



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA E BIOLOGIA MOLECULAR
GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**

ANA FABRÍCIA GOMES DINIZ

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE (NANO)COMPÓSITOS CONTENDO
CARVÃO HIDROTÉRMICO E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITÂNIO**

FORTALEZA

2017

ANA FABRÍCIA GOMES DINIZ

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE (NANO)COMPÓSITOS CONTENDO
CARVÃO HIDROTÉRMICO E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITÂNIO

Trabalho de Término de Curso apresentado à
Graduação em Biotecnologia da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do Título de Bacharel em
Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira.

FORTALEZA

2017

ANA FABRÍCIA GOMES DINIZ

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE (NANO)COMPÓSITOS CONTENDO
CARVÃO HIDROTÉRMICO E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITÂNIO

Trabalho de Término de Curso apresentado à
Graduação em Biotecnologia da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de bacharel em
Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Daniele de Oliveira Bezerra de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Manuela Oliveira de Castro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Tarcízio e Lígia Diniz.

AGRADECIMENTOS

À Funcap, pelo apoio financeiro da bolsa PIBIC.

À minha família por todo o apoio nesses anos da graduação.

Ao Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira, pela excelente orientação e pelos ensinamentos.

Aos professores participantes da banca examinadora Profa. Dra. Daniele de Oliveira Bezerra de Sousa e Dra. Manuela Oliveira de Castro pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas da turma, pelo apoio, reflexões, críticas e sugestões recebidas.

Aos colegas de laboratório, especialmente Laís, César e Holanda pelos auxílios nas medidas.

Ao Gilmar Ferreira da Costa por estar sempre disposto a ajudar.

RESUMO

(Nano)compósitos multifuncionais têm recebido grande atenção nos últimos anos, principalmente, devido à possibilidade de realização de várias funções através da incorporação de diferentes materiais e por oferecer um meio de intensificar propriedades de materiais já utilizados em processos industriais ou em fase de desenvolvimento. A carbonização hidrotérmica é um processo utilizado, entre outros fins, para a produção de (nano)compósitos, especialmente aqueles envolvendo fontes de carbono renováveis, uma vez que é uma maneira simples e barata de obter materiais diferenciados. Neste Trabalho foram preparados (nano)compósitos a partir da carbonização hidrotérmica de diferentes fontes de carbono (glicose, celulose e quitosana) e nanotubos de titanato. Foram realizadas análises de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA) e adsorção-dessorção de N₂. Através destas análises foi possível observar diferenças estruturais entre os (nano)compósitos preparados com as diferentes fontes de carbono. Os tratamentos hidrotérmicos potencializaram a transformação parcial dos nanotubos empregados inicialmente em óxido de titânio (TiO₂) anatase. Para glicose e quitosana foi possível preparar (nano)compósitos óxidos de titânio/carvão hidrotérmico, porém o mesmo não foi possível para a celulose, uma vez que a quantidade de carbono observada nestas amostras foi muito pequena. Análises posteriores serão necessárias para determinar o potencial de uso dos (nano)compósitos preparados como adsorventes/(foto)catalisadores para remediação ambiental.

Palavras-chave: Nanotubos de titanato. (Nano)compósitos. Carbonização hidrotérmica.

ABSTRACT

Multifunctional composites have received great attention in the last years, mostly due to the possibility of performing various functions through incorporation of different materials and for providing a way of intensifying properties of materials already used in industrial processes or in development phase. Hydrothermal carbonization is a process used for a wide variety of purposes, including the production of composites, especially those related to renewable carbon sources, since it is a simple and inexpensive way of obtaining differentiated materials. In this Work were produced composites from hydrothermal carbonization of different carbon sources (glucose, cellulose and chitosan) e titanate nanotubes. The analysis performed consisted in X ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA) and N₂ adsorption-desorption. Based on these analyses structural differences can be seen between (nano)composites from different carbon sources. Hydrothermal treatment enhanced partial transformation of titanate nanotubes into titanium oxide (TiO₂) anatase. Preparation of composites titanium oxide/hydrothermal carbon from glucose and chitosan was successful, however it was unsuccessful for cellulose as a carbon source, since the carbon quantities observed in these samples were very small. Further analyses are necessary for determining the potential for use of prepared (nano)composites as adsorbents/photocatalysts in environmental remediation.

Key words: Titanate nanotubes. (Nano)composites. Hydrothermal carbonization.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
1.1	(Nano)compósitos à base de carbono	7
1.2	Nanotubos de titanato (NTTi)	9
1.3	Carbonização hidrotérmica (HTC)	12
<i>1.3.1</i>	<i>Impactos ambientais positivos da carbonização hidrotérmica</i>	15
2	OBJETIVO GERAL	16
2.1	Objetivos específicos	16
3	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1	Preparação dos nanotubos de titanato (NTTi)	17
3.2	Preparação dos (nano)compósitos	18
3.3	Caracterização dos (nano)compósitos	19
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1	Nanotubos de titanato (NTTi)	21
4.2	(Nano)compósitos envolvendo NTTi e glicose	25
4.3	(Nano)compósitos envolvendo NTTi e quitosana	33
4.4	(Nano)compósitos envolvendo NTTi e celulose	39
5	CONCLUSÃO	46
6	PERPECTIVAS FUTURAS	47
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

1.1 (Nano)compósitos à base de carbono

(Nano)compósitos são materiais que possuem pelo menos duas fases com propriedades físicas e químicas distintas, cujos constituintes unidos podem apresentar propriedades não encontradas nos constituintes isolados ou podem intensificar propriedades já existentes nos precursores isolados. (Nano)compósitos recebem grande atenção na literatura por se apresentarem como uma forma de melhorar o desempenho dos materiais, intensificando as propriedades que eles já possuem e também podendo acrescentar novas propriedades de interesse econômico, podendo dar origem a um material multifuncional (ROSATO, 1982).

A empregabilidade de (nano)compósitos está diretamente relacionada à atividade que apresentam, que deve ser superior ou diferente daquela dos precursores isolados de forma que haja a otimização de processos existentes. Existem diversas vantagens associadas ao uso de materiais multifuncionais carbonáceos, como, por exemplo, a possibilidade de reduzir o custo de produção de H₂ a partir de moléculas de água e também melhorar a eficiência de produtos como baterias recarregáveis de lítio para veículos elétricos (LI *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2017; WEI *et al.*, 2016). Wei *et al.* (2016) descreveram a preparação de (nano)compósitos envolvendo material carbonáceo dopado com nitrogênio e cobalto como alternativas mais baratas para a catálise de reações de redução de oxigênio. Tais reações são importantes em células de combustível e na quebra de moléculas de água que, normalmente, requerem metais nobres como platina e óxido de rutênio.

É possível observar o contexto ambiental do desenvolvimento de (nano)compósitos carbonáceos, uma vez que eles possibilitam um preparo com reduzida liberação de compostos tóxicos, podem ser produzidos a partir de fontes renováveis de carbono, assim como de materiais descartados como resíduos pelas indústrias. Além disso, sua perspectiva de uso está fortemente envolvida no desenvolvimento de tecnologias limpas.

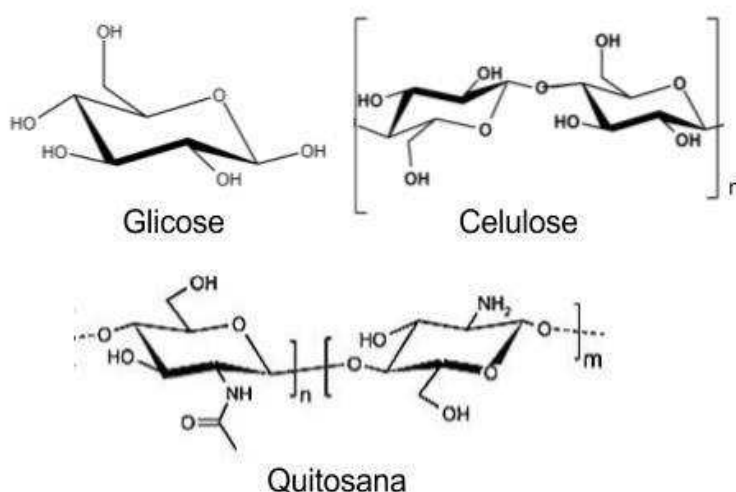
Embora o emprego de (nano)compósitos na Biotecnologia fora da área ambiental ainda seja pouco explorado, é possível observar interesse de alguns grupos de pesquisa nessa contribuição. (Nano)compósitos nanotubos de titanato/nanotubos de carbono, por exemplo, têm sido utilizados para imobilização da enzima peroxidase de rabanete para a construção de biossensores eletroquímicos altamente sensíveis (LIU *et al.*, 2015). Dai *et al.* (2010) também relataram melhoria na sensibilidade de sensores de colina, além de maior estabilidade e tempo

de vida, com o uso de compósito nanotubos de titanato/quitosana acoplados a proteína.

O Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA), onde este Trabalho foi desenvolvido, tem como foco o desenvolvimento de materiais multifuncionais para serem aplicados como novos adsorventes, suporte para biomoléculas, (foto)catalisadores, sensores, aditivos para solo, eletrodos para baterias, entre outros. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Soares Júnior (2017) que produziu um nanocompósito magnetita/carbono e o empregou para adsorção de metais pesados. Além disso, (nano)compósitos envolvendo nutrientes de interesse agrícola/carvão hidrotérmico têm sido produzidos utilizando subprodutos da indústria sucroenergética (vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar, visando suas respectivas aplicações como fertilizantes organominerais) (ALVES *et al.*, 2005; BISNOTI, 2016; MELO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2017). Outros (nano)compósitos também têm sido foco de trabalhos desenvolvidos no LaMFA tais como argila aniônica/carvão hidrotérmico.

O presente Trabalho está focado na preparação e caracterização de (nano)compósitos envolvendo nanotubos de titanato e carvão hidrotérmico. Tais sistemas foram preparados a partir de 03 (três) fontes de carbono diferentes (glicose, celulose e quitosana) (Figura 1), por meio da metodologia de carbonização hidrotérmica, na presença do nanotubo de titanato.

Figura 1 - Estruturas químicas das fontes de carbono utilizadas



Adaptado de <http://wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Hidratos_de_carbono> e SILVA, H. S. R. C.; DOS SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, I., 2006.

O preparo dos nanotubos de titanato é feito por meio de tratamento hidrotérmico, que consiste em uma reação de dissolução e recristalização envolvendo precursores

homogêneos ou heterogêneos na presença de solventes aquosos ou não em sistema fechado sob condições de alta temperatura e pressão (YOSHIMURA e BYRAPPA, 2008). Existem diversos termos derivados utilizados para tratamentos hidrotérmicos envolvendo solventes ou precursores específicos, como o termo carbonização hidrotérmica, que se refere ao tratamento hidrotérmico em precursores carbonáceos. Ambos os termos serão utilizados ao longo deste Trabalho para designar os tratamentos utilizados no preparo dos nanotubos e dos (nano)compósitos.

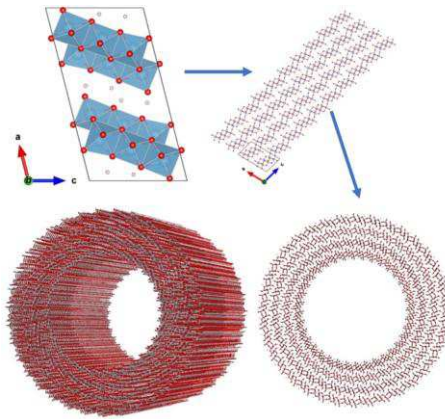
No (nano)compósito proposto neste Trabalho (nanoóxido de titânio/carvão hidrotérmico), o material carbonáceo obtido por meio de carbonização hidrotérmica visa conferir ao produto final maior capacidade de adsorção para espécies químicas catiônicas e neutras através de interações do tipo ligação de hidrogênio, π - π , entre outras. Por outro lado, os nanotubos de titanato poderiam atuar como fotocalisadores (ALVES *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2014), assim como adsorvente de espécies catiônicas e neutras.

Para contextualização e melhor entendimento do Trabalho desenvolvido serão descritas a seguir as características importantes dos nanotubos de titanato e do processo de carbonização hidrotérmica no preparo de carvão hidrotérmico.

1.2 Nanotubos de titanato

Nanotubos de titanato (NTTi) são nanopartículas tubulares de paredes múltiplas (Figura 2) que têm recebido grande atenção devido à sua extensa área superficial, elevado volume de poros e grande capacidade de adsorção e troca catiônica, o que torna estes nanomateriais versáteis com ampla gama de aplicações (VIANA *et al.*, 2009).

Figura 2 - Nanotubos de titanato

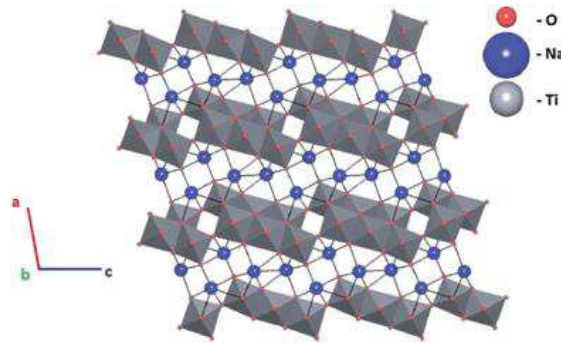


Fonte: Fernández-Werner *et al.*, 2017.

Esses nanomateriais são comumente preparados a partir do tratamento hidrotérmico de óxidos de titânio e soluções concentradas de hidróxido de sódio (NaOH) (FERREIRA *et al.*, 2006; RODRIGUES *et al.*, 2010; VIANA *et al.*, 2009). Esse processo foi descrito inicialmente por Kasuga *et al.* em 1998, sendo utilizado até os dias atuais por oferecer elevado rendimento de fase e morfológico, permitir otimizações do material a partir de mudanças nos parâmetros reacionais e também por utilizar reatores de fácil construção e manipulação. Esse método de preparo é menos agressivo ao meio ambiente do que métodos descritos para o preparo de diversos outros nanomateriais, uma vez que trabalha em temperaturas brandas e pressão autogerada, sem gerar resíduos tóxicos, pois a solução de NaOH de uma preparação pode ser reutilizada em outras.

As paredes dos NTTi são constituídas por unidades de titanato ($\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$) e a região interlamelar, nas nanopartículas como preparadas, é ocupada por íons sódio (Na^+) (responsáveis então pela eletroneutralidade do sistema) devido ao ambiente altamente alcalino durante a síntese dos nanotubos, formando então o composto trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) (FERREIRA *et al.*, 2006). Contudo, moléculas de água também podem ocupar o ambiente interparedes. Desta forma, a fórmula geral dos nanotubos de titanato como preparados seria $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A Figura 3 mostra a disposição das unidades formadoras das paredes e dos íons interlamelares.

Figura 3 - Representação esquemática das unidades de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ responsáveis pela formação dos nanotubos



Fonte: Rudola *et al.*, 2013.

A mobilidade dos íons sódio (Na^+) localizados na superfície e nos espaços interlamelares da estrutura do nanotubo faz com que este seja um trocador iônico. Não obstante, NTTis vêm sendo utilizados para adsorção de metais pesados (LIU *et al.*, 2014; SHENG *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2014). Além disso, estas nanopartículas podem também ser submetidas a reações de troca dos íons sódio (Na^+) interlamelares por outros cátions que conferem propriedades distintas aos nanotubos (MARQUES *et al.*, 2015 e 2017). Devido à sua estrutura multilamelar flexível, NTTis são também utilizados para adsorver moléculas maiores como proteínas (ZHOU *et al.*, 2014).

Nanotubos de titanato, assim como diversos outros óxidos de titânio, são de grande interesse em pesquisas que visam o desenvolvimento de soluções para as áreas de energia e meio ambiente. Neste sentido, nanotubos de titanato vêm sendo utilizados como biossensores (DAI *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2012), anodos em baterias de lítio (LIAO *et al.*, 2013), agentes de remoção de poluentes presentes em amostras de água, como metais pesados e corantes orgânicos por meio de fotocatalise (ALVES *et al.*, 2005, LEE *et al.*, 2014; RYU *et al.*, 2016), além de serem utilizados para outros fins, como suporte para imobilização de biomoléculas (AI *et al.*, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2010) e nanocarreadores para uso em biomedicina (PAPA *et al.*, 2015).

O óxido de titânio (TiO_2), precursor dos nanotubos de titanato, é tido como um excelente fotocatalisador para a decomposição de (nano)compósitos orgânicos no tratamento de águas residuais, podendo levar à completa mineralização de grande parte dos compostos orgânicos presentes (ZAHRAA *et al.*, 2006), e de poluição do ar devido à sua ampla funcionalidade, estabilidade química e térmica, baixo consumo de energia e ausência de

toxicidade (LISENBIGLER *et al.*, 1995; RUGUPATHY *et al.*, 2015). Entretanto, Ferreira *et al.* (2005) mostraram que os nanotubos titanato podem ser mais eficientes fotocataliticamente do que seu precursor frente a decomposição de corantes têxteis. Há também registros na literatura de que fotocatalisadores baseados em TiO₂ são capazes de eliminar microorganismos como bactérias, fungos e protozoários de águas residuais por meio de processos oxidativos avançados (GARCÍA-FERNANDÉZ *et al.*, 2015).

1.3 Carbonização hidrotérmica (HTC)

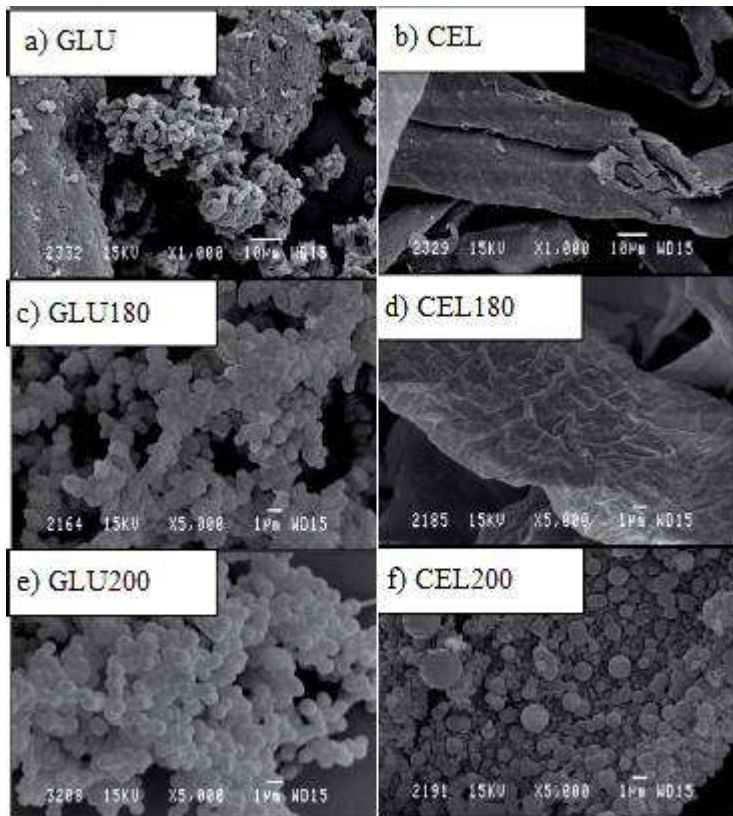
Carbonização hidrotérmica (HTC) é um processo de conversão termoquímica que se utiliza de água em estado subcrítico para converter biomassa em materiais carbonáceos (JAIN *et al.*, 2016). Durante o processo de carbonização, o material precursor está submerso em água, o que gera pressão de vapor e promove o aumento da pressão dentro do reator com o aumento da temperatura e a evolução da reação. A carbonização hidrotérmica ocorre tendo por base 5 (cinco) reações distintas: hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização e aromatização (FUNKE *et al.*, 2010; HOEKMAN *et al.*, 2011). Esse processo resulta em carvão hidrotérmico contendo 75-80 % do carbono inicial da reação, enquanto 15-20 % se encontram dissolvidos no meio reacional e 5 % é convertido em gases, principalmente dióxido de carbono (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A partir de matéria-prima heterogênea como resíduos da agricultura, é possível gerar materiais carbonáceos com alta concentração de grupos funcionais oxigenados em sua superfície e, conseqüentemente, bastante versáteis do ponto de vista químico. Adicionalmente, nas temperaturas empregadas na HTC, patógenos podem ser destruídos, assim como outros compostos potencialmente contaminantes, como toxinas bacterianas, hormônios e medicamentos (LIBRA *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2014). A carbonização hidrotérmica é também apropriada para fontes precursoras com percentual de umidade acima de 65 %, uma vez que dispensa processos preliminares de secagem do material, que normalmente consomem bastante energia (ÁLVAREZ-MURILLO *et al.*, 2016; KRUSE *et al.*, 2016).

Os produtos formados a partir da carbonização hidrotérmica normalmente apresentam a forma de agregados de microesferas ou redes de pequenas esferas interconectadas, como observado por Antolini *et al.* (2017) e Guiotoku *et al.* (2012). A Figura 4 mostra aspectos morfológicos de carvões hidrotérmicos produzidos a partir de glicose e celulose. Para a glicose, é possível observar a formação de microesferas a partir do tratamento hidrotérmico a 180 °C, porém o mesmo não é possível para a celulose, pois a temperatura

necessária para decompor a estrutura da celulose é superior a 200 °C (JAIN *et al.*, 2016).

Figura 4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de glicose e celulose antes e depois do tratamento hidrotérmico: a) e b) precursores, c) e d) tratamento a 180 °C, e) e f) tratamento a 200 °C

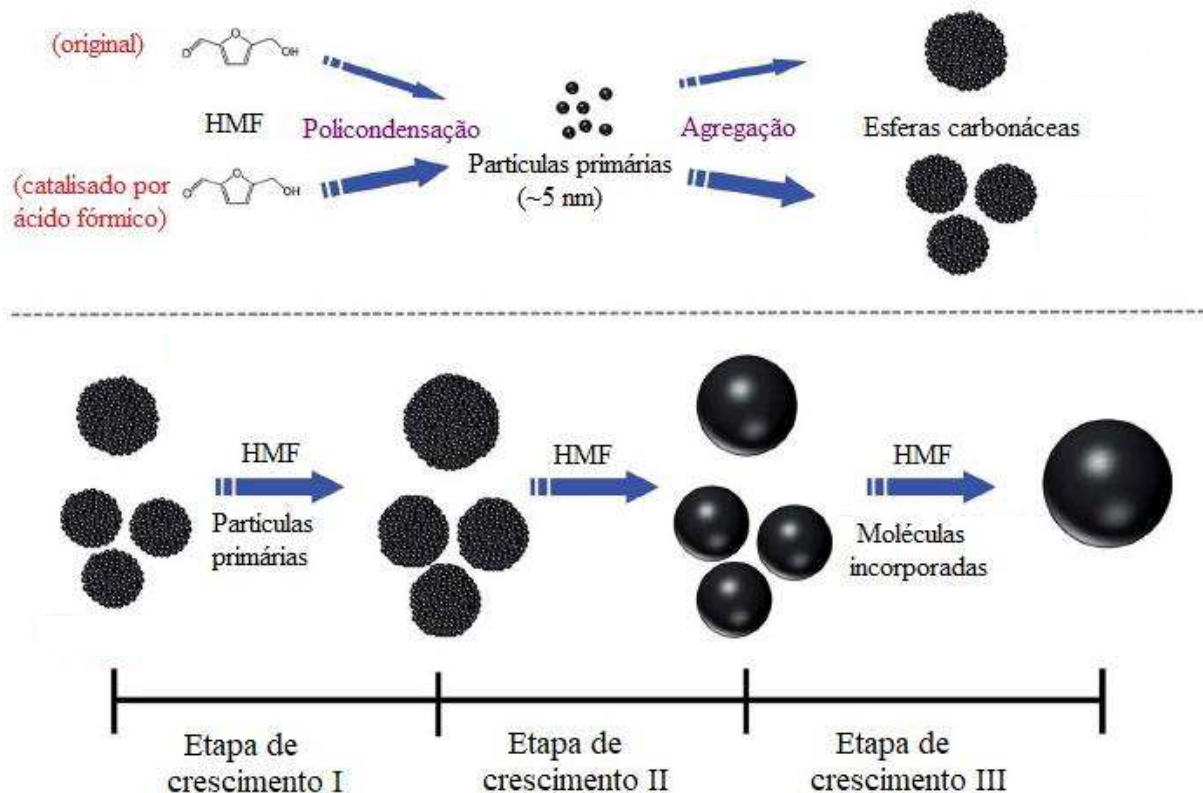


Fonte: Adaptado de Romero-Anaya *et al.*, 2014.

A temperatura é o principal fator que determina a estrutura do carvão hidrotérmico, no qual maiores temperaturas produzem materiais carbonáceos com maior grau de carbonização e conseqüentemente menos compostos voláteis e termossensíveis (BASSO *et al.*, 2016).

Qi *et al.* (2016) desenvolveu um mecanismo de formação para as esferas de carbono originadas da carbonização hidrotérmica de sacarose (Figura 5).

Figura 5 – Mecanismo de formação de esferas de carbono produzidas por carbonização hidrotérmica de sacarose



Fonte: Adaptado de Qi *et al.*, 2016.

Este mecanismo sugere que inicialmente a sacarose é hidrolisada em frutose e glicose, reação catalisada pelos íons hidrônio gerados pela autoionização da água que ocorre com o aumento da temperatura (não incluído na figura). Os carboidratos gerados são convertidos a 5-Hidroxi metilfurfural (HMF) e este sofre policondensação, dando origem a estruturas furânicas tridimensionais no decorrer da reação. A reidratação do HMF leva à formação dos ácidos fórmico e levulínico que reduzem o pH do meio reacional e facilitam a quebra dos materiais carbonáceos precursores. Com o aumento do volume das estruturas furânicas, há uma tendência à diminuição de grupos funcionais hidrofílicos (hidroxilas e aldeídos) devido à constante desidratação de monômeros de HMF, o que gera partículas hidrofóbicas chamadas de partículas primárias. Com a agregação das partículas primárias, é possível observar a formação de um núcleo hidrofóbico e concentração de grupos funcionais na superfície da esfera carbonácea.

1.3.1 Impactos ambientais positivos da carbonização hidrotérmica

Apesar dos esforços empregados para o reaproveitamento de resíduos de diversas indústrias, atribuir atividade a resíduos celulósicos, por exemplo, ainda é uma tarefa cara e que demanda muita energia, uma vez que se trata de um conjunto de substâncias com composições distintas. Além da proposta de utilização de resíduos celulósicos, é interessante levar em consideração o grande mercado de produção de camarões no estado do Ceará e na região Nordeste como um todo, que gera toneladas de resíduos ricos em quitina (KIRCHNER *et al.*, 2016), que pode ser transformada em quitosana, fonte de carbono utilizada para a aplicação proposta. Neste Trabalho, buscou-se investigar o uso de (bio)moléculas que poderiam simular diversos resíduos na preparação de (nano)compósitos, tais como glicose (precursor solúvel em água), celulose (precursor insolúvel em água) e quitosana (precursor solúvel em meio ácido).

O uso da carbonização hidrotérmica no tratamento de resíduos como, por exemplo, de resíduos municipais, da agroindústria, entre outros é extremamente vantajoso em comparação aos tratamentos físicos e bioquímicos como trituração, incineração e tratamento enzimático, uma vez que estes últimos exigem maior tempo e infraestrutura e, conseqüentemente, têm maior custo. A carbonização hidrotérmica apresenta-se como uma abordagem para solução parcial do descarte de resíduos sólidos e promove também a redução dos custos de produção de materiais funcionais (JAIN *et al.*, 2016).

2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver (nano)compósitos multifuncionais contendo carvão hidrotérmico e nanopartículas de óxido de titânio a partir de precursores renováveis;

2.1 Objetivos específicos

- Preparar os (nano)compósitos por meio do processo de carbonização hidrotérmica de glicose, celulose e quitosana;
- Avaliar integração do carvão hidrotérmico às nanopartículas de óxido de titânio após carbonização hidrotérmica;
- Caracterizar os (nano)compósitos formados quanto a sua estrutura e composição.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos experimentos foi utilizado glicose (Vetec, p.a.), celulose (Sigma-Aldrich), quitosana (Sigma-Aldrich, peso molecular médio, 15 - 25 % de acetilação), óxido de titânio (IV) (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99,0$ %) e hidróxido de sódio (Synth, pureza $\geq 97,0$ %). Todas as reações foram realizadas utilizando água destilada.

3.1 Preparação dos nanotubos de titanato (NTTi)

Os NTTi foram preparados segundo o procedimento descrito por Ferreira *et al.* (2006) com algumas modificações. Primeiramente, foram adicionados 1,5 g de óxido de titânio em 35,0 mL de solução de NaOH 10,0 mol/L. A suspensão formada foi submetida a agitação magnética por 30 min e em seguida foi levada a um copo de Teflon[®] de 60,0 mL e este foi colocado em um reator de aço inoxidável (autoclave). O sistema foi levado ao forno do tipo Mufla por 24 h a 160 ± 5 °C (com taxa de aquecimento de 10 °C/min).

O sólido branco resultante foi separado por centrifugação (3000 RPM; Centrífuga Excelsa[®] II, modelo 206 BL da Fanem) e lavado várias vezes com água destilada até que pH do sobrenadante atingisse aproximadamente 12. Após as lavagens o material sólido foi seco em estufa a temperatura de 50 °C até massa constante, macerado em almofariz de ágata e tamisado em peneira de malha de 0,150 mm (150 μ m).

Para avaliar alterações estruturais dos nanotubos nas condições de preparação dos (nano)compósitos, os NTTi foram também submetidos a diferentes tratamentos hidrotérmicos conforme segue:

i) 500 mg de NTTi foram dispersos em 35,0 mL de água destilada e a suspensão resultante foi submetida ao tratamento hidrotérmico a 180 °C em forno do tipo Mufla por 24 h;

ii) 500 mg de NTTi foram dispersos em 60,0 mL de água destilada e a suspensão levada a um reator com agitação (modelo 4560 Mini Bench Top Reactor, da Parr) para o tratamento hidrotérmico a 230 °C por 24h.

Em ambos os casos as amostras foram isoladas e secas como supramencionado no processo de preparação.

3.2 Preparação dos (nano)compósitos

Os NTTi preparados como descrito na seção anterior foram utilizados para preparar (nano)compósitos com diferentes fontes de carbono em diferentes razões mássicas NTTi:carbono. Foram utilizados glicose, celulose e quitosana em proporções de 75:25, 50:50 e 25:75 (m:m), mantendo fixa a massa de NTTi em 500 mg e variando a massa de carbono (para cálculo da massa de carbono presente em cada precursor utilizou-se as respectivas massas molares). Por exemplo, sabe-se que 2,5 g de glicose possuem 1,0 g de carbono, assim, para preparação dos (nano)compósitos nanotubos de titanato/carvão hidrotérmico (amostras nomeadas como NTTi/Cg) foram utilizadas as massas de 3,75 g (NTTi/Cg 25-75), 1,25 g (NTTi/Cg 50-50) e 417,50 mg (NTTi/Cg 75-25) de glicose para obter as proporções citadas em função da massa de carbono. Para todas as combinações NTTi-glicose foram utilizados 35,0 mL de água destilada e as suspensões foram submetidas a tratamento hidrotérmico em reator de aço inoxidável revestido por Teflon[®] em forno do tipo Mufla a 180 ± 5 °C por 24 h.

Para os (nano)compósitos obtidos a partir da quitosana como precursor, considerando o percentual de 75% de acetilação, 2,2 g desta substância contém 1,0 g de carbono, foram utilizadas 3,31 g, 1,10 g e 368 mg para os (nano)compósitos 25:75, 50:50 e 75:25, respectivamente. Estas amostras foram nomeadas como segue: NTTi/Cq 25-75, NTTi/Cq 50-50 e NTTi/Cq 75-25. A síntese dos (nano)compósitos ocorreu de forma similar à descrita para a glicose apenas com a diferença de que foram utilizados 35,0 mL de ácido acético a 2% (v/v) em substituição à água destilada, viabilizando, desta forma, a solubilização da quitosana.

Por fim, 2,25 g de celulose equivalem a 1,0 g de carbono, assim, foram utilizadas as massas de 3,380 g, 1,126 g e 376 mg para a obtenção dos (nano)compósitos 25:75, 50:50 e 75:25, respectivamente. Tais amostras foram nomeadas como: NTTi/Cc 25-75, NTTi/Cc 50-50 e NTTi/Cc 75-25. O preparo desses (nano)compósitos foi realizado utilizando 60,0 mL de água destilada e o tratamento hidrotérmico ocorreu em reator Parr (modelo 4560 Mini Bench Top Reactor) a 230 ± 1 °C durante 24 h com agitação de 50 RPM. Foi utilizada uma temperatura superior para o preparo deste compósito devido à maior temperatura necessária para carbonizar a celulose (JAIN *et al.*, 2016).

Após o preparo dos (nano)compósitos, o sólido resultante foi separado por centrifugação (3000 RPM) e lavado várias vezes com água destilada até pH do sobrenadante próximo a 5. Após as lavagens o material sólido foi seco em estufa a temperatura de 50 °C até

massa constante, macerado em almofariz de ágata e tamisado em peneira de malha de 0,150 mm (150 μm), de maneira similar à empregada para os nanotubos.

Para possibilitar uma melhor avaliação dos (nano)compósitos obtidos, também foram realizadas carbonizações hidrotérmicas de cada material precursor isoladamente nas mesmas condições de seus respectivos (nano)compósitos, utilizando a massa fixa de 1,0 g.

3.3 Caracterização dos (nano)compósitos

O cálculo das massas recuperadas dos materiais obtidos foi realizado seguindo a seguinte Equação:

$$\text{Massa recuperada} = \text{massa final} \times 100 / \text{massa inicial}, \quad (1)$$

sendo a massa inicial correspondente ao total em gramas de todos os compostos utilizados em cada HTC; e massa final correspondente ao total em gramas dos (nano)compósitos obtidos após HTC, lavagem e secagem do produto final.

Os nanotubos e (nano)compósitos preparados foram analisados por meio de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), adsorção-dessorção de nitrogênio e análise termogravimétrica (TGA).

Para obtenção dos difratogramas de raios X as amostras previamente maceradas foram dispostas em porta amostra de vidro e submetidas a análise em Difratômetro Bruker, modelo Advance 8, sob radiação $K\alpha_1$ de Cu ($\lambda = 0,15419$ nm). Os difratogramas foram coletados na região angular de 5 a 65° (2 θ), com passo de 0,02 °/s e tempo de aquisição de 1 s por passo.

Para a obtenção dos espectros FT-IR, as amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr) (grau espectroscópico) e transformadas em pastilhas sob 5 t de pressão (Prensa 15 ton. da Potente Brasil). As amostras assim preparadas foram analisadas no espectrômetro da Bruker, modelo Vertex 70v, sob vácuo, e resolução espectral de 2 cm^{-1} na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para a determinação das propriedades texturais, foram realizadas medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio no equipamento Belsorp II mini, da BEL JAPAN, Inc. As amostras foram previamente submetidas a atmosfera de N_2 por 2 h a 90 °C, em seguida as áreas superficiais foram obtidas utilizando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET) e o

volume e o diâmetro dos poros foram obtidos utilizando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

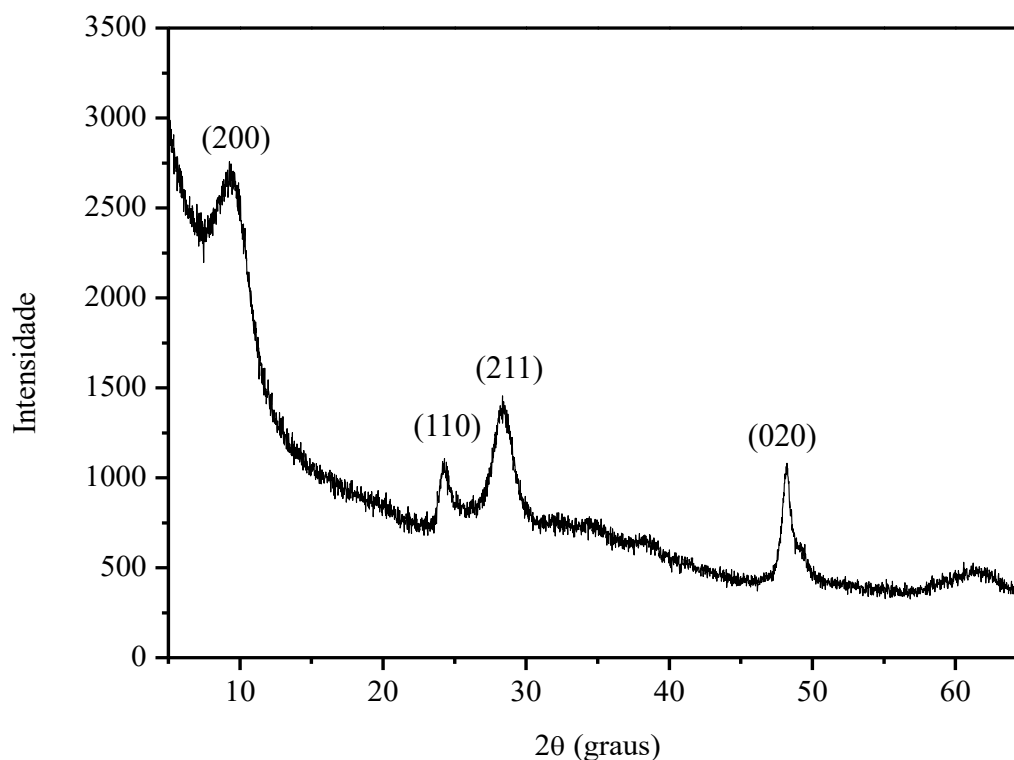
Por último, as análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento STA 499F3 (da Netzsch). Para as medidas, aproximadamente 10 mg de cada amostra foi acondicionada em cadinho de alumina (Al_2O_3) e analisada no intervalo de temperatura de 27 a 950 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético (20 mL/min).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Nanotubos de titanato (NTTi)

Para a avaliação estrutural dos NTTi foi realizada medida de difração de raios X (Figura 6). No difratograma é possível observar picos largos e de baixa intensidade, possivelmente, devido ao tamanho nanométrico das partículas presentes na amostra. A medida de DRX mostrou que os NTTis preparados neste Trabalho apresentam perfil de difração semelhante ao obtido por Ferreira *et al.* (2006) e Viana *et al.* (2011) indicando a obtenção de nanotubos de titanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), de forma que a atribuição de picos no difratograma foi feita com base nesses trabalhos. Além disso, a característica multilamelar (nanotubos multiparedes) pode ser inferida pelo pico presente em aproximadamente 9° (2θ), que corresponde ao espaço interlamelar dos nanotubos (VIANA *et al.*, 2009). Aplicando a Lei de Bragg (Equação 2) a este pico, foi possível calcular a distância interlamelar do NTTi.

Figura 6 - Difratograma de raios X dos nanotubos de titanato (NTTi)



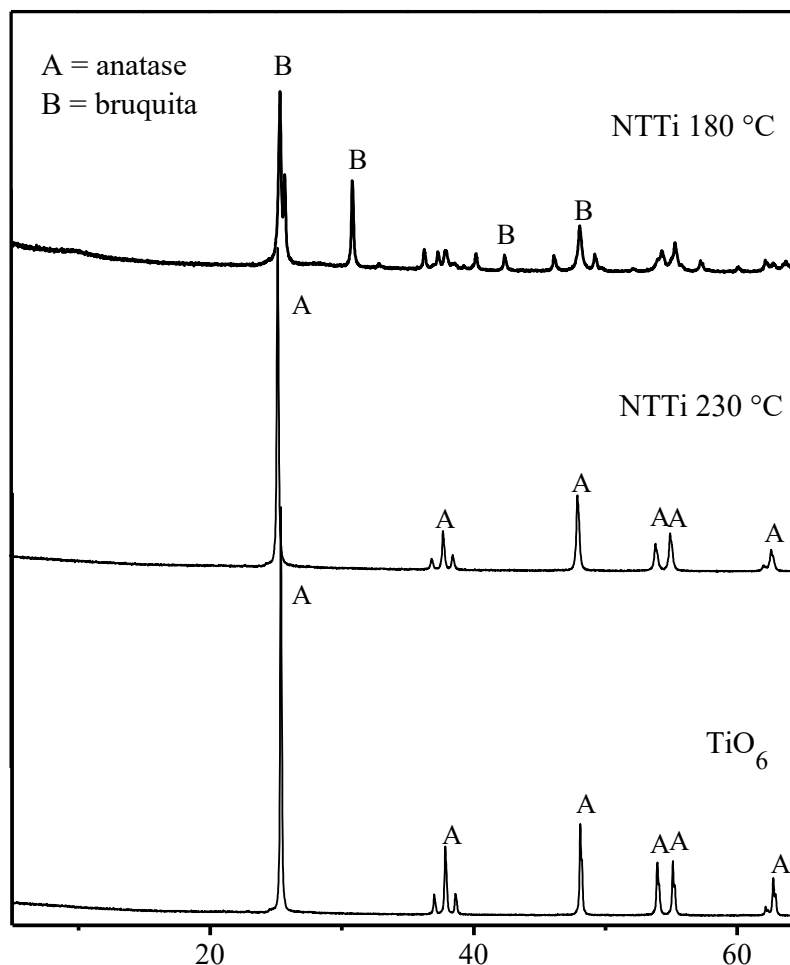
Fonte: Elaborada pela autora.

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

Na equação 2, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde à distância entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado. O comprimento de onda da radiação $K_{\alpha 1}$ de Cu utilizada na obtenção do difratograma corresponde a 0,15419 nm e o ângulo de incidência corresponde a 4,6343°, de forma que foi possível calcular a distância entre planos atômicos como sendo 1,04 nm, valor próximo aos 0,95 nm encontrados por Ferreira *et al.* (2006).

Também foram realizadas medidas de DRX para os nanotubos tratados hidrotermicamente a 180 e 230 °C para avaliar possíveis mudanças estruturais decorrentes da temperatura (Figura 7). Os difratogramas indicaram que o tratamento hidrotérmico a temperaturas maiores que aquela do preparo dos nanotubos causa sua transformação em TiO₂. O tratamento hidrotérmico a 180 °C ocasionou a transformação dos nanotubos na fase TiO₂ bruquita (PDF 00-029-1360), enquanto o tratamento a 230 °C ocasionou a completa decomposição do NTTi em TiO₂ anatase (ICSD 24766).

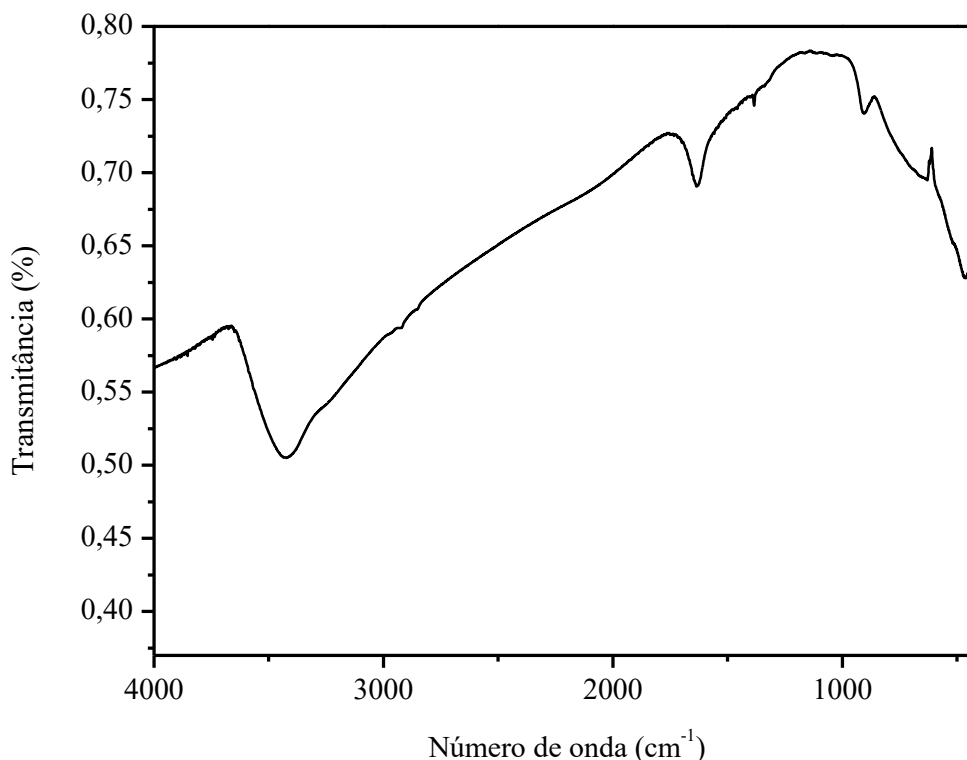
Figura 7 – Difratoformas de raios X dos nanotubos de titanato tratados a 180 e 230 °C e do óxido de titânio (anatase) utilizado para preparação dos nanotubos



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 8 mostra o espectro FT-IR do NTTi. A banda larga localizada em 3290 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos O-H, que é um indicativo da presença de grupos hidroxilas na superfície do nanotubo e de moléculas de água adsorvidas na superfície e inseridas no espaço interlamelar. A presença de moléculas de água é confirmada pela banda em 1630 cm^{-1} , correspondente a deformações H-O-H (FERREIRA *et al.*, 2006). A banda em 898 cm^{-1} corresponde aos estiramentos das ligações Ti-O, enquanto a banda em 480 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações Ti-O-Ti dos octaedros TiO_6 que compõem as paredes dos nanotubos (VIANA *et al.*, 2011).

Figura 8 - Espectro de FT-IR dos nanotubos de titanato (NTTi)



Fonte: Elaborada pela autora.

A análise de adsorção-dessorção de N_2 mostrou que o nanotubos como sintetizados possuem área superficial de $170,49 \text{ m}^2/\text{g}$, valor abaixo dos $\sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ relatados por Kiatkittipong *et al.* (2011) e Kukovecz *et al.* (2016). Tal diferença pode ser atribuída ao tempo de reação, à temperatura utilizada e à relação massa TiO_2 :volume de NaOH inicial. O volume e diâmetro de poros encontrado foi $0,555 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $3,24 \text{ nm}$, respectivamente.

A análise termogravimétrica do nanotubo (Figura 9) mostrou acentuada perda de massa até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ seguida por uma estabilização até $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa perda de massa, correspondente a aproximadamente 10% da massa inicial, está associada à perda de moléculas de água presentes na estrutura do nanotubos (Reação 1). Após a perda das moléculas de água, praticamente não há mais perda de massa, assim, este resultado indica que o nanotubo como preparado tem composição $Na_2Ti_3O_7 \cdot nH_2O$, corroborando com os resultados de difração de raios X.

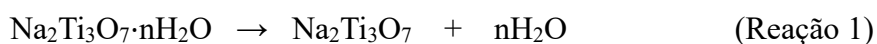
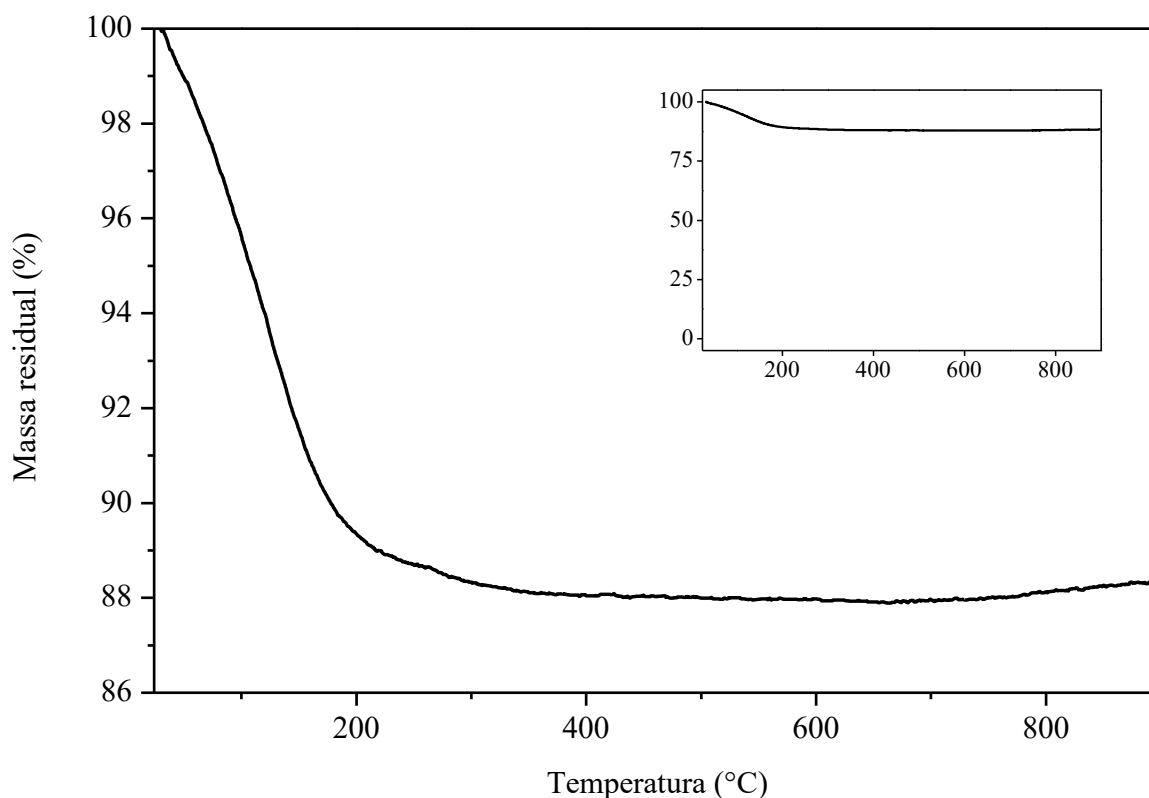


Figura 9 – Curva TGA obtida para o nanotubo de titanato (NTTi)



Fonte: Elaborada pela autora.

O destaque na Figura 9 representa a curva TGA obtida para o NTTi na mesma escala que as demais curvas TGA que serão discutidas nas seções seguintes.

Os resultados de caracterização da amostra preparada indicaram que houve sucesso no preparo dos nanotubos e que os mesmos apresentam semelhanças estruturais com aqueles reportados na literatura. Os nanotubos submetidos ao tratamento hidrotérmico a 180 e 230 °C apresentaram semelhanças estruturais ao TiO₂ bruquita e anatase, dependendo da temperatura de tratamento.

4.2 (Nano)compósitos envolvendo NTTi e glicose

As porcentagens de massas recuperadas e pH final de todas as reações dos (nano)compósitos preparados estão detalhados na Tabela 1. O mecanismo da carbonização hidrotérmica ainda não está totalmente elucidado, uma vez que as reações químicas que ocorrem durante o processo são tratadas apenas qualitativamente e não quantitativamente (KRUSE *et al.*, 2016). Desta forma não é possível calcular o rendimento teórico da reação.

Assim, nesta seção e no restante deste Trabalho, será utilizado o termo massa recuperada para designar da relação entre massa inicial (massa de reagentes) e massa final (massa de produto).

Tabela 1 – Medidas do pH final e porcentagem de massa recuperada para os (nano)compósitos NTTi/Cg

Compósito	pH final	Massa recuperada (%)
NTTi/Cg 25-75	3,11	39,0
NTTi/Cg 50-50	3,97	37,0
NTTi/Cg 75-25	4,80	40,0

Fonte: Elaborada pela autora.

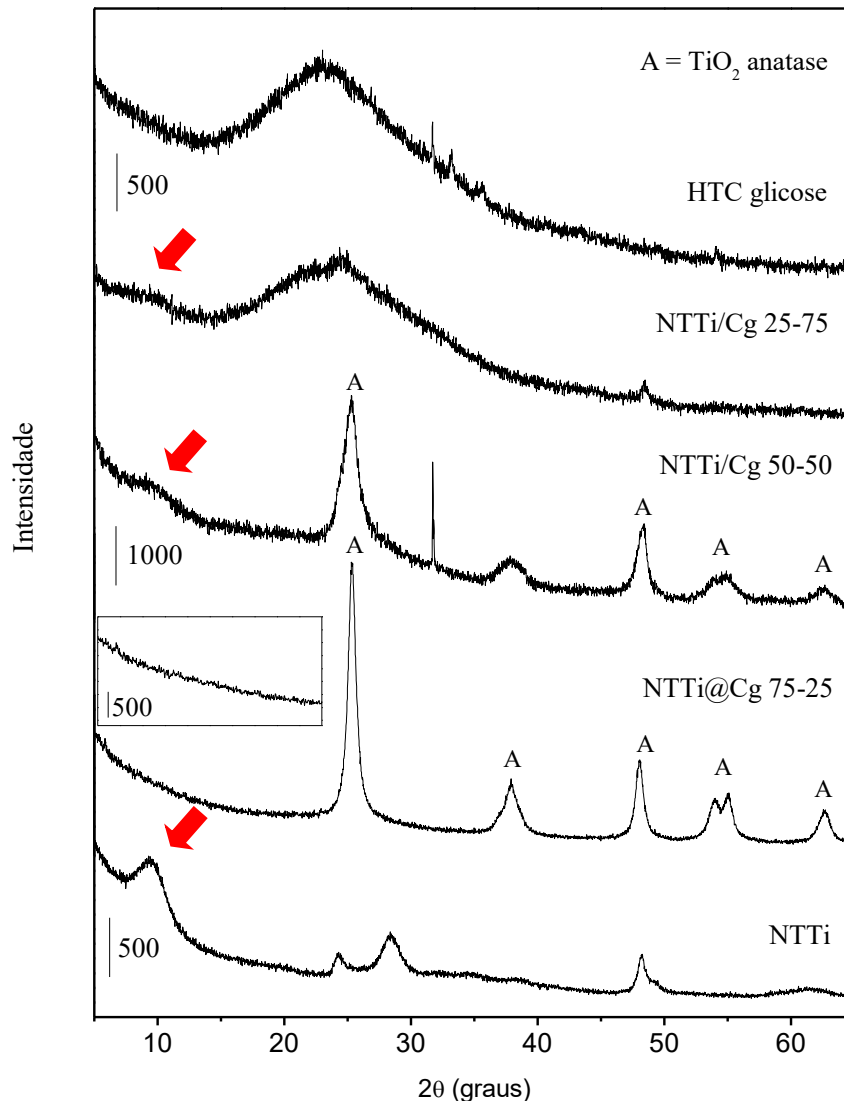
A conversão em massa para os (nano)compósitos nanotubos de titanato/carvão hidrotérmico a partir de glicose foi de 37,0, 39,0 e 40,0 % para as amostras, NTTi/Cg 50-50, NTTi/Cg 25-75 e NTTi/Cg 75-25, respectivamente. Estes resultados indicam que a conversão em massa para todas as amostras foi praticamente igual. Sabe-se que a conversão em massa do carbono e o estado do carvão hidrotérmico depende das condições reacionais (JAIN *et al.*, 2016), de forma que possivelmente o percentual de conversão de massa poderá ser aumentado por meio da otimização do processo.

O pH inicial (antes das reações de carbonização hidrotérmica) das soluções de NTTi e glicose ficou entre 10,71 e 11,44, assim é possível perceber uma significativa redução no pH após o tratamento hidrotérmico. Os pHs finais dos meios reacionais foram de 3,11, 3,97, e 4,80 para as amostras NTTi/Cg 75-25, NTTi/Cg 50-50, NTTi/Cg 25-75 (Tabela 1), respectivamente. Estes resultados indicaram que quanto maior a massa de glicose menor o pH final do meio reacional. Este comportamento pode ser explicado pela formação de ácidos orgânicos (ácido acético e fórmico) durante a conversão hidrotérmica da glicose, assim quanto maior a massa inicial de glicose, maior a concentração dos ácidos orgânicos e, conseqüentemente, menor o pH (JAIN *et al.*, 2016). Não foi possível observar uma correlação aparente entre o pH final e a massa recuperada ao final do tratamento hidrotérmico. Porém, é importante salientar que o pH influencia na estabilidade química do nanotubo (RODRIGUES *et al.*, 2010), como será discutido a seguir.

A análise de difração de raios X dos (nano)compósitos produzidos (Figura 10) mostra alteração do padrão de difração com surgimento de novos picos mais estreitos e

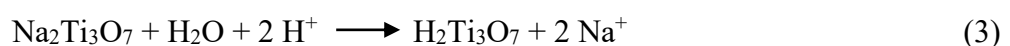
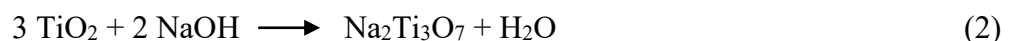
intensos se comparados aos difratogramas do carvão hidrotérmico e NTTi isolados. Ainda, pode-se constatar drástica redução da intensidade dos picos relacionados aos nanotubos de titanato. Tais observações sugerem uma transformação de fase dos nanotubos durante as reações de preparação dos (nano)compósitos. Nos difratogramas dos (nano)compósitos os picos centrados em 25,0, 37,8, 48,0° (2 θ) e os dois picos localizados próximo a 55° (2 θ) indicam a presença da fase TiO₂ anatase (ICSD 24276). Esses picos se tornam mais evidentes à medida que a porcentagem de NTTi no compósito aumenta. O pico largo de baixa intensidade localizado em aproximadamente 9° (2 θ), para os difratogramas das amostras NTTi/Cg 50-50, NTTi/Cg 25-75 (indicado por setas vermelhas na Figura 10), é característico dos nanotubos de titanato, indicando que a mudança de fase dos NTTi não foi completa para estas amostras. Por outro lado, na amostra NTTi/Cg 75-25 a transformação provavelmente foi completa conforme indicado pelo destaque no difratograma na região de 5 a 15 ° (2 θ) (Figura 10), o qual não apresenta picos correspondentes àqueles dos nanotubos de titanato.

Figura 10 - Difratogramas de raios X dos (nano)compósitos NTTi/Cg, do carvão hidrotérmico proveniente de glicose e dos NTTi



Fonte: Elaborada pela autora.

Assim, provavelmente, a temperatura e o pH são os principais fatores responsáveis pela decomposição do NTTi em TiO_2 . Dessa forma, acredita-se que o meio ácido gerado pela carbonização hidrotérmica esteja potencializando a troca dos íons Na^+ no nanotubo por H^+ (prótons), o que intensifica a dissolução do material, liberando Ti para o meio conforme observado por Rodrigues *et al.* (2010). Assim, o possível comportamento do nanotubo de titanato durante o processo de carbonização foi descrito nas seguintes reações:

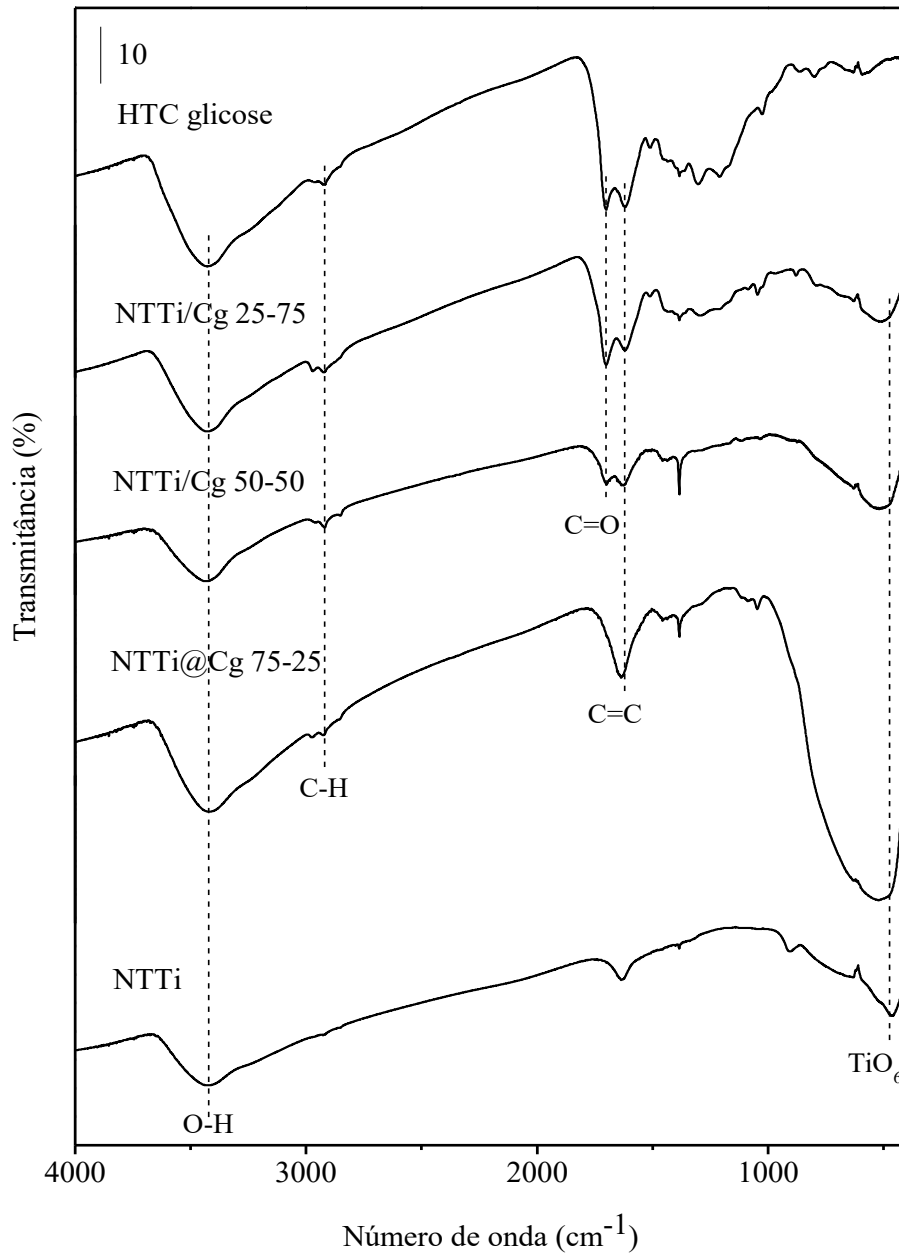


A Reação (2) descreve a formação dos nanotubo de titanato. A reação (3) descreve a troca dos íons sódio por prótons que ocorre em função do meio reacional ácido. A Reação (3) descreve a transformação dos nanotubos em TiO_2 .

Ainda, nos difratogramas das amostras NTTi/Cg 25-75 e HTC glicose (Figura 10) podem ser observados picos largos e de baixa intensidade entre $21\text{-}22^\circ$ (2θ). Tais picos são característicos do carvão hidrotérmico, e indicam um material carbonáceo de baixo ordenamento estrutural similar ao carbono amorfo (MELO *et al.*, 2017).

Os espectros FT-IR dos (nano)compósitos preparados são mostrados na Figura 11. A banda larga presente em todos os espectros em aproximadamente 3430 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos O-H de grupos hidroxilas superficiais dos nanotubos de titanato ou do óxido de titânio anatase e de água adsorvida nas amostras. Adicionalmente, tal banda também pode conter informações de vibração de hidroxilas presentes no carvão hidrotérmico. Esta última atribuição é corroborada pela presença das bandas em 2919 , 1697 e 1638 cm^{-1} referentes às vibrações C-H, C=O e C=C, respectivamente, características de carvão hidrotérmico presentes, principalmente, nas amostras HTC glicose, NTTi/Cg 25-75 e NTTi/50-50 (Figura 11). Adicionalmente, também pode ser observado nos espectros FT-IR dos (nano)compósitos uma banda larga em aproximadamente 480 cm^{-1} típica de octaedros TiO_6 . Tal vibração poderia estar associada aos octaedros das paredes dos nanotubos de titanato, assim como aos octaedros presentes na fase TiO_2 anatase (RUGUPATHY *et al.*, 2015). Contudo, a análise do perfil de linha desta banda nos espectros, é diferente daqueles observados nos espectros obtidos para os (nano)compósitos, evidenciando então a maior contribuição da fase TiO_2 anatase para os compósitos. Esta observação corrobora as informações adquiridas pelos difratogramas de raios X.

Figura 11 - Espectros de FT-IR dos (nano)compósitos preparados com glicose e nanotubos de titanato, do carvão hidrotérmico e do NTTi



Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação às propriedades texturais dos (nano)compósitos foi possível observar a tendência de diminuição da área superficial e do volume de poro com o aumento da porcentagem de glicose. Tal fato pode estar associado a duas possibilidades: i) transformação dos nanotubos em TiO₂, o que levaria a eliminação dos poros relacionados ao diâmetro internos dos nanotubos e, possivelmente, mudança de morfologia; ii) o aumento do material

carbonáceo advindo do aumento do teor de glicose na reação. O carvão hidrotérmico possui baixa área superficial intrínseca (menor 50 m²/g) e baixo volume de poro (JAIN *et al.*, 2016).

Tabela 2 - Área superficial e volume de poro do carvão hidrotérmico de glicose, dos (nano)compósitos NTTi/Cg e do NTTi

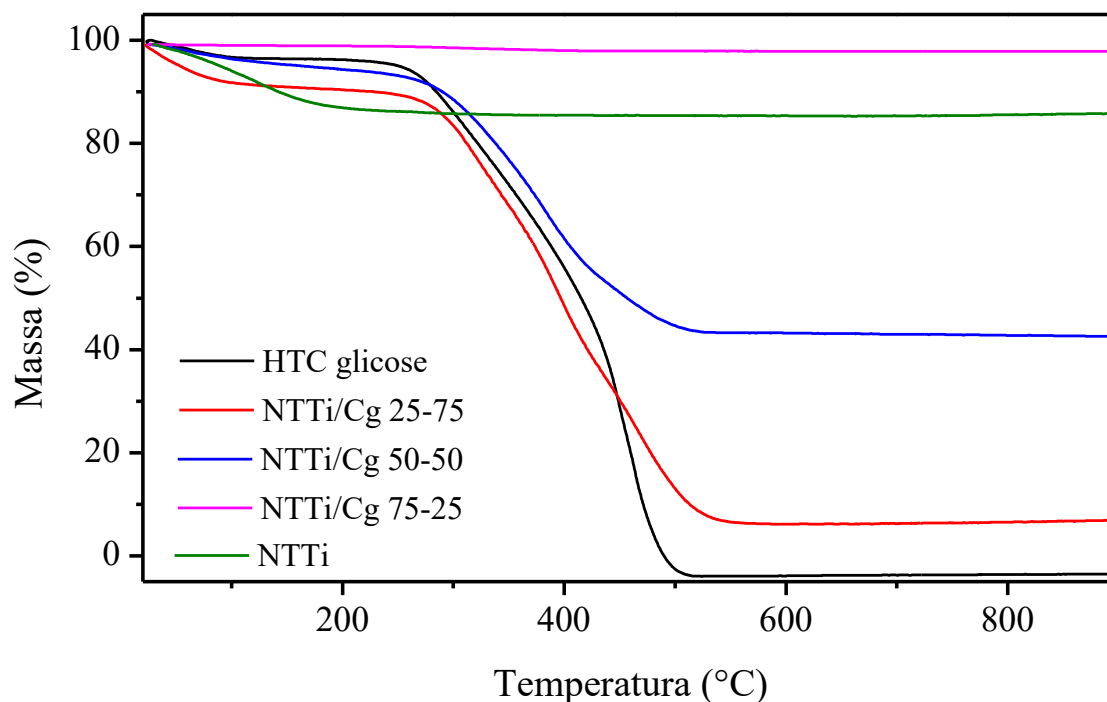
(Nano)compósito	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)
HTC glicose	25,094	0,049
NTTi/Cg 25-75	17,369	0,047
NTTi/Cg 50-50	54,924	0,144
NTTi/Cg 75-25	125,790	0,315
NTTi	170,490	0,555

Fonte: Elaborada pela autora.

A quantidade e a natureza do carbono incorporado aos (nano)compósitos estão intimamente relacionadas às suas propriedades. Tendo como exemplo a atividade fotocatalítica, modificações de NTTi ou TiO₂ com diferentes tipos de carbono (nanotubos de carbono de parede única e múltipla, grafeno, carvão hidrotérmico) mostraram-se estratégias eficientes para melhorar sua atividade, pois podem diminuir o gap de energia necessário para a fotocatalise (TENG *et al.*, 2014). Entretanto, após certo patamar, a quantidade crescente de carbono incorporado ao compósito pode ter efeito contrário, inibindo essa atividade (ANSÓN-CASAOS *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2015). Assim, é imprescindível a determinação das quantidades relativas de cada material nos (nano)compósitos.

A determinação da quantidade de carbono incorporado aos (nano)compósitos NTTi/C foi realizada de forma indireta por meio de análise termogravimétrica (TGA), uma vez que o carvão hidrotérmico na presença de O₂ se decompõe em CO₂ e H₂O em temperaturas acima de 300 °C, enquanto o TiO₂ não sofre alterações composicionais mesmo que tratado acima de 900 °C. A Figura 12 mostra as curvas TGA para os (nano)compósitos NTTi/Cg.

Figura 12 - Curvas TGA para o carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização da glicose, nanotubos de titanato e (nano)compósitos NTTi/Cg



Fonte: Elaborada pela autora.

As perdas de massa observadas entre 20 e 200 °C podem ser atribuídas à perda de moléculas de água que estavam adsorvidas no material. Por outro lado, as perdas de massa observadas entre 200 e 550 °C são atribuídas à decomposição do carbono. Em temperaturas acima de 800 °C todo o carbono foi decomposto, restando, possivelmente, apenas TiO₂. A Tabela 3 mostra as perdas de massa em cada intervalo de temperatura mencionado acima.

Tabela 3 – Perdas de massa, em diferentes intervalos de temperatura, calculadas a partir das curvas TGA dos (nano)compósitos NTTi/Cg, do NTTi e do carvão hidrotérmico obtido a partir de glicose

(Nano)compósitos	Perda de massa até	Perda entre 200 e	Resíduo medido a
	200 °C (%)	550 °C (%)	800 °C (%)
NTTi	10,67	1,36	88,12
NTTi/Cg 25-75	7,65	72,39	19,88
NTTi/Cg 50-50	4,21	44,10	51,25
NTTi/Cg 75-25	0,33	0,88	98,74
HTC glicose	3,76	100,19	-3,63

Fonte: Elaborada pela autora.

Há uma tendência de menor perda de massa quanto maior a porcentagem de NTTi presente no compósito. Este comportamento pode ser observado claramente para as amostras NTTi/Cg 25-75 e NTTi/Cg 50-50, sendo que a perda de massa diminui conforme aumentou-se relativamente a massa do NTTi, indicando menor teor de carvão hidrotérmico no compósito NTTi/Cg 50-50 do que em NTTi/Cg 25-75 (vide também Tabela 3). Por outro lado, a amostra NTTi/Cg 75-25 perde apenas cerca de 1,3% de sua massa até temperatura de 800 °C, sugerindo que não há carvão hidrotérmico nesta amostra, ou seja, a mesma seria composta apenas por TiO₂ anatase. Esta observação é concordante com os resultados de DRX e FTIR, qual também indicaram apenas a presença de TiO₂ nesta amostra. A determinação direta do teor de carbono em cada compósito ainda será realizada por análise elementar CHN.

4.3 (Nano)compósitos envolvendo NTTi e quitosana

As massas recuperadas para os (nano)compósitos NTTi/Cq e os pHs do meio reacional ao final das reações estão dispostos na Tabela 4. A conversão em massa para os (nano)compósitos nanotubos de titanato/carvão hidrotérmico a partir de quitosana foi de 44,5, 50,5 e 52,0 % para as amostras, NTTi/Cq 50-50, NTTi/Cq 25-75 e NTTi/Cq 75-25, respectivamente. A massa recuperada para os (nano)compósitos NTTi/Cq foi maior do que para aqueles produzidos a partir de glicose, possivelmente, devido à incorporação adicional de nitrogênio ao material. A quitosana é um precursor amplamente utilizado para produzir carvões hidrotérmicos dopados com nitrogênio, seu teor em massa de nitrogênio é de aproximadamente 9,0 % (ANTOLINI, 2016). Desta forma, é plausível supor que esta seja a causa da maior massa recuperada nestes (nano)compósitos.

Os pHs inicial (antes das reações de carbonização hidrotérmica) e final dos meios reacionais não diferiram muito entre si, estando ambos em torno de 4. Especificamente, os pHs finais foram de 4,22, 4,24, e 4,54 para as amostras NTTi/Cq 75-25, NTTi/Cq 50-50, NTTi/Cq 25-75 (Tabela 4), respectivamente, enquanto os pHs iniciais ficaram entre 4,14 e 4,59.

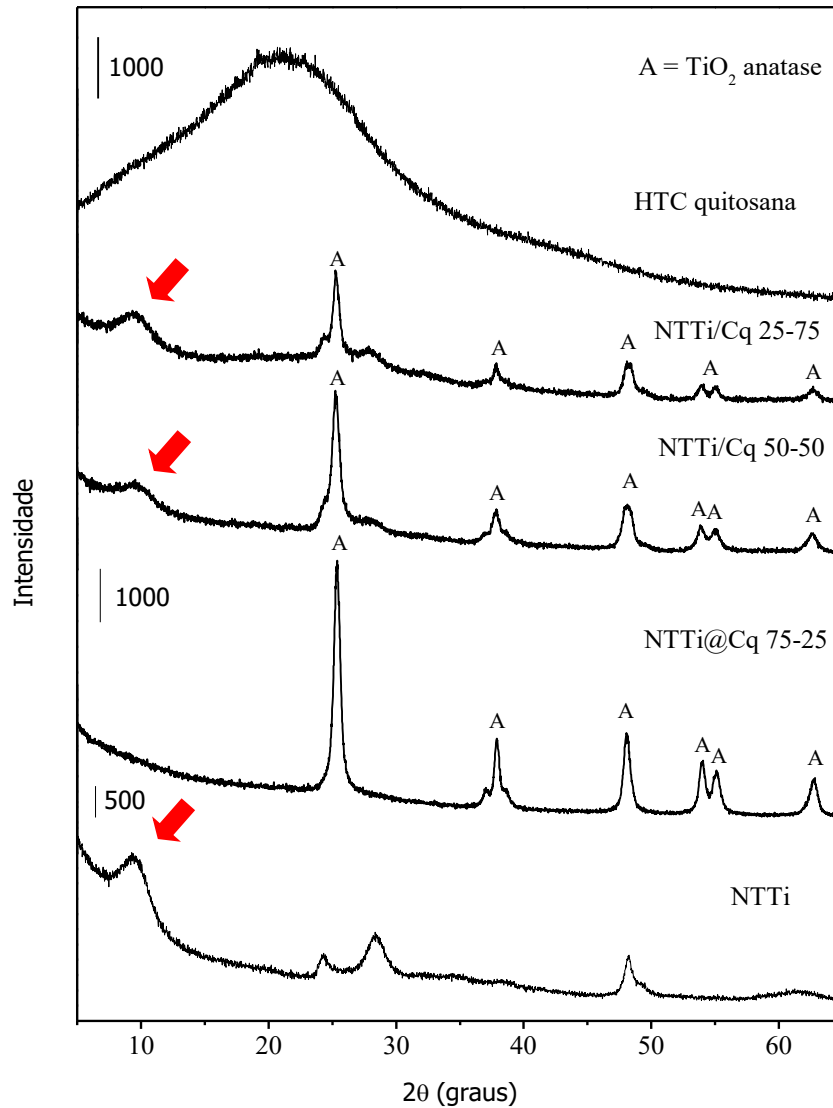
Tabela 4 - Medidas do pH final e porcentagem de massa recuperada para os (nano)compósitos NTTi/Cq

(Nano)compósito	pH final	Massa recuperada (%)
NTTi/Cq 25-75	4,54	50,5
NTTi/Cq 50-50	4,28	44,5
NTTi/Cq 75-25	4,22	52,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Os difratogramas de raios X obtidos para os (nano)compósitos NTTi/Cq (Figura 13) são similares àqueles obtidos para as amostras NTTi/Cg. Novamente, foi possível observar picos característicos da fase TiO₂ anatase em 25,0, 37,8, 48,0, 54,0, 55,0 e 63,0° (2θ) (ICSD 24276), indicando a mudança de fase de titanato para óxido de titânio. Os picos da fase TiO₂ tornam-se mais evidentes a medida que a concentração do nanotubo precursor aumenta no meio reacional. A presença de picos finos e intensos nos difratogramas está relacionada com uma estrutura mais cristalina do TiO₂ do que dos nanotubos de titanato. Assim como nos (nano)compósitos NTTi/Cg, a decomposição do NTTi não foi completa em todos os (nano)compósitos NTTi/Cq, conforme evidenciado pelo pico largo e de baixa intensidade em aproximadamente 9° (2θ), característicos dos NTTi, para as amostras NTTi/Cq 25-75 e NTTi/Cq 50-50 (indicado por setas vermelhas na Figura 13). Ainda, o pico largo e de baixa intensidade centralizado em aproximadamente 22° (2θ) no difratograma correspondente à amostra HTC quitosana (Figura 13) é característico dos carvões hidrotérmicos indicando um material carbonáceo de baixo ordenamento estrutural, similar ao carbono amorfo (MELO *et al.*, 2017). Contudo, através das análises de difratometria de raios X não ficou evidenciada a presença dos carvões hidrotérmicos nestes (nano)compósitos, necessitando de análises adicionais, conforme descrito abaixo.

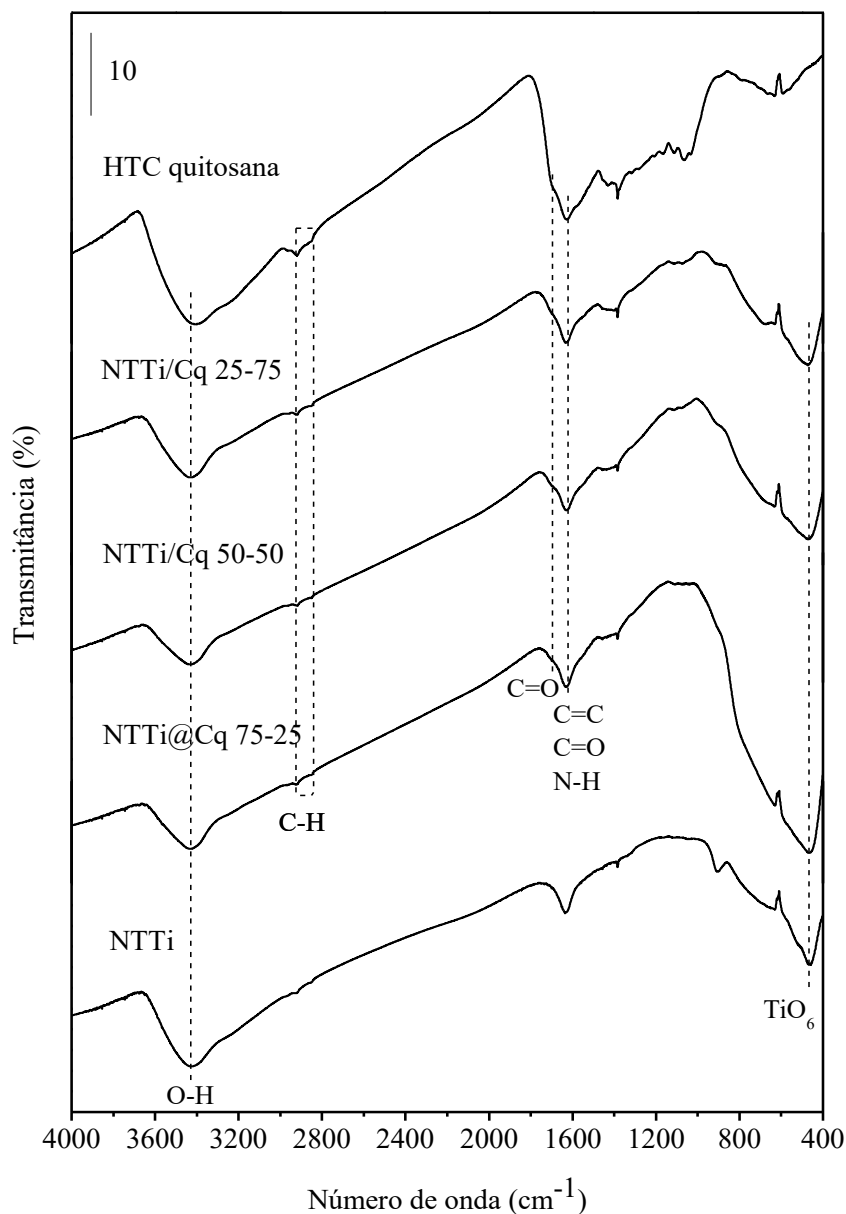
Figura 13 - Difratoogramas de raios X dos (nano)compósitos NTTi/Cq, do carvão hidrotérmico proveniente de quitosana e dos NTTi



Fonte: Elaborada pela autora.

Os espectros FT-IR dos (nano)compósitos preparados são mostrados na Figura 14. Assim como os difratogramas, os espectros FT-IR obtidos para os (nano)compósitos NTTi/Cq são similares aos obtidos para os (nano)compósitos NTTi/Cg. A banda larga em 3431 cm^{-1} além de ser atribuída aos diferentes estiramentos O-H de grupos hidroxilas superficiais dos nanotubos de titanato ou do óxido de titânio anatase também pode ser atribuída à água adsorvida nas amostras, assim como de hidroxilas existentes no carvão hidrotérmico, podendo haver também a contribuição de estiramentos N-H, advindos do precursor quitosana.

Figura 14 - Espectros de FT-IR dos (nano)compósitos NTTi/Cq, do carvão hidrotérmico obtido a partir de quitosana e do NTTi



Fonte: Elaborada pela autora.

As bandas de baixa intensidade na região de 2920 a 2850 cm^{-1} são referentes a vibrações C-H. Também foi possível identificar nos espectros uma banda intensa em aproximadamente 1620 cm^{-1} , com um ombro em aproximadamente 1695 cm^{-1} . A banda em 1620 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações C=C de anéis aromáticos, C=O de amidas primárias e deformações N-H de aminas. O ombro em 1695 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos. Estas bandas são características de carvão hidrotérmico obtido a partir da quitosana (CASTRO, 2013). A banda em 480 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações

associadas aos octaedros TiO_6 tanto dos nanotubos de titanato quanto do óxido de titânio. Esta banda possui praticamente a mesma intensidade em todos os (nano)compósitos. As atribuições de bandas nos espectros FTIR a estiramentos relacionados a ligações envolvendo nitrogênio são esperadas, uma vez que a quitosana e, conseqüentemente, seu carvão hidrotérmico são ricos neste elemento.

A Tabela 5 contém os valores de área superficial e volume de poro para o NTTi, carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização hidrotérmica da quitosana e dos (nano)compósitos NTTi/Cq. De maneira geral, foi possível observar a tendência de diminuição da área superficial e volume de poro com o aumento da porcentagem de carbono, sendo encontrados, porém, valores inferiores àqueles encontrados para os (nano)compósitos NTTi/Cg (Tabela 2). Embora a área superficial dos (nano)compósitos preparados a partir de quitosana não sejam particularmente altas, é possível que estes ainda apresentem boa atividade como adsorventes, especialmente para ânions, pois há a possibilidade da existência de grupos NH_3^+ introduzidos pela quitosana na superfície do material. Assim como para a glicose, a diminuição do volume dos poros com o aumento da quantidade de quitosana utilizada pode ser devido à mudança de morfologia do NTTi ou ao aumento do teor de carbono no material, uma vez que estes materiais possuem baixa porosidade intrínseca (JAIN *et al.*, 2016).

Tabela 5 - Área superficial e volume de poros para o carvão hidrotérmico de quitosana, (nano)compósitos NTTi/Cq e NTTi

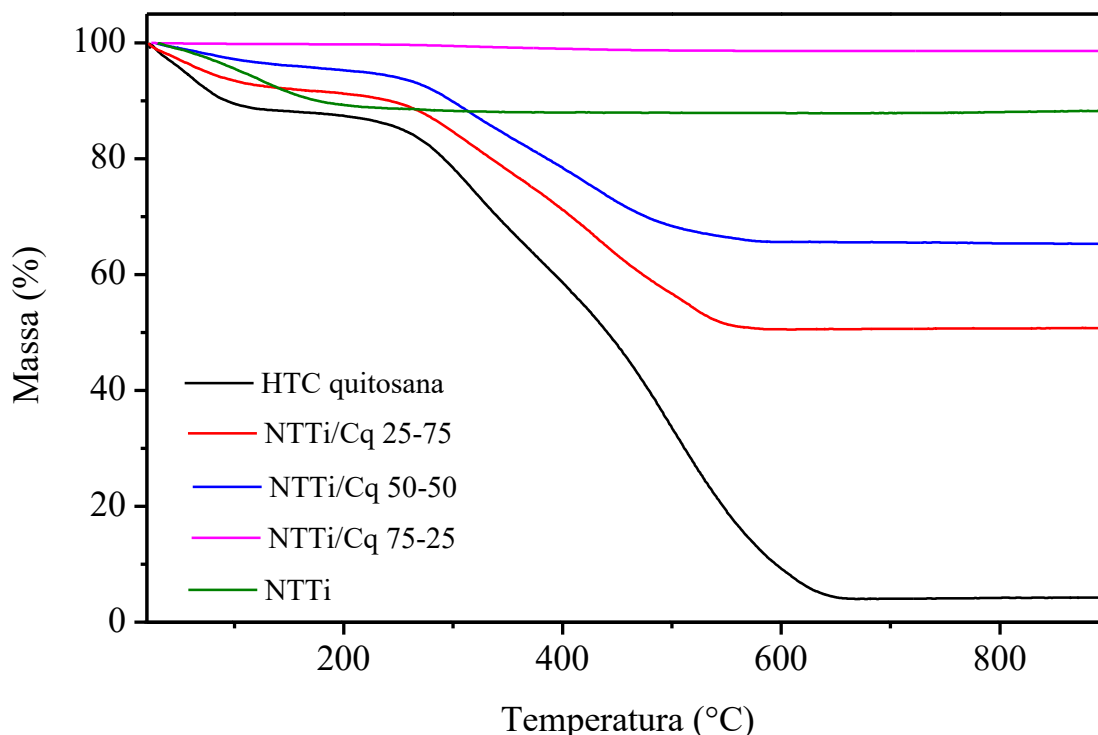
(Nano)compósito	Área superficial (m^2g^{-1})	Volume de poro (cm^3g^{-1})
HTC quitosana	16,411	0,031
NTTi/Cq 25-75	69,637	0,206
NTTi/Cq 50-50	102,780	0,286
NTTi/Cq 75-25	94,451	0,285
NTTi	170,490	0,555

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 15 mostra as curvas TGA obtidas para os (nano)compósitos NTTi/Cq. Foi possível observar dois eventos de perda de massa no carvão hidrotérmico: i) de 20 a 150 $^\circ\text{C}$, relacionado a perda de moléculas de água adsorvidas, e ii) de 300 a aproximadamente 650

°C, relacionado à eliminação de carbono e nitrogênio. Para os (nano)compósitos NTTi/Cq 25-75 e 50-50 observa-se aumento da perda de massa conforme a maior quantidade de precursor no meio reacional. Entretanto, o compósito NTTi/Cq 75-25 contraria este comportamento, porém de maneira similar ao compósito de mesma proporção obtido a partir de glicose.

Figura 15: Curvas TGA para o carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização da quitosana, nanotubos de titanato e (nano)compósitos NTTi/Cq



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 6 apresenta os percentuais de perda de massa no intervalo da 25 a 200 °C (perda de moléculas de água), de 200 a 650 °C (perda de material carbonáceo) e o resíduo a 800 °C. A perda de massa total do carvão hidrotérmico foi de 95,8 %, indicando que praticamente todo o carbono presente foi decomposto. De posse dessa informação, foi considerado que a massa residual encontrada nos (nano)compósitos corresponderia praticamente apenas ao TiO₂ incorporado. Assim, no compósito NTTi/Cq 25-75 apresentou aproximadamente 50% de TiO₂ efetivamente incorporado, enquanto o NTTi/Cq 50-50 apresentou em torno de 65%. A perda de massa do compósito NTTi/Cq 75-25 foi de apenas 1,41%, indicando que possivelmente não houve incorporação de carbono neste material e também que há pouca água adsorvida. Contudo, a determinação direta dos teores de carbono em cada compósito ainda será realizada por análise elementar CHN.

Tabela 6 – Perdas de massa, em diferentes intervalos de temperatura, calculadas a partir das curvas TGA dos (nano)compósitos NTTi/Cq, do NTTi e do carvão hidrotérmico obtido a partir de quitosana

(Nano)compósitos	Perda de massa a 200 °C (%)	Perda de massa a entre 200 e 650 °C (%)	Resíduo a 800 °C (%)
NTTi	10,67	1,41	88,12
NTTi/Cq 25-75	8,68	40,72	50,68
NTTi/Cq 50-50	4,66	29,67	65,45
NTTi/Cq 75-25	0,25	1,25	98,59
HTC quitosana	12,60	83,12	4,20

Fonte: Elaborada pela autora.

Assim, estes resultados indicam a possibilidade de formação de (nano)compósitos envolvendo óxido de titânio e carvão hidrotérmico proveniente de quitosana (amostras NTTi/Cq 25-72 e NTTi/Cq 50-50), porém as variações de massas relativas entre os precursores (nanotubos de titanato e quitosana) não foi um parâmetro decisivo para a obtenção de (nano)compósitos com variações significativas de massas de carvão hidrotérmico e TiO₂. Vale comentar, que as relações mássicas encontradas para estes (nano)compósitos, da ordem de 50:50 (m/m), podem ser interessantes para as aplicações vislumbradas para estes sistemas como fotocatalisadores e adsorventes.

4.4 (Nano)compósitos envolvendo NTTi e celulose

As massas recuperadas e pH finais obtidos para os (nano)compósitos NTTi/Cc estão dispostos na Tabela 7. A massa recuperada para os (nano)compósitos envolvendo nanotubos de titanato e carvão hidrotérmico a partir de celulose foi de 21,0, 25,8 e 35,0 % para as amostras, NTTi/Cg 50-50, NTTi/Cg 25-75 e NTTi/Cg 75-25, respectivamente.

O pH inicial (antes das reações de carbonização hidrotérmica) das suspensões de NTTi e celulose ficou em torno de 11,8. Assim foi possível observar significativa redução no pH após o tratamento hidrotérmico. Os pHs finais dos meios reacionais foram de 3,77, 4,48 e 5,43 para as amostras NTTi/Cg 25-75, NTTi/Cg 50-50 e NTTi/Cg 75-25 (Tabela 7), respectivamente, indicando que quanto maior a massa de celulose menor o pH final do meio reacional. Este comportamento pode ser explicado pela formação de ácidos orgânicos (ácido acético e fórmico) durante o processo de carbonização, de forma que quanto maior a massa

inicial de celulose, maior a concentração de ácidos orgânicos e, conseqüentemente, menor será o pH (JAIN *et al.*, 2016). Não foi possível observar uma correlação aparente entre o pH final e a massa recuperada ao final do tratamento hidrotérmico.

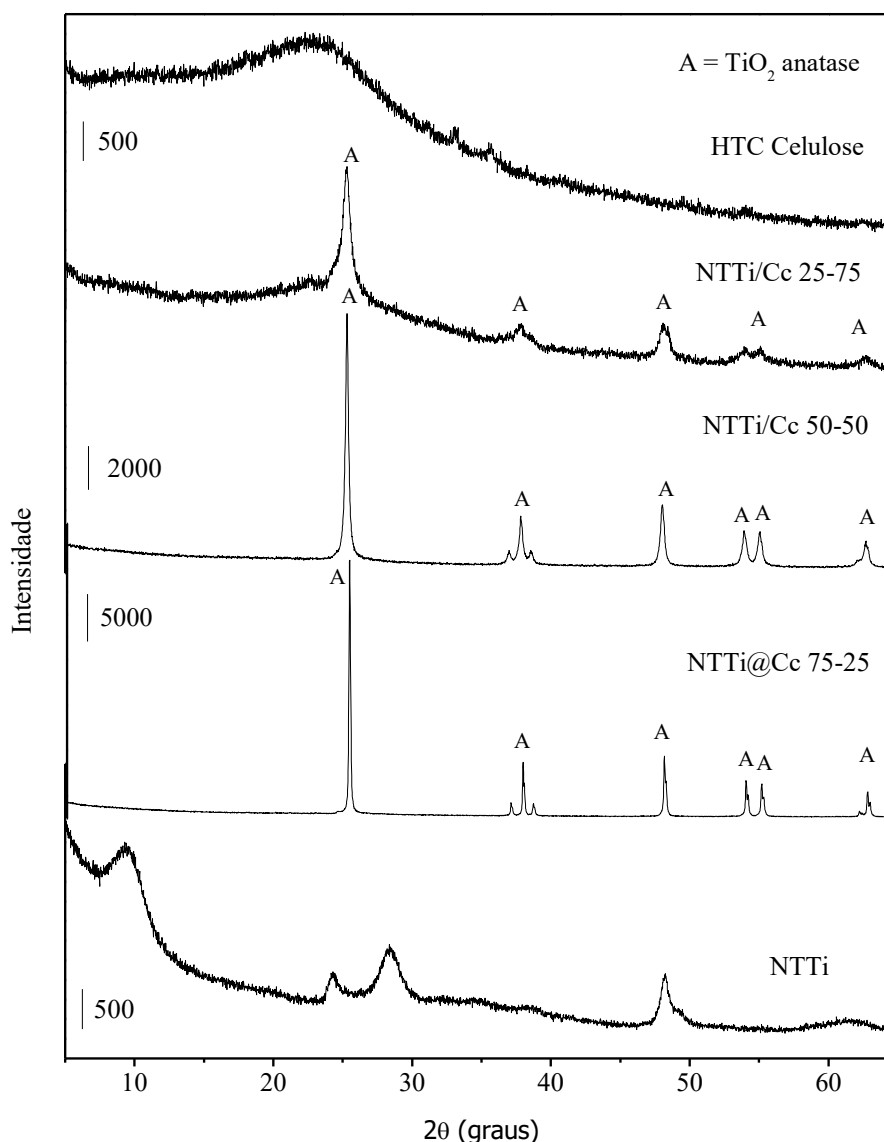
Tabela 7 - Medidas do pH final e porcentagem de massa recuperada para os (nano)compósitos NTTi/Cc

(Nano)compósito	pH final	Massa recuperada (%)
NTTi/Cc 25-75	3,77	25,8
NTTi/Cc 50-50	4,48	21,0
NTTi/Cc 75-25	5,43	35,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Os difratogramas de raios X para os (nano)compósitos preparados a partir de celulose (Figura 16) indicaram completa transformação da fase titanato para óxido de titânio em todas as reações, certamente devido à influência da temperatura, que foi 230°C nestas reações. Os picos referentes ao NTTi desapareceram em todos os (nano)compósitos e os picos referentes ao TiO₂ são estreitos e intensos. Os picos em 25,0, 37,8, 48,0, 53,9, 55,0, e 62.7° (2θ) podem ser atribuídos à fase TiO₂ anatase (ICSD 24276). A intensidade do pico em 25° (2θ) em NTTi/Cc 25-75 indica maior ordenação dos planos deste material em comparação com os demais (nano)compósitos obtidos na mesma concentração de nanotubos. O perfil de difração dos (nano)compósitos NTTi/Cc 50-50 e NTTi/Cc 75-25, com picos finos e intensos, indica estruturas inorgânicas altamente cristalinas. Por outro lado, nestes difratogramas não pode ser observada a contribuição do carvão hidrotérmico nos sistemas formados, pois este apresenta estrutura de baixo ordenamento estrutural, conforme discutido nas seções anteriores.

Figura 16 - Difratoogramas de raios X dos (nano)compósitos NTTi/Cc, do carvão hidrotérmico proveniente de celulose e dos NTTi

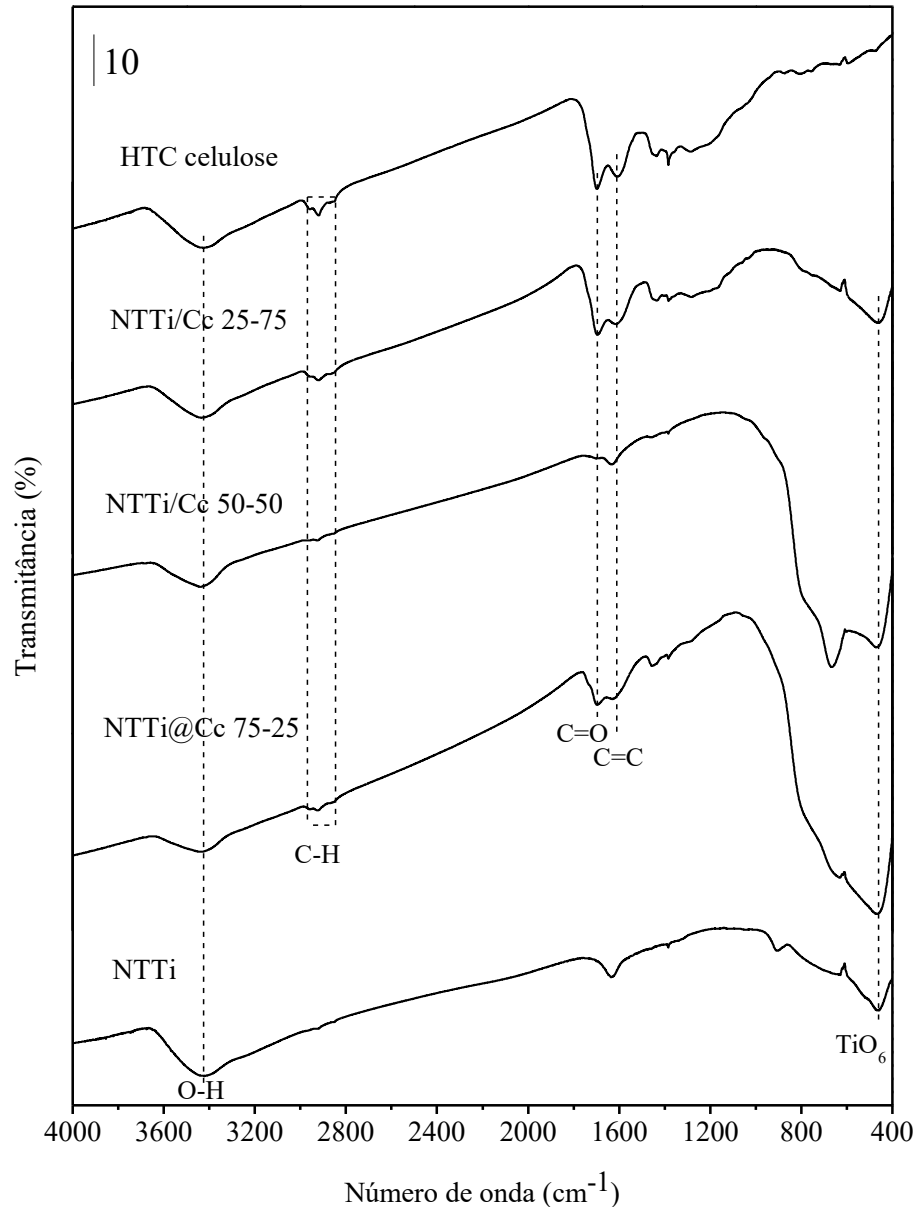


Fonte: Elaborada pela autora.

Os espectros FT-IR dos (nano)compósitos preparados são mostrados na Figura 17. A redução da intensidade da banda localizada em aproximadamente 3430 cm^{-1} (referente aos estiramentos O-H) sugere menor quantidade de água adsorvida, menor número de hidroxilas superficiais na fase inorgânica ou menor número de OH advindos do carbono hidrotérmico. Os espectros dos (nano)compósitos NTTi/Cc também possuem as bandas de baixa intensidade localizadas na região de $2950\text{-}2859\text{ cm}^{-1}$ referentes às vibrações C-H, e bandas intensas em $1697\text{ e }1620\text{ cm}^{-1}$, atribuídas aos estiramentos C=O de ácido carboxílicos e C=C em anéis aromáticos, respectivamente, características de carvão hidrotérmico de celulose. Contudo, as bandas referentes ao carbono hidrotérmico são bastante fracas na amostra

NTTi/Cc 50-50, que apresenta também um padrão diferente dos demais (nano)compósitos na região entre 700 e 400 cm^{-1} , com bandas em 664 e 470 cm^{-1} . Tal perfil espectral ainda necessita de investigações mais aprofundadas. Os espectros FT-IR sugerem que há pouco carvão hidrotérmico presente nestes (nano)compósitos.

Figura 17 - Espectros de FT-IR dos (nano)compósitos NTTi/Cc, do carvão hidrotérmico de celulose e do NTTi



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 8 apresenta as áreas superficiais e volumes de poro para os (nano)compósitos produzidos a partir de celulose. Foi possível observar que as áreas superficiais encontradas são menores que as encontradas para os demais (nano)compósitos e

Jain *et al.* (2016) e Sevilla *et al.* (2009) atribuem essa diferença à estrutura cristalina da celulose, que resultaria em um carvão hidrotérmico com menor porosidade do que aquele produzido a partir de fontes de carbono com estruturas mais amorfas. A amostra NTTi/Cc 50-50 mostrou maior área superficial e volume de poro do que os demais (nano)compósitos envolvendo celulose ($33,629 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $0,088 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente).

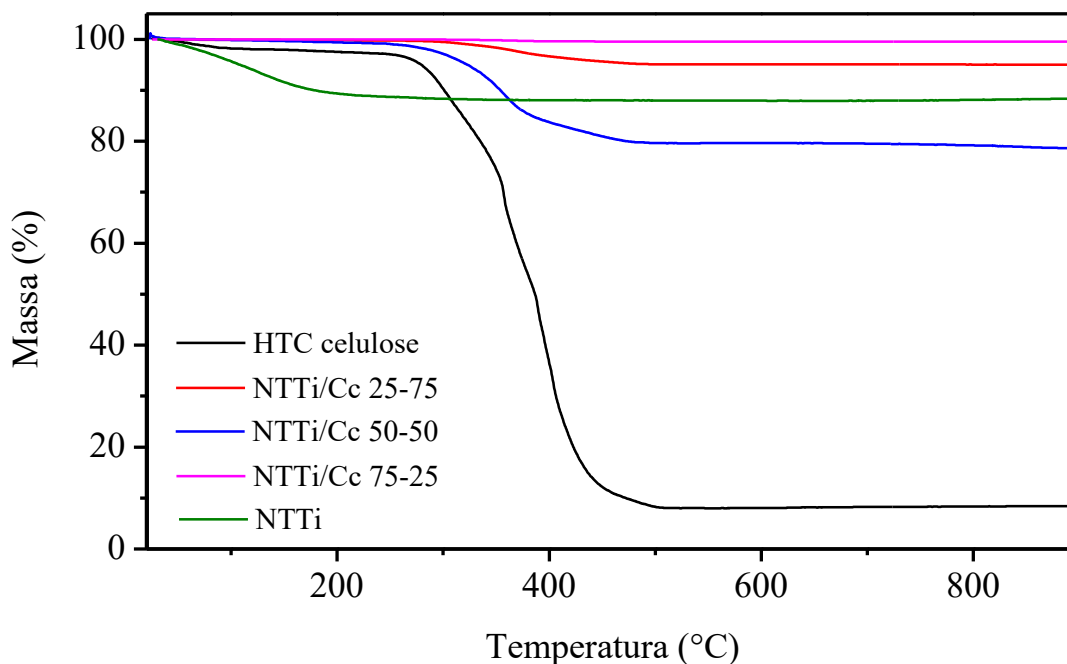
Tabela 8 - Área superficial (BET) e volume de poro (BJH) para os (nano)compósitos NTTi/Cc e para o NTTi

(Nano)compósito	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
NTTi/Cc 25-75	20,513	0,046
NTTi/Cc 50-50	33,629	0,088
NTTi/Cc 75-25	20,892	0,050
NTTi	170,490	0,555

Fonte: Elaborada pela autora.

As curvas TGA obtidas para os (nano)compósitos envolvendo nanotubos de titanato e carvão hidrotérmico de celulose estão apresentadas na Figura 18. Estas curvas indicaram que as perdas de massas nestes (nano)compósitos foram inferiores àquelas observadas em amostras correspondentes dos demais (nano)compósitos. Exceção foi observada para a amostra NTTi/Cc 75-25, que apresentou mesmo comportamento daquelas de mesma proporção oriundas de glicose e quitosana, ou seja, com perda de massa inferior a 2 % em todo intervalo de temperatura. Estes resultados indicaram que o teor de carvão hidrotérmico aderido à superfície do óxido de titânio foi baixa ou praticamente nula. O único compósito que apresentou perda de massa superior à do nanotubo isolado foi o NTTi/Cc 50-50, embora os espectros FT-IR para essa amostra indiquem redução do conteúdo de carbono em relação às demais amostras. A Tabela 9 mostra em maior detalhamento as perdas de massa das amostras em diferentes intervalos de temperaturas calculadas a partir das curvas TGA.

Figura 18: Curvas TGA para o carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização da celulose, (nano)compósitos NTTi/Cc e nanotubos de titanato (NTTi)



Fonte: Elaborada pela autora.

Os dados apresentados na Tabela 9 confirmaram o baixo teor de água adsorvida nos (nano)compósitos, uma vez que a perda de massa entre 20 e 200 °C foi menor do que 1%. O carvão hidrotérmico obtido a partir da celulose apresentou comportamento similar de reduzida perda de água (2,46%) neste intervalo, porém sua perda total de massa foi similar aos demais carvões produzidos neste Trabalho. O resíduo final a 800°C foi de 79,18, 95,05 e 99,56 % para NTTi/Cc 50-50, NTTi/Cc 25-75 e NTTi/Cc 75-25, respectivamente.

Tabela 9 – Percentual de perda de massa e resíduos finais medidos a partir das curvas de TGA dos (nano)compósitos NTTi/Cc, do NTTi e do carvão hidrotérmico obtido a partir de celulose

(Nano)compósitos	Perda de massa até	Perda no intervalo de	Resíduo medido a
	200 °C (%)	200-500 °C (%)	800 °C (%)
NTTi	10,67	1,34	88,12
NTTi/Cc 25-75	0,19	4,71	95,05
NTTi/Cc 50-50	0,60	19,72	79,18
NTTi/Cc 75-25	0,02	0,41	99,56
HTC celulose	2,46	89,27	8,34

Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados apresentados indicaram que a fonte de carbono celulose não é indicada para preparar (nano)compósitos com elevado teor de carvão hidrotérmico, nas condições estudadas neste Trabalho. Tal comportamento poderia estar associado à sua não solubilização no meio reacional, como acontece com a glicose e quitosana. Assim, outras condições reacionais devem ser estudadas visando agregar maior massa de carvão hidrotérmico aos (nano)compósitos envolvendo celulose como fonte precursora.

5 CONCLUSÃO

As condições reacionais utilizadas para a preparação de (nano)compósitos envolvendo nanotubos de titanato e fontes renováveis de carbono (glicose, quitosana e celulose) levou a uma mudança de fase dos nanotubos, parcial ou integral, à óxido de titânio anatase. Assim, os (nano)compósitos preparados referem-se aos sistemas óxido de titânio e carvão hidrotérmico. Contudo, os resultados de DRX, FT-IR e TGA indicaram que o preparo dos (nano)compósitos foi bem sucedido para as amostras NTTi/Cg 25-75, NTTi/Cg 50-50, NTTi/Cq 25-75 e NTTi/Cq 50-50. Os demais (nano)compósitos, NTTi/Cg 75-25, NTTi/Cq 75-25 e todos os (nano)compósitos NTTi/Cc, apresentaram baixo teor de carvão hidrotérmico. O comportamento distinto da celulose como fonte precursora de carvão hidrotérmico frente a glicose e quitosana pode estar associada à sua não solubilização no meio reacional e também ao elevado pH inicial das reações. Entretanto, os (nano)compósitos preparados neste Trabalho que possuem massa de carvão hidrotérmico equivalente às massas de óxido de titânio poderiam ser utilizados como materiais multifuncionais em ensaios de remediação ambiental envolvendo fotocatalise e adsorção.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Sabe-se que a interação entre os materiais que compõem um compósito é de extrema importância para a sua funcionalidade, assim, serão realizadas medidas de espectroscopia de absorção UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS) e análise elementar CHN para avaliar as propriedades de absorção de luz UV e visível, a distribuição espacial de cada fase nas amostras e as quantidades de carbono em todos os (nano)compósitos, respectivamente. Adicionalmente, serão realizados ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica e de adsorção dos (nano)compósitos preparados, de forma a validar seu potencial de uso em processos de remediação ambiental.

REFERÊNCIAS

- AI, Q. *et al.* Highly efficient covalent immobilization of catalase on titanate nanotubes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 83, p. 8–15, 2014.
- ÁLVAREZ-MURILLO, A. *et al.* Generation of biofuel from hydrothermal carbonization of cellulose. Kinetics modelling. **Energy**, v. 94, p. 600–608, 2016.
- ALVES, A. L. *et al.* **NANOTUBOS DE TITANATO APLICADOS EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E PREPARAÇÃO DE NANOTUBOS DE TITANATO APLICADOS EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.** BR n. PI0505217, 21 nov. 2005.
- ANSÓN-CASAOS, A. *et al.* Combined modification of a TiO₂ photocatalyst with two different carbon forms. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 675–684, 2013.
- ANTOLINI, E. Nitrogen-doped carbons by sustainable N- and C-containing natural resources as nonprecious catalysts and catalyst supports for low temperature fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 34–51, 2016.
- BACCILE, N. *et al.* Structural Characterization of Hydrothermal Carbon Spheres by Advanced Solid-State MAS 13 C NMR Investigations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 9644–9654, 2009.
- BASSO, D. *et al.* Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. **Waste Management**, v. 47, p. 114–121, 2016.
- BISNOTI, M. C. **Processo para produção de fertilizante organo-mineral a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana e produto obtido.** BR1020160022215, 01 fev. 2016.
- CASTRO, A. J. R. **(Nano)materiais à base de carbono e nitrogênio obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de biomassa.** Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- DAI, H. *et al.* Biocompatible electrochemiluminescent biosensor for choline based on enzyme/titanate nanotubes/chitosan composite modified electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, p. 1414–1419, 2010.
- FERNÁNDEZ-WERNER, L. *et al.* Characterization of titanate nanotubes for energy applications. **Journal of Energy Storage**, v. 12, p. 66–77, 2017.
- FERREIRA, O. P. *et al.* Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition Processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 393–402, 2006.
- FUNKE, A; ZIEGLER, F.; BERLIN, T. U. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 4, p. 160–177, 2010.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, I. *et al.* Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. **Catalysis Today**, v. 240, p. 30–38, 2015.

GUIOTOKU, M.; HANSEL, F. A.; NOVOTNY, E. H. Molecular and morphological characterization of hydrochar produced by microwave - assisted hydrothermal carbonization of cellulose. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 47, n. 15, p. 687–692, 2012.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 1802–1810, 2011.

JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 789–805, 2016.

KASUGA, T. *et al.* Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3160–3163, 1998.

KIATKITTIPONG, K. SCOTT, J.; AMAL, R. Hydrothermally synthesized titanate nanostructures: Impact of heat treatment on particle characteristics and photocatalytic properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 10, p. 3988–3996, 2011.

KRUSE, A. *et al.* Fate of Nitrogen during Hydrothermal Carbonization. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 10, p. 8037–8042, 2016.

LAGINHAS, C.; NABAIS, J. M. V.; TITIRICI, M. M. Activated carbons with high nitrogen content by a combination of hydrothermal carbonization with activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 125–132, 2016.

LEE, C. *et al.* Application of titanate nanotubes for ammonium adsorptive removal from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 6, p. 2950–2956, 2014.

LI, Y. *et al.* Synthesis and characterization of carbon modified TiO₂ nanotube and photocatalytic activity on methylene blue under sunlight. **Applied Surface Science**, v. 344, p. 176–180, 2015.

LI, G. *et al.* Three-dimensional porous carbon composites containing high sulfur nanoparticle content for high-performance lithium–sulfur batteries. **Nature Communications**, v. 10601, n. 7, p. 1–10, 2016.

LIAO, J. Y. *et al.* Self-supported single crystalline H₂Ti₈O₁₇ nanoarrays as integrated three-dimensional anodes for lithium-ion microbatteries. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 1, p. 568–574, 2014.

LIBRA, J. A. *et al.* Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 2011.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

LIU, X. *et al.* A novel approach to construct a horseradish peroxidase | hydrophilic ionic liquids | Au nanoparticles dotted titanate nanotubes biosensor for amperometric sensing of hydrogen peroxide. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 31, n. 1, p. 101–104, 2012.

LIU, W.; NI, J.; YIN, X. Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(III) with TiO₂ and titanate nanotubes. **Water Research**, v. 53, p. 12–25, 2014.

LIU, X. *et al.* Evaluation of a carbon nanotube-titanate nanotube nanocomposite as an electrochemical biosensor scaffold. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 66, p. 208–215, 2015.

LIU, H. *et al.* Porous Carbon Composites for Next Generation Rechargeable Lithium Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 1700283, p. 1–24, 2017.

LU, X. *et al.* Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 180–190, 2013.

MARQUES, T. M. F. *et al.* Study of the growth of CeO₂ nanoparticles onto titanate nanotubes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 87, p. 213–220, 2015.

MARQUES, T. M. F. *et al.* Photoluminescence Enhancement of Titanate Nanotubes by Insertion of Rare Earth Ions in Their Interlayer Spaces. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, p. 1–9, 2017.

MELO, C. A. *et al.* Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, p. 1139–1151, 2017.

ODDONE, V.; BOERNER, B.; REICH, S. Composites of aluminum alloy and magnesium alloy with graphite showing low thermal expansion and high specific thermal conductivity. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 18, n. 1, p. 1–7, 2017.

OLIVEIRA, I.; BLÖHSE, D.; RAMKE, H. Dual-Core Fe₂O₃/Carbon Structure Derived from Hydrothermal Carbonization of Chitosan as a Highly Efficient Material for Selective Adsorption. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 142, p. 138–146, 2013.

PAPA, A. *et al.* Dispersion of titanate nanotubes for nanomedicine: comparison of PEI and PEG. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 739–746, 2014.

QI, Y. *et al.* Mechanism for the formation and growth of carbonaceous spheres from sucrose by. **RSC Advances**, v. 6, p. 20814–20823, 2016.

RAGUPATHY, S.; RAGHU, K.; PRABU, P. Synthesis and characterization of TiO₂ loaded cashew nut shell activated carbon and photocatalytic activity on BG and MB dyes under sunlight radiation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 314–320, 2015.

RODRIGUES, C. M.; FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Interaction of Sodium Titanate Nanotubes with Organic Acids and Base: Chemical, Structural and Morphological Stabilities. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 7, p. 1341–1348, 2010.

ROMERO-ANAYA, A. J. et al. Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes. **Carbon**, v. 68, p. 296–307, 2014.

ROSATO, D. An overview of composites. *In*: LUBIN, G. **Handbook of Composites**. 2 ed. New York : Van Nostrand Reinhold, 1982. Cap. 1, p. 1-18.

RYU, J. *et al.* Strontium ion (Sr^{2+}) separation from seawater by hydrothermally structured titanate nanotubes : Removal vs. recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, 503–510, 2016.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 16, p. 4195–4203, 2009.

SHENG, G. *et al.* Interaction of uranium(VI) with titanate nanotubes by macroscopic and spectroscopic investigation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 563–568, 2015.

SILVA, H. S. R. C.; DOS SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: Derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776–785, 2006.

SOARES JÚNIOR, F. H. **Carbonização hidrotérmica para a obtenção de sistemas inorgânicos-carbono: (nano)compósitos magnéticos e carbono hidrotérmico contendo nutrientes**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

TENG, F. et al. The role of carbon in the photocatalytic reaction of carbon / TiO_2 photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 703–709, 2014.

VIANA, B. C. *et al.* Structural, Morphological and Vibrational Properties of Titanate Nanotubes and Nanoribbons. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 1, p. 167–175, 2009.

VIANA, B. C. *et al.* Vibrational Spectroscopy Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 183–187, 2011.

WANG, X. et al. Dual-Core Fe_2O_3 /Carbon Structure Derived from Hydrothermal Carbonization of Chitosan as a Highly Efficient Material for Selective Adsorption. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 1457–1467, 2017.

WEI, J. *et al.* Hydrothermal Synthesis of Metal-Polyphenol Coordination Crystals and Their Derived Metal/N-doped Carbon Composites for Oxygen Electrocatalysis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 40, p. 12470–12474, 2016.

YANG, Y. *et al.* Microwave-Assisted Fabrication of Nanoparticulate TiO_2 Microspheres for Synergistic Photocatalytic Removal of Cr(VI) and Methyl Orange. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 3008–3015, 2014.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials : past , present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 2085–2103, 2008.

ZAHRAA, O. *et al.* Treatment of wastewater dyeing agent by photocatalytic process in solar reactor. **International Journal of Photoenergy**, v. 2006, p. 1–9, 2006.

ZHAO, C. *et al.* UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyl uracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. **Catalysis Today**, v. 224, p. 70–76, 2014.

ZHOU, Q.; LU, Z.; CAO, X. Heterostructured magnetite-titanate nanosheets for prompt charge selective binding and magnetic separation of mixed proteins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 415, p. 48–56, 2014.