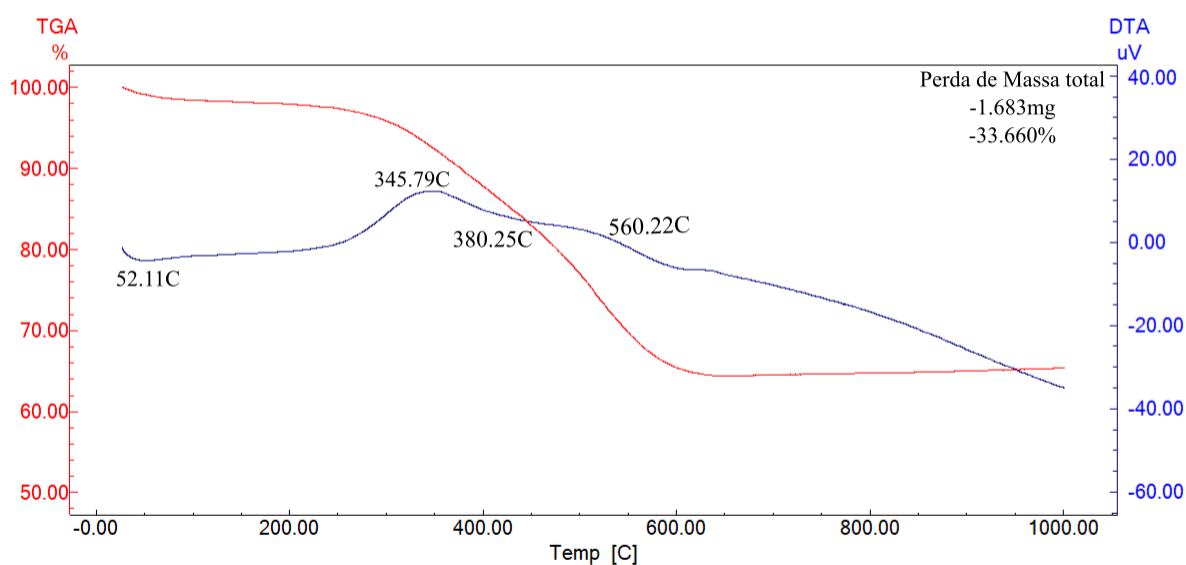


Figura 34 – Gráfico de análise térmica das esferas de carbono.

Tabela 10 - Perda de massa por intervalo de temperatura das Esferas de Carbono.

Esfera de Carbono		
Temperatura	50-150°C	250-650°C
Perda de massa	1,72%	33%

A curva termogravimétrica das Esferas de Carbono Magnética (Figura 35) mostrou perda de água na faixa de temperatura inicial. O máximo de perda de massa ocorre na faixa entre 200 °C - 460 °C, sendo atribuída à perda de grupos OH superficiais na estrutura da magnetita pela reação de desidroxilação, sendo estas as reações que ocorrem na faixa de temperatura até 600 °C (Diorato 2016) e da destruição da estrutura do carbono orgânico. A decomposição das ECM tem perda de massa total de 53%. A perda de massa em cada um desses eventos é indicada na Tabela 11.

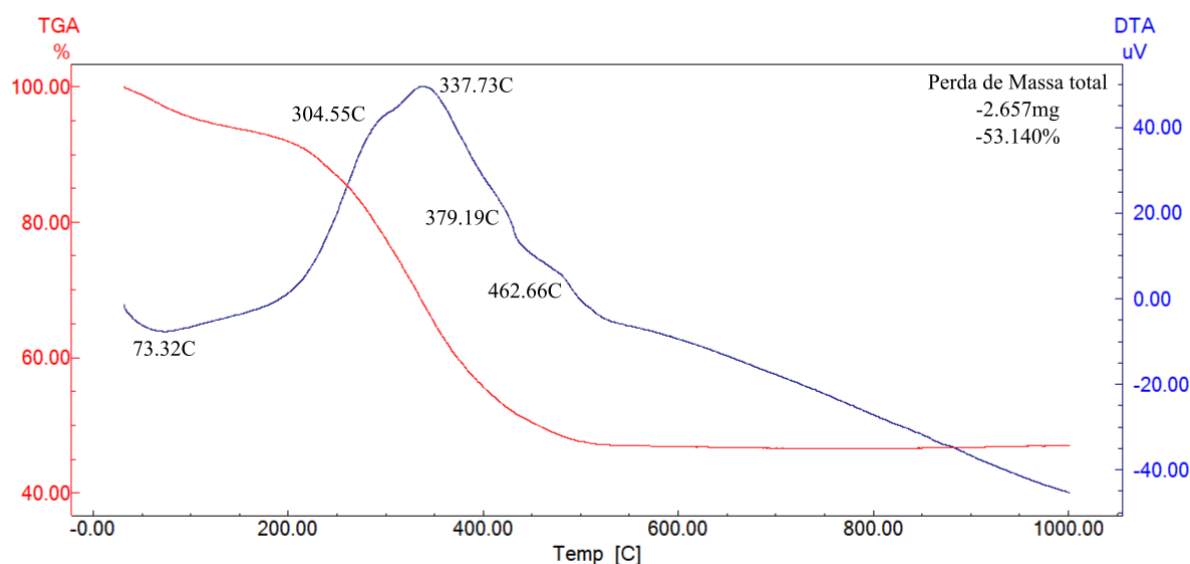


Figura 35 - Gráfico de análise térmica das esferas de carbono magnéticas.

Tabela 11 - Perda de massa por intervalo de temperatura das Esferas de Carbono Magnéticas.

Esferas de Carbono Magnéticas		
Temperatura	30-150 °C	200-550 °C
Perda de massa	6,28%	44%

A perda de massa nos Hidróxidos Duplos Lamelares inicia-se a partir dos 30 °C devido a perda de água interlamelar, posteriormente, há perda de moléculas de água adsorvidas na

superfície do material identificada pelo pico endotérmico a 177,75 °C. A descarbonatação e desidroxilação ocorrem na faixa de 340,41 °C, entretanto não houve separação visível devido a sobreposição das reações. Outro evento é registrado em aproximadamente 746 °C, sendo este relacionado a destruição da estrutura do HDL. O intervalo de temperatura e quantidade de massa perdida em cada um desses eventos é resumida na Tabela 11 e a perda total desse material durante o ensaio foi de 27.8%.

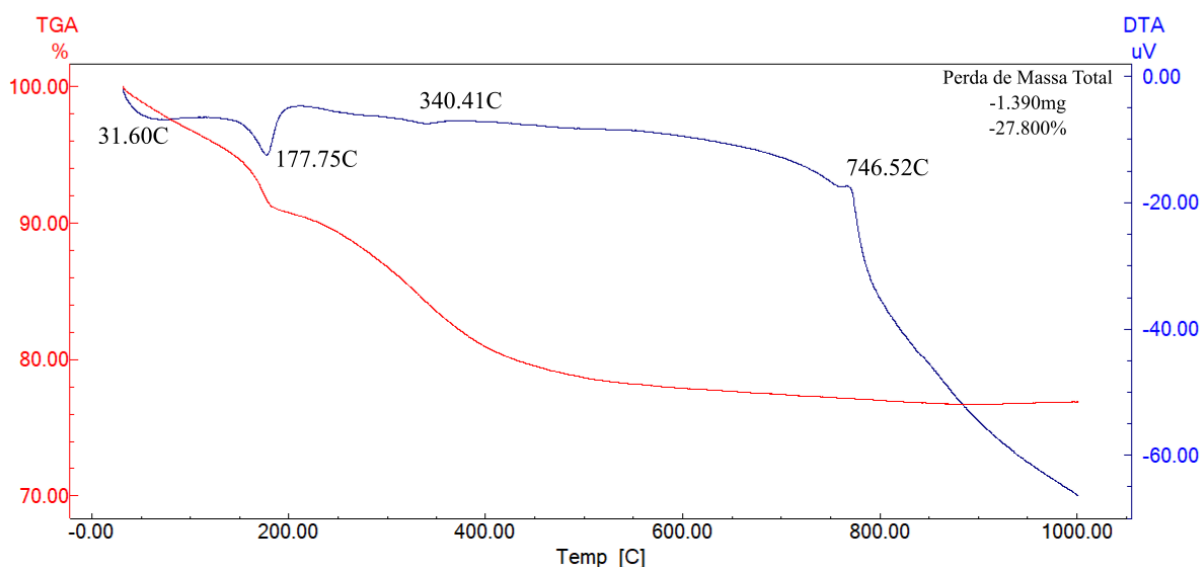


Figura 36 - Gráfico de análise térmica dos Hidróxidos duplos Lamelares de Fe/Mg.

Tabela 12 - Perda de massa por intervalo de temperatura dos Hidróxidos Duplos Lamelares.

Hidróxido Duplo Lamelar			
Temperatura	30-150 °C	150-210 °C	210-600 °C
Perda de massa	5,13%	4,11%	12,63%

No compósito HDL + ECM o comportamento térmico do material se assemelha bastante ao anterior. A perda começa logo em temperaturas mais baixas, sendo seu pico registrado na temperatura de 72,18 °C que seria resultado da perda de água interlamelar. Após, ocorre o primeiro pico endotérmico, na temperatura de 175 °C, resultado da liberação de moléculas de água adsorvidas na superfície do material. Ao contrário do HDL o compósito apresentou uma melhor diferenciação entre as etapas de descarbonatação e desidroxilação, ocorrendo nas temperaturas de 284 °C e 395 °C, respectivamente. O evento de destruição da estrutura do HDL é registrado em 781 °C. A perda de massa por cada um desses intervalos é resumida na Tabela 13 e o total da perda de massa do compósito HDL + ECM é de 23,2%.

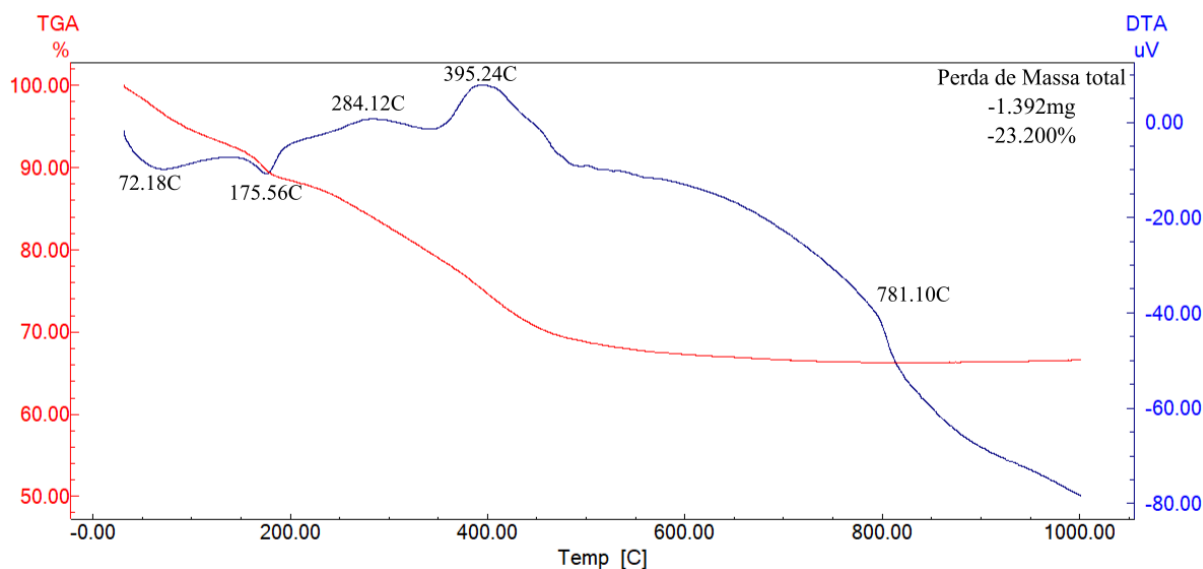


Figura 37 - Gráfico de análise térmica dos Hidróxidos duplos Lamelares de Fe/Mg com esferas de carbono magnética.

Tabela 13 - Perda de massa por intervalo de temperatura dos Hidróxidos Duplos Lamelares com Esferas de Carbono.

HDL + ECM				
Temperatura	30-150 °C	150-220 °C	220-340 °C	340-500 °C
Perda de massa	7,9%	4,4%	7,8%	11%

A análise por espectroscopia na região do infravermelho foi realizada nas três amostras que foram sintetizadas: ECM, HDL e HDL + ECM (Figura 38 – 40). O espectro das Esferas de Carbono Magnética apresentou uma banda larga e intensa em torno de 3.450 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações de estiramento da ligação H-O dos grupos de hidroxila (OH) (Rattanachueskul *et al.* 2016), como também a da desidrogenação parcial da glucose durante a reação hidrotermal (Xie *et al.* 2018). Segundo Zeng *et al.* (2014), o pico na região do 2.361 cm^{-1} , está relacionado com as vibrações de deformação de $\text{C}\equiv\text{C}$ em linha ou dióxido de carbono. Bandas na região de 1.629 cm^{-1} , correspondem as vibrações de $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{O}$ (Rattanachueskul *et al.* 2016). A banda na região de 1.383 cm^{-1} , é representativa de outros grupos que contêm oxigênio (Xie *et al.* 2018). Por último, as bandas observadas na região do infravermelho de maior comprimento de onda são atribuídas as ligações entre Fe e O presentes na magnetita das esferas de carbono (Tang *et al.* 2014).

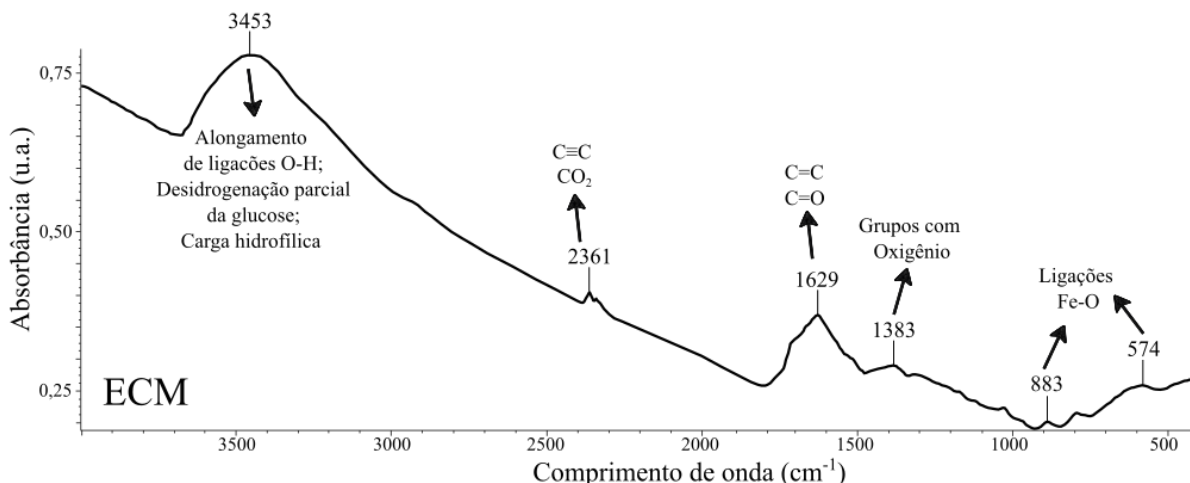


Figura 38 - Espectro de infravermelho das Esferas de Carbono Magnética.

O espectro do HDL Fe/Mg-CO₃ apresenta um pico e banda forte na região de 3.452 cm⁻¹ e 2.362 cm⁻¹ e são resultantes ao alongamento da ligação -OH dos grupos hidroxila, moléculas de água (Xie *et al.* 2018) e da carga hidrofílica superficial. Bandas com intensidade, em torno de 1644 cm⁻¹ são associadas à deformação angular H-O das moléculas de água nas lamelas (Carmona 2015). A banda presente na região de 1.365 cm⁻¹ é resultante da redução da simetria do íon carbonato, que seria o ânion presente na região interlamelar do HDL, sendo este formado devido a captura do elemento carbono presente na atmosfera em forma de gás carbônico (CO₂). A banda em 1.022 cm⁻¹ está associada as vibrações de ânions intercalados. As bandas de baixa frequência, 730, 579 e 444 cm⁻¹, são atribuídas à ocorrência e deformação de ligações metal-oxigênio.

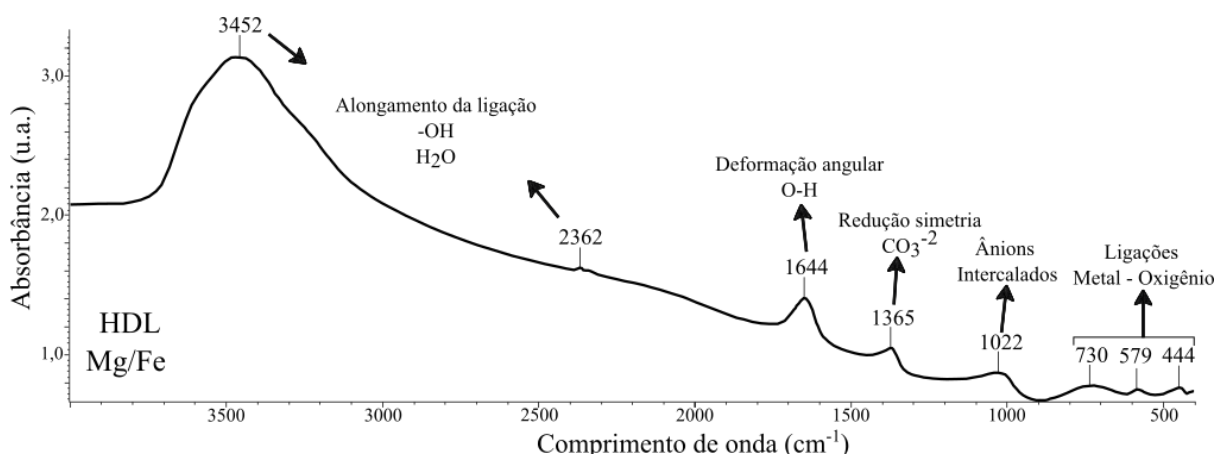


Figura 39 - Espectro de infravermelho dos Hidróxidos duplos Lamelares de Fe/Mg.

Quando comparada com o espectro do HDL puro, o composto HDL + ECM, apresenta bandas equivalentes, porém em intensidade menor, como as da região de 3.450 e 1.365 cm⁻¹. Ocorrem também um deslocamento de algumas bandas, como é visto na banda 1.642 cm⁻¹. Há

o desaparecimento da banda correspondente às ligações C=C/C=O presente no espectro das ECM, o que pode indicar uma interação eletrostática entre os HDL Fe/Mg e a ECM (Hu *et al.* 2016). Portanto esses resultados sugerem uma combinação química estável, que podem derivar de uma formação de espécie C—O—M (M corresponde aos cátions, nesse caso: Fe e Mg) entre as ECM e HDL Fe/Mg (Xie *et al.* 2018).

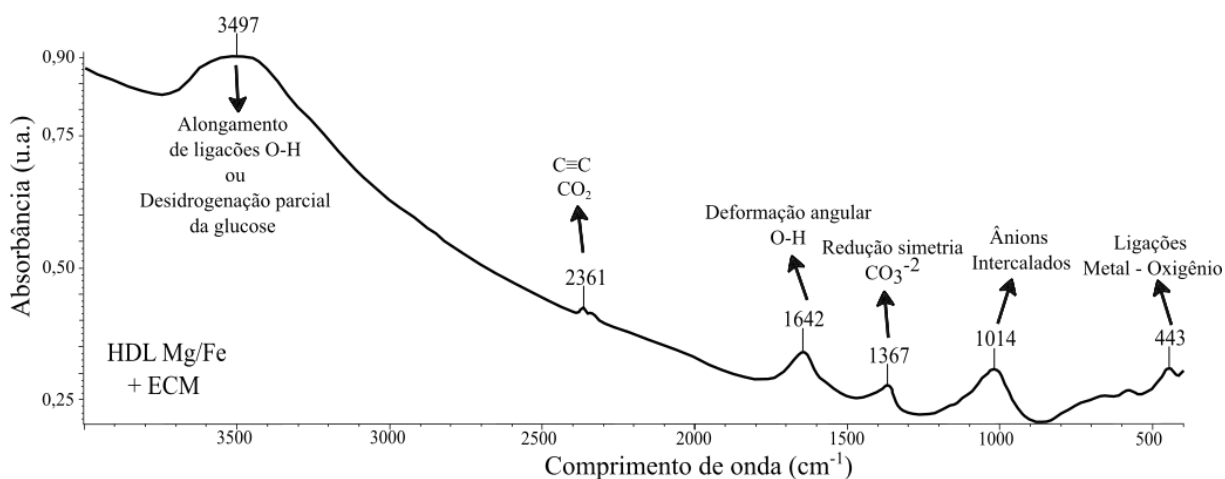


Figura 40 - Espectro de infravermelho dos HDL de Fe/Mg e ECM.

O ânion intercalado na estrutura dos HDL, tanto puro quanto com adição das esferas magnéticas, foi determinado pela banda registrada no intervalo 1.365 cm^{-1} , indicativa da presença do ânion carbonato.

A isoterma referente as amostras de Piroaurita (Figura 41), apresentam um tipo de isoterma denominado do tipo IV, que se caracteriza pelo seu ciclo de histerese, que está associado com condensação capilar que ocorre em mesoporos e a captação limitante ao longo de uma faixa de alta p/p_0 .

A curva de histerese é classificada como do tipo H3. Este tipo de curva não exibe limitante de adsorção em p/p_0 alto, sendo comum em agregados de partículas em forma de placa dando origem a poros em forma de fenda, o que é compatível com o tipo de material sintetizado.

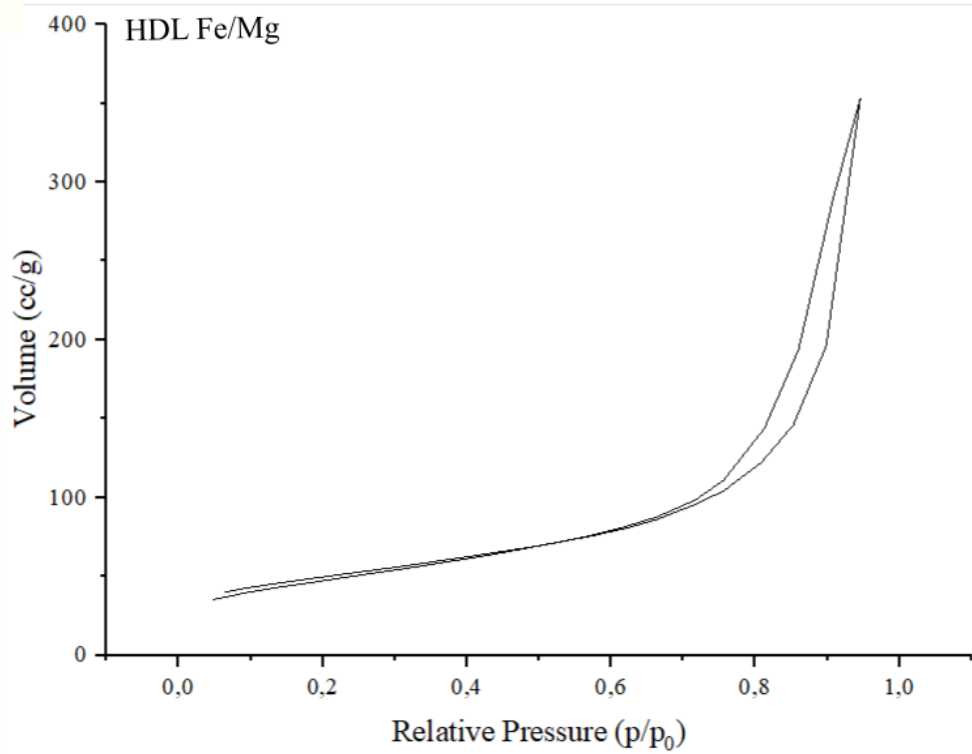


Figura 41 – Gráfico de isoterma do HDL Mg/Fe-CO₃.

A isoterma do tipo IV e curva de histerese do tipo H3 se repete no compósito HDL + ECM. Porém, é observado o aumento do volume adsorvido em p/p_0 menores e diminuição do volume adsorvido em p/p_0 maiores (Figura 42).

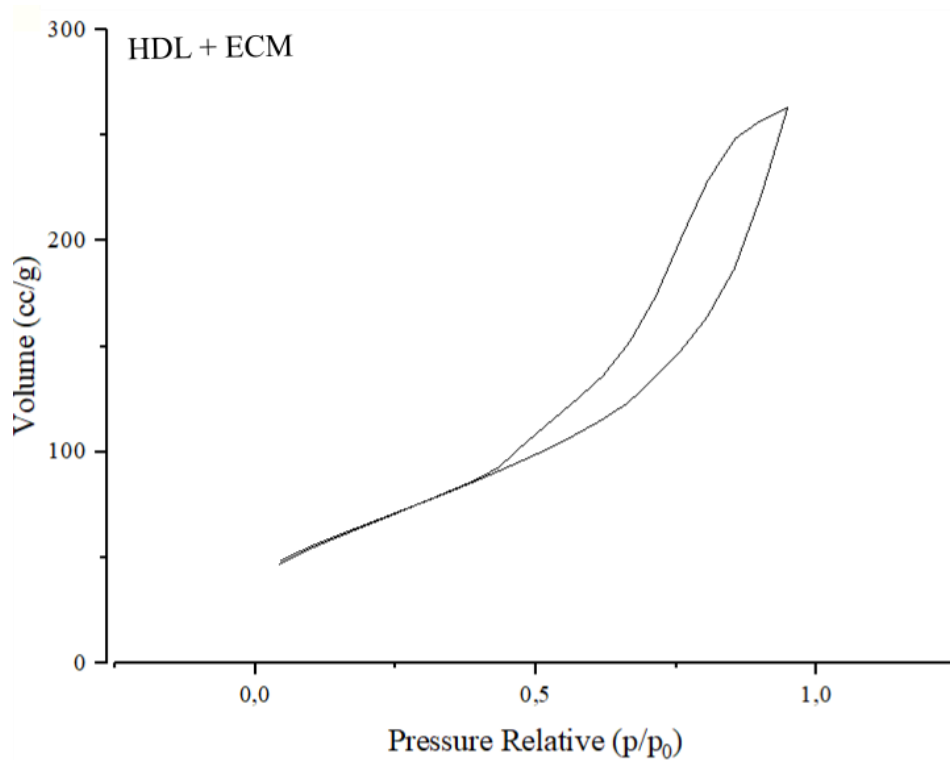


Figura 42 - Gráfico de isoterma do HDL + ECM.

Outros resultados obtidos são referentes ao tamanho da área superficial e tamanho e volume dos poros de cada amostra. Foram realizadas análises a partir da amostra na forma que ela foi obtida após filtragem e secagem e outra após pulverização (Tabela 14).

As amostras não pulverizadas apresentaram os seguintes valores: 170-173 m^2g^{-1} para as amostras de Piroaurita e 223-229 m^2g^{-1} para as amostras do compósito HDL + ECM, o que representa um acréscimo de 32% de área superficial.

No entanto, os valores referentes ao tamanho e volume dos poros apresentaram uma diminuição. Nas amostras de HDL estes valores são, respectivamente: $6,30 \times 10^4 \text{ \AA}$ e $5,46 \times 10^{-1} \text{ c}^3\text{g}^{-1}$ e nas amostras de HDL + ECM esses valores são de: $3,52 \times 10^4 \text{ \AA}$ e $4,04 \times 10^{-1} \text{ c}^3\text{g}^{-1}$, o que representa uma diminuição de 44% em relação ao tamanho dos poros e de 26% do volume dos poros. Este decréscimo pode estar relacionado com o preenchimento de poros por esferas de carbono, como também por possíveis precipitações de óxido de ferro, resultando na diminuição do tamanho e do volume dos mesmos.

As amostras pulverizadas apresentaram comportamento idêntico ao anterior, com crescimento em área superficial e diminuição no tamanho e volume dos poros. Os valores de área superficial para o HDL pulverizado é de 203-207 m^2g^{-1} , enquanto o HDL + ECM é de 232-238 m^2g^{-1} , apresentando um ganho de 14,5%. O tamanho e volume dos poros foram, respectivamente: $6,71 \times 10^4 \text{ \AA}$ e $6,97 \times 10^{-1} \text{ c}^3\text{g}^{-1}$ para os HDL e de $3,42 \times 10^4 \text{ \AA}$ e $4,07 \times 10^{-1} \text{ c}^3\text{g}^{-1}$ para o compósito de HDL + ECM, uma diminuição de 49% e 41%.

Também na tabela 14 são mostrados os valores de área superficial, tamanho e volume de poros obtidos em outros trabalhos.

Tabela 14 – Valores de área superficial (m^2/g), tamanho dos poros (Å) e volume dos poros (c^3/g) das amostras de HDL Mg/Fe- CO_3 e HDL + ECM (deste trabalho) e HDL.

	Área Superficial (m^2/g)	MultiBet (m^2/g)	Tam. dos Poros (Å)	Vol. Poros (c^3/g)
HDL Mg/Fe	170,8447	173,186	6,30x10	5,462x10 ⁻¹
HDL + ECM	223,6150	229,109	3,5287x10	4,042x10 ⁻¹
	+31%	+32%	-44%	-26%
HDL Mg/Fe (Pó)	203,3571	207,923	6,71x10	6,979X10 ⁻¹
HDL + ECM (Pó)	232,3702	238,076	3,421x10	4,073x10 ⁻¹
	+14%	+15%	-49%	-42%
HDL (Zhang <i>et al.</i> 2019)	98,63	--	21,45x10	5,3 x10 ⁻¹
HDL (He <i>et al.</i> 2016)	53,22	--	16,3x10	1,5x10 ⁻¹

Fonte: De (Zhang *et al.* 2019, He *et al.* 2016).

5 CONCLUSÕES

- O método de síntese hidrotermal se mostrou eficiente para obtenção das esferas de carbono, além de ser facilmente reproduzida em escalas maiores.
- As esferas de carbono não são produtos singulares, ocorrem em grandes cadeias e aglomerados.
- A concentração dos reagentes utilizados no processo de magnetização deve ser dosada com cuidado para evitar que haja um desequilíbrio na proporção de ambas, de forma geral, foram utilizados as EC obtidas por 2,2 g de glucose monohidratada para cerca de 1 g de reagente de Fe^{+2} e Fe^{+3} .
- A adição de Esferas de Carbono Magnética junto a solução de síntese dos HDL não altera sua cristalinidade.
- O ânion intercalado na estrutura dos HDL, tanto puro quanto com adição das esferas magnéticas, foi determinado por EIV, o espectro mostra uma banda de absorção registrada no intervalo 1365 cm^{-1} , indicativa da presença do ânion carbonato, que é compatível com o valor de espaçamento basal obtido no cálculo da célula unitária.
- A adição das esferas de carbono magnética nos HDL Fe/Mg-CO_3 é quimicamente estável.
- Não há diferenças significativas nas propriedades térmicas entre o Hidróxido Duplo Lamelar e do compósito HDL + ECM.
- A adição das Esferas de Carbono Magnética junto aos HDL implicou em um crescimento de até 32% da área superficial.
- Com a adição de Esferas de Carbono Magnética aos HDL houve diminuição do tamanho e volume dos poros, na ordem de 49% e 42%, sendo esta atribuída ao preenchimento dos poros por óxido de ferro ou pelas Esferas de Carbono em si.

REFERÊNCIAS

- Arrabito G., Bonasera A., Prestopino G., Orsini A., Mattoccia A., Martinelli E., Pignataro B., Medaglia P.G. 2019. Layered Double Hydroxides: a toolbox for chemistry and biology. *Crystal.s.*, **9**: 361-404. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/cryst9070361>. Acesso em: 20/09/2019.
- Araújo M.C. 2003. Utilização de Hidrotalcitas Mg/Co/Al na Conversão de Etanol. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266487>. Acesso em: 08/10/2020.
- Ballav N., Maity A., Biswas M. 2004. Preparation and characterization of a conducting nanocomposite of polyN-vinylcarbazole with acetylene black. *Material.s Chemistry and Physics*. **87**: 120-126. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.006>. Acesso em: 09/03/2021
- Bazan A., Nowicki P., Pólrolniczak P., Pietrzak R. 2016. Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **125**(3): 1199–1204. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5419-5>. Acesso em: 19/07/2021.
- Benício L. P. F., Silva R. A., Lopes J. A., Eulálio D., Santos R. M. M., Aquino L. A., Vergutz L., Novais R. F., Costa L. M., Pinto F. G., Tronto J. 2015. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *Revista Brasileira de Ciências do Solo.*, **39**(1): 1-13. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/01000683rbcsc2015081>. Acesso em: 09/12/2019.
- Cardoso L. P. 2006. *Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas*. Dissertation, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP. Disponível em: 10.11606/T.59.2006.tde-01112006-133238. Acesso em: 13/06/2020.
- Carmona K. M. 2015. *Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) a partir do rejeito do minério de cobre da mina do Sossego, PA*. Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 70p.
- Cavani F., Trifiró F., Vaccari A. 1991. *Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications*. *Catalysis Today.*, **11** (2): 173-301. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K). Acesso em: 08/12/2020.
- Chen C., Zhu K., Chen K., Alsaedi A., Hayat T. 2018. *Synthesis of Ag nanoparticles decoration on magnetic carbonized polydopamine nanospheres for effective catalytic reduction of Cr(VI)*. *Journal of Colloid and Interface Science.*, **526**: 1-8. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.094>. Acesso em: 14/02/2020.
- Crepaldi L. C. & Valim J. B. 1997. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*. **21** (3): 300–311. Disponível em: 10.1590/S0100-40421998000300011. Acesso em: 02/12/2019.
- Cunha V. R. R. 2007. *Intercalação de fármacos com atividade antiinflamatória (ácido mefenâmico e piroxicam) em hidróxido duplo lamelar*. Dissertation, Programa de Pós-

Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo- SP. Disponível em: 10.11606/D.46.2007.tde-30012008-110644. Acesso em: 13/11/2019.

Cunha V. R. R., Ferreira A. M. da C., Constantino V. R. L., Tronto J., Valim J. B. 2010. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Química Nova*. **33**(1): 159–171. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100029>. Acesso em: 24/07/2020.

Deshmukh A. A., Mhlanga S. D., Coville N. J. 2010. *Carbon Spheres. Material.s Science and Engineering R*. **70**: 1-28. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.06.017>. Acesso em: 21/03/2019.

Diorato E. S. 2016. *Síntese e caracterização de nanopartículas à base de ferro revestidas por sílica*. Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Química, Laboratório de Catálise, Universidade de Brasília, Brasília-DF. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/20151>. Acesso em: 23/06/2021.

Feitknecht W. 1938. Über die α -Form der hydroxyde zweiwertiger metalle. *Helvetica Chimica Acta.*, **21**(1): 766–784. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hlca.19380210199>. Acesso em: 10/10/2020.

Guimarães D. 2016. *Remoção de sulfato por precipitação de hidróxidos duplos formados por Ca-Al-SO₄ ou Mg-Al-SO₄*. PhD Theses, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/6338>. Acesso em: 15/08/2020.

He. X., Qiu X., Chen J. 2016. Preparation of Fe(II)-Al layered double hydroxides: application to the adsorption/reduction of chromium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **516**: 362-374. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.053>. Acesso em: 20/10/2021.

Hu C., Deng Y., Hu H., Duan Y., Zhai K. 2016. Adsorption and intercalation of low and médium molar mass chitosans on/in the sodium montmorillonite. *International. Journal. of Biological. Macromolecules.*, **92**: 1191–1196. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.007>. Acesso em:30/04/2020.

Kang Z. C. & Wang Z. L. 1996. On accretion of nanosize carbon spheres. *The Journal. of Physical. Chemistry*. **100** (13): 5163–5165. Disponível em: http://nanoscience.gatech.edu/paper/1996/96_JPC_2.pdf. Acesso em: 04/03/2021

Kuang Y., Zhao L., Zhang S., Zhang F., Dong M., Xu S. 2010. Morphologies, preparations and applications of double hydroxide micro-/nanostructures. *Material.s.*, **3**: 5220-5235. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma3125220>. Acesso em: 29/03/2021.

Li F. & Duan X. 2005. Application of layered double hydroxides. *Structure and Bonding*. **119**: 193-223. Disponível em: https://doi.org/10.1007/430_007. Acesso em: 29/03/2021.

Li S., Liu L., Yu Y., Wang G., Zhang H., Chen A. 2017. Fe₃O₄ modified Mesoporous Carbon nanospheres: magnetically separable adsorbent for hexavalent Chromium. *Journal of Alloys and Compounds*, **698**: 20-26. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.163>. Acesso em: 14/02/2020.

Liu Z. X., Park J. N., Abdi S. H. R., Park S. K., Park Y. K., Lee C. W. 2006. Nano-sized carbon hollow spheres for abatement of ethylene. *Topics in Catalysis*. **39**: 221–226. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0060-3>. Acesso em: 02/04/2021.

Marangoni R. 2005. *Imobilização de nano partículas de ferro em óxidos isolantes e semicondutores*. Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR. Disponível em: <http://www.quimica.ufpr.br/cpgquim/pgq/dissert/M03105.pdf>. Acesso em: 19/03/2020.

Mayo J. T., Yavuz C., Yean S., Cong L., Shipley H., Yu W., Falkner J., Kan A., Tomson M., Colvin V. L. 2007. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**: 71-75. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.10.005>. Acesso em: 14/02/2020.

Miyata S. 1980. Physico-chemical. properties of synthetic hydrotal.cites in relation to composition. *Clays and Clay Mineral.s.*, **28**: 50-56. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.0280107>. Acesso em: 08/12/2020.

Miyata S. 1983. *Anion-exchange properties of hydrotal.cite-like compounds*. *Clays and Clay Mineral.s.*, **31**: 305–311. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409>. Acesso em: 08/12/2020.

PPGG/PROPESP, *Laboratórios*. Disponível em: <https://ppgg.propesp.ufpa.br/index.php/br/pesquisa/laboratorios>. Acesso em: 04/10/2020.

Rattanachuelskul N., Saning A., Kaowphong S., Chumha N., Chuenchom L. 2017. Magnetic carbon composites with a hierarchical. structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal. carbonization coupled with simple heat treatment process. *Bioresource Technology*, **226**: 164-172. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.024>. Acesso em: 26/02/2021.

Reis M. J. 2004. *Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares*. Dissertation, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-07122006-090742/pt-br.php>. Acesso em: 08/06/2021.

Ribeiro C. 2008. *Intercalação de ânion enalaprilato em hidróxido duplo lamelar recoberto com xiloglucana: estudos de liberação in vitro*. Dissertation, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/14825>. Acesso em: 07/02/2020.

Sevila M. & Fuertes A. B. 2019. Chemical. and structural. properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal. carbonization of saccharides *Chemistry. A European Journal.*, **15** (16): 4195-4203. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.200802097>.

Silvério F. 2004. *Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio*. Dissertation, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-04122006-075302/pt-br.php>. Acesso em: 21/05/2020.

Sing K. S. W. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special. reference

to the determination of surface area and porosity. *International. Union of Pure and Applied Chemistry*. **57**: 603 – 619. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>. Acesso em: 07/06/2021.

Sun X. & Li Y. 2004. Colloidal. Carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal. *Nanoparticles. Angewandte*. **116**(5): 607–611. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200352386>. Acesso em: 08/03/2021.

Tang L., Yang G., Zeng G., Cai Y., Li S., Zhou Y., Pang Y., Liu Y., Zhang Y., Luna B. 2013. Synergistic effect of iron doped ordered mesoporous carbon on adsorption-coupled reduction of hexavalent chromium and the relative mechanism study. *Chemical. Engineering Journal*. **239**: 114-122. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.104>. Acesso em: 01/03/2021.

Teixeira V. G., Coutinho F. M. B., Gomes A. S. 2001. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, **24**(6): 808-818. Disponível em: [doi:10.1590/s0100-40422001000600019](https://doi.org/10.1590/s0100-40422001000600019). Acesso em: 12/09/2020.

Tronto J. 2006. *Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores*. PhD Theses, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-06122006-084128/pt-br.php>. Acesso em: 15/11/2020.

Vieira A. C. 2009. *Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares*. Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/3345>. Acesso em: 01/03/2019.

Xie Y., Yuan X. Y., Wu Z., Zeng G., Jiang L., Xin P., Li H. 2018. Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe₃O₄-carbon spheres on the removal of Pb(II) and Cu(II). *Journal. of Colloid and Interface Science*. **536**: 440.-455. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.066>. Acesso em: 13/03/2019

Wang Q., LI H., Huang X. 2001. *Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores*. *Carbon*. **39**(14): 2211–2214p. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00040-9). Acesso em: 12/04/2020.

Zeng G., Liu Y., Tang L., Yang G., Pang Y., Zhang Y., Zhou Y., Li Z., Li M., Lai M., He X., He Y. 2014. Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon. *Chemical. Engineering Journal*., **259**: 153-160. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.115>. Acesso em: 26/02/2021.

Zhang W., Liang Y., Wang J., Zhang Y., Gao Z., Yang Y., Yang K. 2019. Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide. *Applied Clay Science*., **174**: 100-109. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.025>. Acesso em: 08/12/2019.