



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ANTÔNIO JOEL RAMIRO DE CASTRO

**(NANO)MATERIAIS À BASE DE  
CARBONO E NITROGÊNIO OBTIDOS A  
PARTIR DA CARBONIZAÇÃO  
HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA**

FORTALEZA

2013

**ANTÔNIO JOEL RAMIRO DE CASTRO**

**(NANO)MATERIAIS À BASE DE  
CARBONO E NITROGÊNIO OBTIDOS A  
PARTIR DA CARBONIZAÇÃO  
HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador:

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

**FORTALEZA**

**2013**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

- 
- C35n Castro, Antônio Joel Ramiro de.  
(Nano)materiais à base de carbono e nitrogênio obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de biomassa. / Antônio Joel Ramiro de Castro. – 2013.  
108 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2013.  
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada  
Orientação: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira.
1. Biomassa. 2. Carbonização. 3. Sustentabilidade. 4. Carbono. I. Título.

---

CDD 530.41

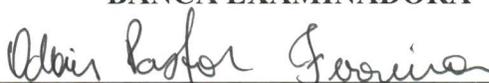
**ANTÔNIO JOEL RAMIRO DE CASTRO**

**(NANO)MATERIAIS À BASE DE CARBONO E NITROGÊNIO OBTIDOS A  
PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 08/08/2013.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira (Orientador)

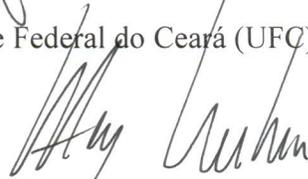
Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Prof. Dr. Adley Forti Rubira

Universidade Estadual de Maringá/PR(UEM)

*A Minha Mãe,  
Meus Irmãos,  
Meus Amigos,  
Em Especial Para  
Minha Esposa  
Márcia  
Pelo Apoio,  
Companheirismo,  
Incentivo  
Incondicional  
e Pela Felicidade  
de Ser Pai.  
Por Fim,  
Em Memória de:  
Meu Avós  
Antônio e Nestor,  
Meu Tio, Antônio  
e Meu Pai, Ernane*

# AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desta dissertação não teria sido possível sem a colaboração de inúmeras pessoas, as quais eu gostaria de agradecer:

Professor Dr. Odair Pastor Ferreira, por ter me dado a oportunidade de desenvolver a pesquisa desta dissertação sob sua orientação, pelo seu apoio no desenvolvimento da minha carreira científica, além da amizade, compreensão e boa vontade em sempre querer ensinar e ajudar, mesmo com a falta de tempo. Por isto, a realização deste trabalho se tornou gratificante, já que posso afirmar que trabalhei com quem eu queria e no que gosto;

Professor Dr. Antônio Gomes Souza Filho pela orientação na iniciação científica, oportunidades, confiança e discussões;

Professor Dr. Gilberto Dantas Saraiva pela amizade, discussões, confiança, incentivo, conselhos, por descobrir e acreditar na minha capacidade, por ser um exemplo de vida, por mostrar que qualquer dificuldade ou obstáculo podem ser superados com força de vontade e coragem de trabalhar;

Professor Dra. Alcineia Conceição Oliveira pela amizade, carinho, discussões e colaboração, além de disponibilização equipamentos e materiais;

Professor Dr. Josué Mendes Filho pelas discussões, orientações, além da disponibilizar a infra-estrutura, equipamentos e materiais;

Dra. Aldilene Saraiva Souza pela amizade, carinho, suporte e pela transmissão de experiências no meio acadêmico, além dos momentos de descontração;

Ao laboratório Langmuir pelo fornecimento das amostras de quitosana utilizadas no ensaios de carbonização hidrotérmica;

Ao Professor Dr. Maurício Terrones do Research Center for Exotic Nanocarbons da Shinshy University, Japão pelas imagens de HRTEM;

A professora Dra. Luzia Kalyne Almeida Moreira e ao Dr. Angelo Roncalli Alves e Silva da Faculdade de Farmácia da UFC pelas medidas de potencial zeta e distribuição de tamanho de partículas por DLS;

Professores da FECLESC-UECE e UFC por tentar fomentar um espírito indagador em seus estudantes;

Aos colegas do LAMFA, pelo bom ambiente de trabalho, amizade, discussões e ajuda na realização de algumas medidas, além dos momentos de descontração e das comemorações, em especial a Leila, Fernanda, Fabrícia, Mateus, Manuela, Laís, Nádia, Rafael e Holanda;

Aos três mosqueteiros da FECLESC, marinheiros do mesmo navio durante quatro anos de graduação, Gustavo, Aramis e Ismaly, obrigado pela sincera amizade, pois com vocês descobri que um bom amigo vale muito mais do que dinheiro;

## AGRADECIMENTOS

Amigos do departamento de Física, pelo bom ambiente de trabalho, amizade, companhia, discussões, além dos momentos de diversão, em especial para aqueles que moram no lado esquerdo do peito: Gadelha, Otávio, Alan, Jorge Luiz (Capuan), Jorge Luiz (Negão), Dilton, Rufino e Rodrigo;

Programa de Residência Universitária, pelo suporte durante a graduação, e aos amigos que lá fiz, em especial Marcelo, Dayme, Felipe, Quintiliano e Anderson pelo suporte emocional necessário à vida em comunidade;

Minha família, pelo alicerce que se fizeram ao longo de toda a minha vida;

A minha esposa Márcia, pelo apoio incondicional, paciência, carinho e compreensão;

A minha filha, Ane Elise que veio num momento difícil e conturbado, mas que vem para trazer alegria e felicidade na realização de ser pai.

Aos meus *segundos pais* Juraci e Maria, por ajudarem na minha formação como pessoa.

Aquelas pessoas que passam por sua vida nunca serão esquecidas, pois de alguma forma contribuíram em meu desenvolvimento pessoal, em especial aos meus primos e ao Branco um amigo de longa data;

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pela realização das medidas de difração de raios-X, de área superficial, volume e diâmetro de poros e imagens SEM;

Ao Centro de Componentes Semicondutores (CCS)-UNICAMP pela obtenção de imagens SEM;

Ao Instituto de Química da UNICAMP pela realização das medidas de CHN;

Aqueles que venham a ler este trabalho desejo que ele possa ser útil e passe um pouco do que aprendi;

Ao CNPq pela bolsa concedida.

*"I see the bad moon rising  
I see trouble on the way  
I see earthquakes and lightning?  
I see bad times today*

*Don't go around tonight  
Well, it's bound to take your life  
There's a bad moon on the rise*

*I hear hurricanes blowing  
I know the end is coming soon  
I fear rivers overflowing  
I hear the voice of rage and ruin*

*Don't go around tonight  
Well, it's bound to take your life  
There's a bad moon on the rise*

*All right*

*Hope you got your things together  
Hope you are quite prepared to die  
Looks like we're in for nasty weather  
One eye is taken for an eye*

*Don't go around tonight  
Well, it's bound to take your life  
There's a bad moon on the rise"*

[Creedence Clearwater Revival.]

# RESUMO

Atualmente a biomassa tem sido utilizada como fonte renovável para a geração de energia, através de sua combustão, e para a produção de carvão e biocombustíveis. Esta Dissertação tem como proposta o aproveitamento alternativo de biomassa para a produção de novos materiais carbonáceos, buscando entender suas propriedades e, desta forma, vislumbrar novas aplicações. A obtenção destes (nano)materiais foi realizada dentro dos conceitos da produção sustentável de materiais. Desta forma, utilizou-se a metodologia de carbonização hidrotérmica (HTC) e resíduos da biomassa (quitosana) como fonte precursora para a preparação dos (nano)materiais. Os (nano)materiais obtidos (carbono hidrotérmico) a partir das diferentes preparações, variando-se o tempo e a temperatura da carbonização, foram caracterizados quanto à sua estrutura, morfologia, composição e textura. Os diferentes carbonos hidrotérmicos preparados apresentaram baixo ordenamento estrutural, característico de carbono amorfo. Em relação à composição, os teores de carbono aumentam com a elevação do tempo e da temperatura de tratamento atingindo um patamar em aproximadamente 55 %. Por outro lado, os teores de nitrogênio permanecem entre 5 e 6 %, independente dos parâmetros de preparação. Adicionalmente, grupos funcionais hidroxila, ácidos carboxílicos, aminas e amidas ainda permanecem ou são gerados em na superfície do material. Os carbonos hidrotérmicos apresentam partículas com tamanho da ordem de microns, com morfologia de placas irregulares e são constituídas de agregados de nanopartículas e possuem áreas superficiais no intervalo de 60-290  $m^2/g$ , dependendo dos parâmetros de síntese. Além disso, a quitosana e o carbono hidrotérmico foram pirólisados visando compará-los do ponto de vista estrutural, composicional, morfológico e textural. A pirólise do carbono hidrotérmico promoveu a formação de uma estrutura do tipo grafitica, porém muito defeituosa. A porcentagem em carbono dos produtos aumentou com o incremento da temperatura de pirólise, corroborando com os resultados de FTIR, nos quais sugerem a perda dos grupos funcionais. Aproximadamente 7 % de nitrogênio continua inserido na estrutura após o tratamento térmico, gerando, desta forma, um material carbonáceo dopado com nitrogênio. A pirólise do carbono hidrotérmico a 600 °C levou a um produto com área superficial de aproximadamente 420  $m^2/g$ , sendo sete vezes maior do que a área de seu precursor. A morfologia das partículas durante o processo de pirólise não foi drasticamente modificada, porém observa-se através das imagens SEM a formação macroporos superficiais. Na pirólise direta da quitosana, o aumento da temperatura também acarreta na formação de uma estrutura do tipo grafitica, passando por um intermediário de baixo ordenamento estrutural. A conversão em carbono não foi de 100 %, uma vez que se observou perda de material por volatilização durante as reações. A área superficial foi de 82  $m^2/g$  quando a pirólise foi realizada a 300 °C e aproximadamente nula para maiores temperaturas, indicando a formação de um sólido não poroso. Dadas às características dos nanomateriais produzidos, estes poderão ser aplicados como suporte para catalisadores, novos adsorventes e em agricultura.

# ABSTRACT

Currently, biomass has been used as renewable source for energy generation through the combustion process and also for producing biochars and biofuels. In this study, it has been reported an alternative use of biomass to produce new carbonaceous materials aiming to understand their properties to search new applications. The obtained nanomaterials were produced through sustainability approaches. This way, hydrothermal carbonization method (HTC) was used to prepare the nanomaterials, in which chitosan was applied as precursor. Distinct preparations of the nanomaterials (hydrothermal carbon) by varying the carbonization time and temperature were achieved. The nanomaterials were characterized to evaluate their structural, morphological, compositional and textural features. Typical low structural ordering of amorphous carbon was observed for the hydrothermal carbons. Compositional results have shown that the carbon contents increased with increasing both time and temperature of carbonization, reaching carbon amounts up to 55 %. Nitrogen contents varied from 5 to 6 %, independently of the reaction parameters, on the other hand. Additionally, hydroxyl, amines and amides functional groups remained or were produced on solid surfaces. Irregular plate-like morphologies possessing aggregated nanoparticles in micrometer range were observed over the hydrothermal carbons. Indeed, they had surface areas values in the 60-290  $m^2/g$  range, depending on the synthesis parameter established. Besides, both chitosan and hydrothermal carbons were pyrolysed in order to compare their aforesaid features. Pyrolysis of the hydrothermal carbons resulted in a defective graphitic-type structure formation. For hydrothermal carbon pyrolysis, the carbon amounts increased with the temperature increments, in accordance with the FTIR results, suggesting a loss of the abovementioned functional groups. After treating the solid with different temperatures, about 7 % of nitrogen was included into the solid structure and it results in a nitrogen-doped carbonaceous material. Hydrothermal carbon pyrolysed at 600 °C displayed a product with surface area around 420  $m^2/g$ , being seven times higher than that of the precursor counterparts. Although the morphology of the particles was not strongly affected, surface macropores were observed. By increasing the temperature of the pyrolysis process, the direct pyrolysed chitosan exhibited also a graphitic-type structure formation and this structure is originated from a low ordering intermediate. Due to the materials volatilization loss during the chitosan pyrolysis, the conversion of carbon was lesser than 100 %. When pyrolysis was achieved at 300 °C, surface area of the solids was 82  $m^2/g$  and the textural parameters dropped to values close to zero, indicating a non-porous solid up to 300 °C. The features of the nanomaterials produced in this work enable them to act as catalysts supports, new adsorbents and showing promise in agriculture fields as well.

# Lista de Tabelas

1	Alguns tipos de pirólise e os rendimentos de seus produtos. Adaptado de Libra et al. [19] . . . . .	p. 28
2	Atribuição tentativa dos modos vibracionais das quitosanas CHP e CHPs.	p. 46
3	Atribuição tentativa para os eventos térmicos da CHP com suas respectivas quantidades de massas perdidas em atmosfera de ar sintético. . .	p. 47
4	Atribuição tentativa para os eventos térmicos da CHP com suas respectivas quantidades de massas perdidas em atmosfera de inerte de $N_2$ . . .	p. 48
5	Parâmetros reacionais das carbonizações hidrotérmicas e teores de sólidos, massa recuperada e grau de carbonização. . . . .	p. 52
6	Atribuição tentativa dos eventos térmicos com suas respectivas quantidades de massas perdidas em atmosfera ar sintético e a massa remanescente das cinzas. . . . .	p. 58
7	Atribuição tentativa dos eventos térmicos com suas respectivas quantidades de massas perdidas sob fluxo de nitrogênio e as massas remanescente.	p. 60
8	Atribuição tentativa dos modos vibracionais do carbono hidrotérmico obtido a 160 °C. . . . .	p. 66
9	Atribuição tentativa dos modos vibracionais dos diferentes carbonos hidrotérmicos obtidos a 180 °C. . . . .	p. 68
10	Atribuição tentativa dos modos vibracionais dos materiais obtidos a partir da pirólise do carbono hidrotérmico . . . . .	p. 79
11	Atribuição tentativa dos modos vibracionais dos produtos da pirólise direta da quitosana (CHP). . . . .	p. 92

# Lista de Figuras

1	(a) Diagrama da matriz energética mundial aptada da IEA 2012 [3] e (b) Diagrama da matriz energética brasileira adaptada da BEN 2012 (ano base 2011) [1]. . . . .	p. 20
2	Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa [8]. . . . .	p. 22
3	Autoclave ao lado do copo de Teflon <sup>®</sup> . . . . .	p. 24
4	Mecanismo para o HTC utilizando como fonte precursora de carbono o lodo formado no tratamento de águas residuais. Adaptado de Chao et al. [37]. . . . .	p. 25
5	Reações envolvidas na carbonização hidrotérmica dos carboidratos xilose, frutose e compostos fenólicos. Adaptado de Ryu et al [34]. . . . .	p. 26
6	Mecanismos das reações do HTC/pirólise de biomassa e seus respectivos produtos. Adaptado de Libra et al. [19]. . . . .	p. 29
7	Mecanismo das transformações da estrutura química do carbono hidrotérmico obtido a partir do tratamento hidrotérmico realizado sob condições moderadas e posteriormente pirolisado e da carbonização hidrotérmica em altas temperaturas usando carboidratos como fonte de carbono. Adaptado de Falco et al. [46]. . . . .	p. 30
8	(a) Estrutura química da quitosana ou quitina dependendo do grau de desacetilação (DA); (b) unidade acetilada (amida); (c) unidade desacetilada (amina) [50]. . . . .	p. 32
9	Representação do procedimento experimental da síntese do carbono hidrotérmico. . . . .	p. 36
10	Procedimento experimental da obtenção dos teores de sólidos dissolvidos (S.D) e totais (S.T). . . . .	p. 38
11	Difratogramas comparativos entre os precursores (a) CHPs e (b) CHP. . . . .	p. 43

## Lista de Figuras

12	Espectros FTIR das quitosanas (a) CHP e (b) CHPs. . . . .	p. 45
13	Análise termogravimétrica da CHP sob fluxo de (a) ar sintético e (b) Nitrogênio. . . . .	p. 48
14	(a) Espectro EDS da CHP calcinada a 800°C, (b) Inset da região tomada para a obtenção dos espectros de EDS e (c) resultados semi-quantitativos dos elementos presentes. . . . .	p. 49
15	Imagens SEM da a) CHP e b) das cinzas da CHP obtidas através da calcinação a 800 °C por 1 h. . . . .	p. 50
16	(a) e (b) Imagens TEM da amostra CHS-1.d e (c) distribuição do tamanho de partículas da amostra CHS-1.d obtidas por DLS. . . . .	p. 53
17	Análise elementar CHN do carbono hidrotérmico em diferentes tempos obtidos a: (a) a 160 °C e (b) a 180 °C. Razões entre as porcentagens em massa dos constituintes do carbono hidrotérmico obtido em diferentes tempos a: (c) a 160 °C e (d) a 180 °C. . . . .	p. 55
18	(a) Curvas TGA em atmosfera de ar sintético do carbono hidrotérmico obtido a 160 °C e (b) derivada primeira da curva TGA do respectivo carbono hidrotérmico: (I) CHP, (II) CHS-1.d, (III) CHS-1.v e (Iv) CHS-1.q. . . . .	p. 57
19	(a) Curvas TGA sob fluxo de N <sub>2</sub> dos carbonos hidrotérmicos e (b) derivada das curvas TGA dos referidos carbonos hidrotérmicos: (I) precursor, (II) CHS-2.s, (III) CHS-1.d, (Iv) CHS-2.d, (v) CHS-1.v, (vI) CHS-2.v, (vII) CHS-1.q e (vIII) CHS-2.q. . . . .	p. 59
20	Difratogramas de raios-X (XRD) do carbono hidrotérmico sintetizados a: (a) 160 °C e (b) 180 °C. (c) Inset do XRD para o porta amostra. . .	p. 62
21	Espectros FTIR das amostras carbonizadas a 160 °C. . . . .	p. 65
22	Espectros FTIR das amostras carbonizadas a 180 °C. . . . .	p. 67
23	Espectro Raman do carbono hidrotérmico: (a) 180 °C por 120 h e (b) 160 °C por 120 h. . . . .	p. 69
24	Imagens SEM do carbono hidrotérmico obtido por: (a) e (b) a 160 °C por 48 h; (c) e (d) a 180 °C por 48 h e (e) e (f) a 180 °C por 120 h. . .	p. 71

## Lista de Figuras

- 25 (a) Área superficial vs tempo de reação; (b) volume de poros vs tempo de carbonização e (c) diâmetro médio de poros vs tempo de síntese do CHS. . . . . p. 72
- 26 Distribuição dos diâmetros de poros do CHS obtido: (a) 48 h a 160 °C; (b) 12 h a 160 °C; (c) 48 h a 180 °C; (d) 12 h a 180 °C e (e) 6 h a 180 °C p. 73
- 27 (a) Resultados das análises elementares CHN para as diferentes temperaturas de tratamento térmico, (b) e (c) relações entre os diferentes constituintes do produto de pirólise em função da temperatura. . . . . p. 74
- 28 XRD do material obtido pelo tratamento térmico do carbono hidrotérmico. p. 76
- 29 Espectros FTIR do produto de pirólise do carbono hidrotérmico. . . . . p. 77
- 30 Espectros Raman dos produtos de tratamento térmicos nas linhas de Laser: 532 nm (2,33 eV) e 633 nm (1,96 eV) . . . . . p. 81
- 31 Evolução das bandas D e G quando excitada por: (a) 2,33 eV e (b) 1,96 eV. Razão entre as intensidades das bandas D e G para as energias de excitação iguais a: (c) 2,33 eV e (d) 1,96 eV. Mudanças no tamanho do cristalito com a temperatura quando excitado por (e) 2,33 eV e (f) 1,96 eV. . . . . p. 83
- 32 Imagens SEM do carbono hidrotérmico pirolisado: (a) e (b) CHS-1.q-200; (c) e (d) CHS-1.q-600 e (e) e (f) CHS-1.q-800. . . . . p. 84
- 33 (a) Área superficial obtida pelo método de BET do produto de pirólise do carbono hidrotérmico. (b) Volume de poros do produto de tratamento térmico da amostra CHS-1.q. (c) Variação do diâmetro médio de poros com a temperatura de síntese. . . . . p. 85
- 34 Distribuição de tamanho de poros para o carbono hidrotérmico pirolisado nas temperaturas indicadas. . . . . p. 86
- 35 Difratogramas de raios-X do carbono obtido pela pirólise da quitosana. p. 89
- 36 Espectro FTIR do tratamento térmico da quitosana. . . . . p. 91

*Lista de Figuras*

- 37 (I) Espectros Raman dos materiais obtidos a partir da pirólise direta da quitosana submetida a temperatura de: (a) 400 °C; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C e (e) 800 °C; (II) Deslocamento das bandas D e G vs a temperatura do tratamento térmico e (III) relação entre as intensidades das bandas D e G vs a temperatura de pirólise. . . . . p. 95
- 38 (a) Área superficial obtida pelo método BET dos produtos da pirólise direta da quitosana. (b) Volume de poros do tratamento térmico da CHP. p. 96
- 39 Imagens SEM do carbono obtido através da pirólise direta da quitosana nas temperaturas: (a) e (b) 300 °C; (c) e (d) 600 °C e (e) e (f) 800 °C. p. 97

# Lista de Símbolos

$L_a$	Tamanho médio do cristalito
$\nu_s$	Estiramento simétrico do modo vibracional
$\nu_a$	Estiramento assimétrico do modo vibracional
$\delta$	Deformação angular da vibração
$\theta$	Ângulo de difração de Bragg
$\lambda$	Comprimento de onda

# Lista de Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Área superficial específica obtida pelo método Brunauer, Emmet, Teller
BJH	Distribuição de tamanho de poros obtido pelo método Barrett, Joyner, Halenda
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DA	Grau Médio de acetilação
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
HTC	Carbonização hidrotérmica
IUPAC	"International Union of Pure and Applied Chemistry", União Internacional de Química Pura e Aplicada
Raman	Espectroscopia Raman
S.D	Sólidos Dissolvidos
S.R	Sólidos Recuperados
S.S	Sólidos Suspensos
S.T	Sólidos Totais
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UV-vis	Espectroscopia de Adsorção no Ultra-violeta Visível
XRD	Difração de Raios-X
%R	Rendimento em Massa

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	p. 19
1.1	Produção de Materiais à Base de Carbono . . . . .	p. 20
1.2	Biomassa . . . . .	p. 21
1.3	Carbonização Hidrotérmica . . . . .	p. 23
1.3.1	Materiais Preparados por HTC sob Condições Moderadas . . . . .	p. 24
1.4	Pirólise . . . . .	p. 27
1.4.1	Mecanismos das Reações Pirolíticas . . . . .	p. 28
1.5	A Biomassa Precursora do Carbono Hidrotérmico (Quitosana) . . . . .	p. 31
1.5.1	Resíduos da Produção de Camarão . . . . .	p. 31
1.5.2	Quitosana . . . . .	p. 31
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	p. 33
2.1	Objetivo Geral . . . . .	p. 33
2.2	Objetivos específicos . . . . .	p. 33
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	p. 34
3.1	Preparação das Amostras . . . . .	p. 34
3.1.1	Reagentes Utilizados nas Sínteses . . . . .	p. 34
3.1.2	Preparação do Carbono Hidrotérmico . . . . .	p. 34
3.1.3	Pirólise do Carbono Hidrotérmico . . . . .	p. 35
3.1.4	Pirólise da Quitosana . . . . .	p. 36
3.2	Caracterizações Físico-Química . . . . .	p. 37

## Sumário

3.2.1	Determinação do pH . . . . .	p. 37
3.2.2	Determinação dos Teores de Sólidos . . . . .	p. 37
3.2.2.1	Determinação dos Teores de Sólidos Totais (S.T) e Sólidos Dissolvidos (S.D) . . . . .	p. 37
3.2.2.2	Determinação da Massa Recuperada no Tratamento Hidrotérmico . . . . .	p. 38
3.2.3	Análise Elementar via CHN . . . . .	p. 39
3.2.4	Análise Termogravimétrica (TGA) . . . . .	p. 39
3.2.5	Difratometria de Raios X (XRD) . . . . .	p. 39
3.2.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	p. 40
3.2.7	Espectroscopia Raman . . . . .	p. 40
3.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS) . . . . .	p. 40
3.2.9	Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) . . . . .	p. 41
3.2.10	Espalhamento de luz dinâmico (DLS) e Potencial Zeta . . . . .	p. 41
3.2.11	Propriedades Texturais: Área Superficial Específica (BET) e Volume de Poros (BJH) . . . . .	p. 41
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>p. 42</b>
4.1	Caracterização do Precursor (CHP) . . . . .	p. 42
4.2	Caracterização do Carbono Hidrotérmico . . . . .	p. 51
4.3	Pirólise do Carbono Hidrotérmico . . . . .	p. 74
4.4	Pirólise da quitosana (CHP) . . . . .	p. 88
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS</b>	<b>p. 98</b>
	<b>Perspectivas e/ou Trabalhos Futuros</b>	<b>p. 101</b>
	<b>Referências</b>	<b>p. 102</b>

---

# 1 Introdução

---

A matriz energética mundial é constituída em maior parte de petróleo, gás natural, carvão mineral e nuclear [1–5], conforme dados da Agência Internacional de Energia (IEA) apresentados resumidamente na Figura 1.a. O Brasil tem sua matriz energética composta por uma parcela considerável de fontes não renováveis, como mostrado pelo Ministério de Minas e Energia (Figura 1.b). Tais fontes correm o risco de escassez, possuem diversos problemas em seu uso, são caras e controladas por poucos países que detêm as fontes de extração e/ou o conhecimento tecnológico de transformação. Além disso, os produtos de suas queimas são responsáveis pela poluição atmosférica [4–7].

Nesse contexto, estudos voltados para o desenvolvimento sustentável e para o aproveitamento amplo da biomassa têm sido intensamente desenvolvidos nas últimas décadas [5]. O Brasil apresenta um potencial para se tornar um grande produtor de energia a partir de biomassa. Adicionalmente, também apresenta potencial para o desenvolvimento de novos materiais provenientes de recursos renováveis. O mesmo possui uma extensão territorial de aproximadamente 8,5 milhões de  $km^2$  e um clima favorável na produção de biomassa [8]. O investimento em fontes alternativas renováveis na produção de energia tem aumentado nos últimos anos, principalmente, com a criação do Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA) [9]. Este investimento em fontes renováveis possibilita a ampliação da produção de energia e diminui os impactos ambientais e sociais da expansão do sistema de geração e de distribuição [9].

A biomassa possui potencial como substituinte de fontes de carbono não renováveis, seja na produção de combustíveis ou seja na produção de materiais carbonáceos. Porém, apresenta algumas desvantagens tais como: o transporte, o desmatamento, o volume e as tecnologias de produção e/ou transformação.

O Brasil tem como peculiaridade o uso de carvão vegetal (ao invés de carvão mineral) como termo-redutor na produção de aço e ferro-gusa pelas indústrias siderúrgicas [10].

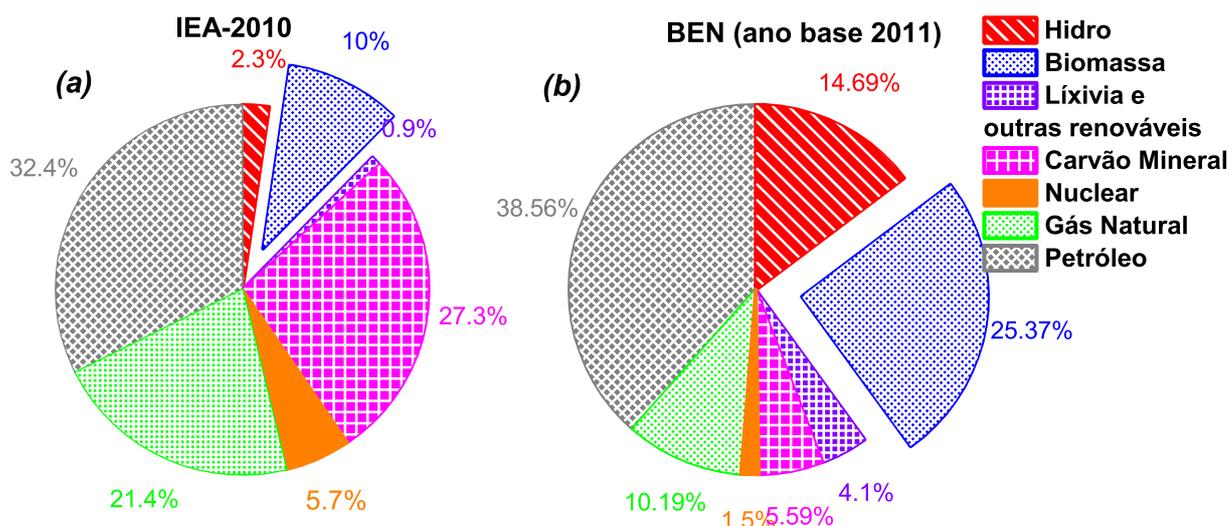


Figura 1: (a) Diagrama da matriz energética mundial aptada da IEA 2012 [3] e (b) Diagrama da matriz energética brasileira adaptada da BEN 2012 (ano base 2011) [1].

Contudo, a produção de carvão vegetal possui um rendimento baixo em massa e sem qualquer aproveitamento de coprodutos, além de causar desmatamento [10]. Desta forma, o uso de novas tecnologias para agregação de valor à biomassa faz-se necessário. Devido a esta necessidade, neste Trabalho será apresentado uma metodologia de preparação de novos materiais carbonáceos a partir de biomassa visando agregar valor a tal matéria-prima.

## 1.1 Produção de Materiais à Base de Carbono

A complexidade das aplicações buscando o desenvolvimento de novos produtos tem demandado a produção de novos materiais [6]. Dentre estes destacam-se aqueles à base de carbono, tais como: nanotubos, fulerenos, grafeno, carvão ativado e, mas recentemente, quantum dots, devido suas propriedades diferenciadas, por exemplo, luminescência, transporte eletrônico, adsorção, dentre outras. A preparação destes materiais carbonáceos pode ser realizadas por diferentes técnicas *top-down* e/ou *bottom-up*, tais como: ablasão por laser, descarga por arco, deposição química de vapor (CVD), tratamento solvotérmica, carbonização hidrotérmica e pirólise [11]. Estes métodos destinam-se a preparação de materiais nanoestruturados e nanopartículas com diferentes morfologias, porosidades, bem como, uma variada composição química. Mesmo com diversas possibilidades de aplicação faz-se necessário buscar métodos de produção ambientalmente adequados na obtenção de materiais à base de carbono.

Do ponto de vista da fonte precursora (matéria-prima), a biomassa, resíduos do agro-negócios, assim como moléculas extraídas da biomassa, são excelentes fontes de partida dada sua acessibilidade e abundância, levando assim a uma abordagem sustentável para sintetizar materiais. A produção em larga escala de destes materiais carbonáceos originados de biomassa, pode contribuir para restabelecer o ciclo de carbono do planeta. No entanto, a biomassa como precursor de carbono apresenta alguns desafios, principalmente, decorrentes da sua composição heterogênea e estrutura complexa, exigindo um pré-tratamento ou a separação em suas unidades básicas ou novas tecnologias de síntese capaz de lidar com tais características. Além disso, esta tecnologia deve ser projetada em relação aos requisitos de sustentabilidade e da Química Verde, o que acrescenta mais um desafio para o caminho da exploração bem sucedida de biomassa como precursora de carbono [12].

## 1.2 Biomassa

Define-se biomassa como todo recurso renovável de origem animal ou vegetal cuja composição seja basicamente matéria orgânica [8]. Exemplos podem ser resíduos agrícolas oriundos da produção de soja, cana-de-açúcar, arroz, entre outras, resíduos florestais advindos da produção de celulose madeira e lenha e rejeitos industriais e urbanos. A biomassa, além de renovável, é a fonte de energia utilizada pelo homem posterior a estrela de quinta magnitude (Sol). A Figura 2 apresenta um diagrama esquemático dos processos de conversão da biomassa em energia. Tal fonte energética possui algumas vantagens sobre os combustíveis fósseis, tais como: não produzem poluentes causadores da chuva ácida e mantém o nível de dióxido de carbono equilibrado quando produzido a partir de plantas [13].

O aproveitamento da biomassa para a produção de energia pode ser feito através da combustão direta, processos termoquímicos (gaseificação: transforma combustíveis sólidos em gasosos; pirólise ou carbonização: converte a biomassa em um material sólido com alto índice de carbono; liquefação: obtêm-se produtos combustíveis líquidos e transesterificação: conversão da biomassa no biodiesel) ou processos biológicos (digestão anaeróbia: consiste na decomposição do material pela ação de bactérias sem a presença de ar, obtendo como produto final o biogás e fermentação: processo onde utiliza-se usualmente leveduras para transformar biomassa em álcool) [8], como indicado na Figura 2. Outro processo é transformar a biomassa via carbonificação, transformando-se em produtos com percentuais de carbono cada vez maiores, via a redução progressiva da umidade e redução

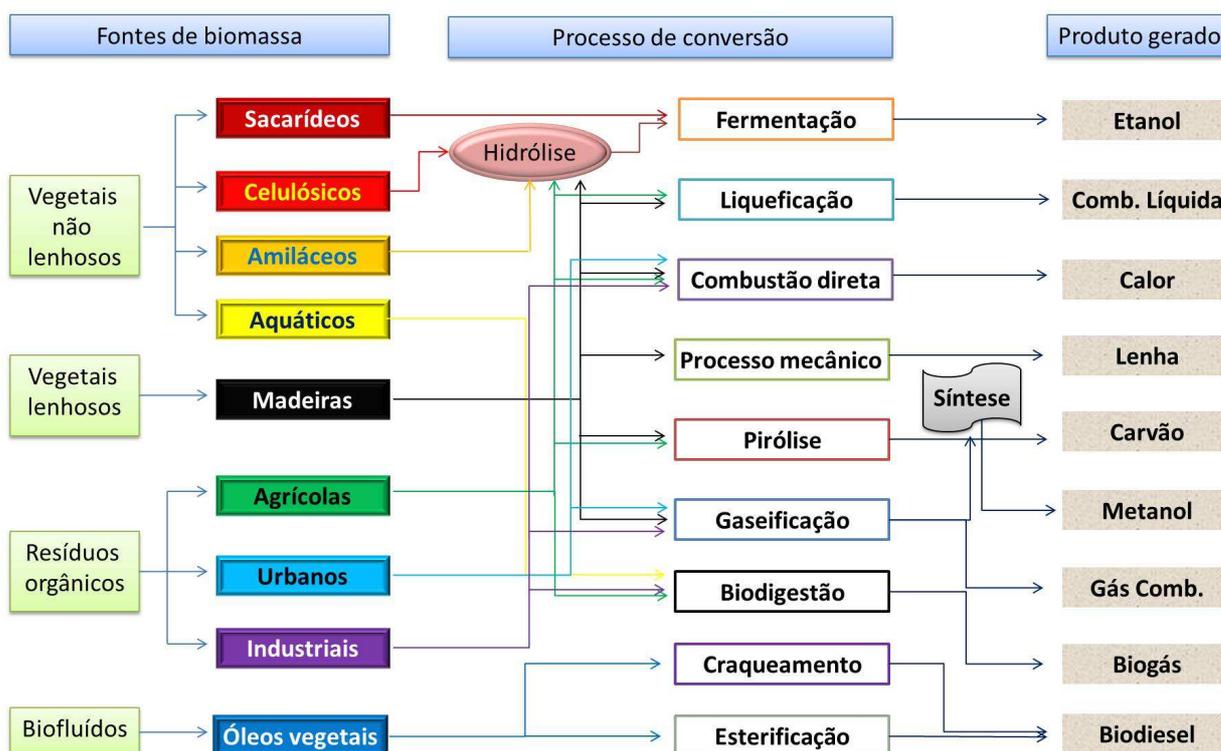


Figura 2: Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa [8].

dos teores de hidrogênio e de oxigênio. Nesse processo a biomassa vai se tornando fossilizada e dando origem aos combustíveis fósseis [13]. O mais jovem desses combustíveis é a turfa. Este material é uma mistura heterogênea de compostos orgânicos, parcialmente decompostos (material lenhoso, arbustos, líquens e musgos) e compostos inorgânicos que se acumularam num ambiente saturado de água doce por um longo período de tempo [14]. Do ponto de vista geológico, a turfa é um solo ou *rocha* formada nos últimos 10.000 anos, representando o estágio inicial do processo de transformação e metamorfismo que passa pelo carvão e chega até o grafite [15]. Como sua taxa de acumulação é pequena de 5 a 15 cm por século ela é considerada um combustível não renovável [15].

Como processo natural de formação de turfa demora milhares de anos. Muitos trabalhos estão buscando a reprodução química de formação do carbono tipo turfa. A carbonização hidrotérmica (HTC) ou tratamento hidrotérmico é um método promissor e de baixo custo, além de ser um processo considerado ambientalmente adequado e que poderia ser utilizado para este propósito.

## 1.3 Carbonização Hidrotérmica

O conceito de desenvolvimento sustentável de materiais coloca em foco uma área da inovação que se preocupa não somente com a preservação dos recursos, mas também com o desenvolvimento dos processos industriais ecologicamente corretos [11, 16]. Desta forma, tal desenvolvimento aspira produzir materiais de alta qualidade através de processos e tecnologias ambientalmente adequados utilizando recursos renováveis como fontes de matérias-primas [11, 17, 18].

Neste contexto, a carbonização hidrotérmica (HTC) é um método indicado para converter biomassa ou seus derivados em (nano)materiais à base de carbono, por ser uma metodologia de produção que não prejudica o meio ambiente [17, 18]. As vantagens na preparação de (nano)materiais oferecidas pela técnica HTC sob condições relativamente moderadas são: baixas temperaturas ( $130-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) de processamento, a pressão é autogerada, utiliza-se meio reacional aquoso, pode ocorrer na ausência de catalizadores e surfactantes, não necessita secar a matéria-prima precursora, possui elevada taxa de conversão a carbono, tem um baixo consumo de energia, baixo custo tecnológico, fácil execução e capacidade de produção em larga escala [11, 17–26]. Trata-se de um processo complexo do ponto de vista químico, onde muitas reações podem ocorrer ao mesmo tempo tais como: quebra dos biopolímeros em seus respectivos monômeros, desidratação, desidrogenação, polimerização, condensação, isomerização e passivação [11, 18, 20, 27, 28].

Dependendo dos parâmetros de síntese, o processo HTC pode ser classificado como:

1. HTC em alta temperatura ( $300-800\text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressão de  $30-100\text{ atm}$ ); metodologia aplicada na produção de nanotubos de carbono, grafite e carvão ativado [11, 24];
2. HTC sob condições moderadas ( $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 40\text{ atm}$ ), geração de vários materiais carbonáceos com partículas de diferentes tamanhos, morfologias e superfície com diferentes grupos funcionais [11, 24, 29];
3. HTC em meio alcalino; realiza a síntese em meio básico, também pode produzir óxidos de metais de transição, ponto quânticos de carbono (*carbon nanodots* ou *C-dot*) [30], entre outros materiais;
4. HTC catalítico, utiliza-se um catalisador para decomposição da matéria orgânica levando à produção de combustível gasoso [31].

Experimentalmente, o processo HTC é o aquecimento dos reagentes/soluto e água/solvente

em um ambiente fechado, chamado autoclave (Figura 3). Nestas condições, as propriedades da solução tais como densidade, viscosidade e solubilidade, entre outras, se comportam diferente do que é esperado à temperatura ambiente [32]. No aquecimento, o calor é transferido para a superfície do metal por condução, convecção e/ou radiação, e para o interior da autoclave aquecendo o meio reacional por condução térmica. Este trabalho adotou o método HTC sob baixas temperaturas em condições moderadas.



Figura 3: Autoclave ao lado do copo de Teflon®.

### 1.3.1 Materiais Preparados por HTC sob Condições Moderadas

Esferas de carbono da ordem de poucos microns são obtidas através do tratamento hidrotérmico em baixas temperaturas, utilizando como precursores derivados de biomassa e moléculas tais como: glicose, sacarose, hidroximetilfurfural (HMF), furfural, xilose, frutose, ciclodextrinas, celulose e amido [11,25,33–35]. Heilmann et al. [26] mostraram que o processo HTC tem como produto final estruturas irregulares constituídas de um aglomerado de partículas quando utiliza-se microalgas como precursor. Zhao et al. [36] revelaram que o produto do tratamento térmico da quitosana e da glucosamina sob carbonização hidrotérmica a 180 °C por uma noite é também formado por aglomerados de partículas. Titirici e Antonietti [11] apresentaram um trabalho de revisão indicando que a morfologia dos produtos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de carboidratos ou biomassa insolúveis em água é formada por superfícies irregulares tipo esponja, composta de nanoporos, que possuem grupos funcionais oxigenados. O carbono hidrotérmico possui composição, morfologia e textura que dependem dos parâmetros de síntese e da biomassa precursora. Por outro lado, sua estrutura não apresenta um ordenamento regular a longa e média distância, assemelhando-se ao carbono amorfo.

Chao et al. [37] propuseram um mecanismo para a carbonização realizada à partir do tratamento hidrotérmico do lodo produzido em estações de tratamento de água residuais. O esquema da Figura 4 mostra o mecanismo de formação do carbono hidrotérmico.

Este processo pode ocorrer por dois caminhos: conversão direta da biomassa sólido-sólido, sofrendo uma perda da matéria volátil por reações de condensação, desidratação e descarboxilação formando um material chamado de carvão (*char*); No outro caminho, os constituintes do lodo (carboidratos e proteínas), sofrem hidrólise transformando-se nas suas unidades básicas (glicose, frutose e aminoácidos). A glicose ou a frutose são convertidas via desidratação em 5-hidroximetilfurfural (HMF). Adicionalmente, ocorre uma polimerização do HMF formando um agregado de partículas com morfologia esférica, formando compostos similares ao coque. Tal produto é acumulado ao longo do tempo de carbonização e uma parte do HMF é dissolvido na fase líquida. Para os aminoácidos ocorre a reação de Maillard formando compostos cíclicos contendo nitrogênio que também forma coque.

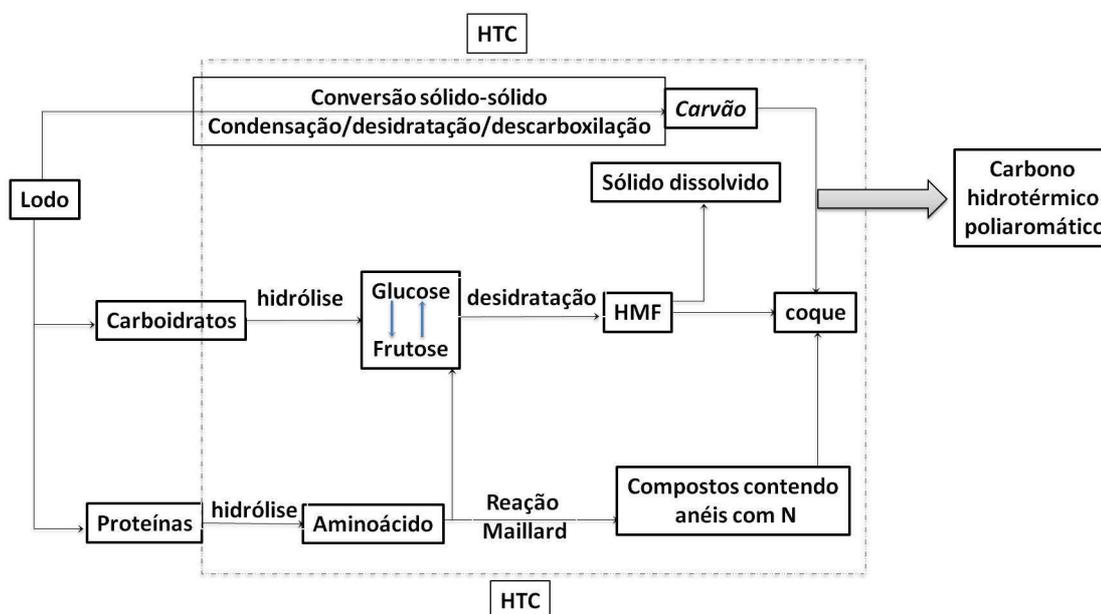


Figura 4: Mecanismo para o HTC utilizando como fonte precursora de carbono o lodo formado no tratamento de águas residuais. Adaptado de Chao et al. [37].

Ryu et al. [34] sugeriram os mecanismos de formação do carbono hidrotérmico obtido da xilose e frutose em meio aquoso contendo compostos fenólicos, como indicado no esquema da Figura 5. Os açúcares sofrem uma desidratação transformando-se em compostos furânicos. Adicionalmente, tais compostos furânicos auto-decompõem em ácidos orgânicos, servindo como catalisadores para a reação de carbonização. A reação com o composto fenólico através de uma desidratação inter-molecular favorece a aromatização, formando um composto aromático de carbono. Finalmente, ocorre os processos de nucleação e crescimento formando esferas de carbono.

Os materiais carbonáceos obtidos da carbonização hidrotérmica de açúcares apre-

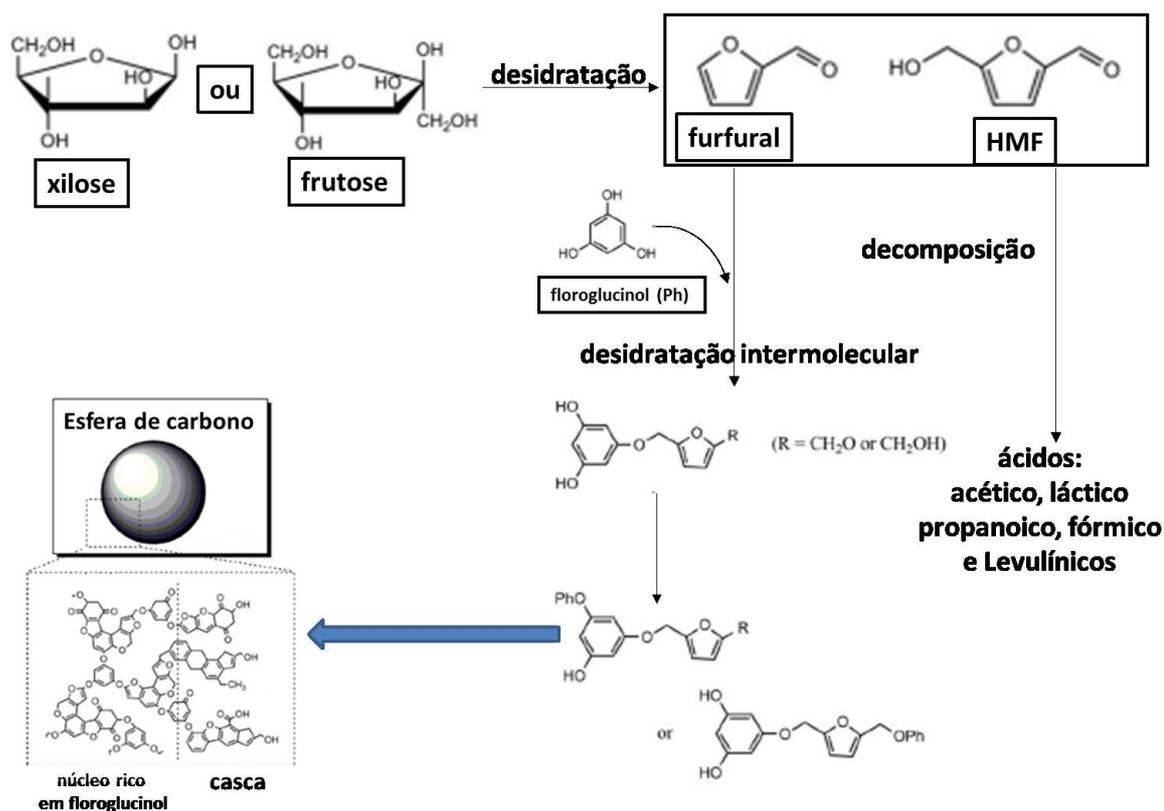


Figura 5: Reações envolvidas na carbonização hidrotérmica dos carboidratos xilose, frutose e compostos fenólicos. Adaptado de Ryu et al [34].

sentam uma morfologia esférica com um núcleo hidrofóbico e uma superfície hidrofílica, possuindo um grande número de grupos funcionais oxigenados. Materiais sem uma estrutura cristalina bem definida, como carboidratos, tendem a perder a estrutura inicial quando submetido ao tratamento hidrotérmico [25]. Biomassas com estrutura celulósicas cristalina, bem organizadas, tendem a preservar sua morfologia, mas formam uma superfície mesoporosa, pela perda de massa com a desidratação durante a carbonização hidrotérmica [25].

Nanopartículas de carbono (*carbon dots* ou *C-dots*) com propriedade de luminescência também podem ser obtidos pela carbonização hidrotérmica de biomassa. A luminescência destes materiais é devido ao efeito de tamanho e passivação superficial. Os parâmetros de síntese e a fonte de carbono na preparação das nanopartículas influenciam nas propriedades de luminescência podendo alterar do azul para o verde em função da natureza das partículas [30, 38–40].

Aplicando a metodologia de carbonização hidrotérmica também é possível produzir nanocompósitos óxidos metálicos/metal@carbono por dois procedimentos distintos: *in situ* e *ex situ*. Na preparação *in situ*, a carbonização hidrotérmica é realizada na presença

dos metais [41]. Por outro lado, na síntese *ex situ*, onde os óxidos metálicos são previamente preparados, o método HTC é usado para revestir a superfície das partículas com carbono [18]. Além disso, os nanocompósitos podem ser utilizados como *templates* na preparação de óxidos metálicos via decomposição térmica da parte carbonácea [18, 41].

Materiais produzidos a partir do HTC apresentam numerosas possibilidades de aplicações, tais como: em agricultura, em adsorção, em catálise, materiais magnéticos, em biologia, armazenamento de energia, fotocatalise, supercapacitores e células de combustíveis [18]. O carbono hidrotérmico poderá substituir ou ser a fonte para negro-de-fumo, carbono ativado, substrato para o cultivo de mudas, entre outros [42]. A técnica de carbonização hidrotérmica mostra-se versátil na preparação de materiais carbonáceos, com morfologia, porosidade e composição controladas. De acordo com as características destes materiais, distintas aplicações ainda podem surgir, e por consequência, levará a agregação de valor à biomassa.

Nesta Dissertação a metodologia de carbonização hidrotérmica sob condições moderadas foi utilizada na preparação de (nano)materiais à base de carbono e nitrogênio, usando como fonte precursora uma biomolécula extraída de resíduos da indústria pesqueira de camarão (quitosana) e avaliou-se os parâmetros tempo (0 a 120 h) e temperatura (140 a 180 °C) nas preparações. Adicionalmente, o carbono hidrotérmico gerado no tratamento hidrotérmico da quitosana foi pirolisado para avaliações estrutural, composicional, morfológica e textural.

## 1.4 Pirólise

A pirólise é uma reação de decomposição termoquímica na ausência de oxigênio, a mesma necessita da inserção de calor, sendo classificada como uma reação endotérmica. Os produtos obtidos da pirólise de biomassa podem ser sólidos, líquidos e gasosos como por exemplo, carvão vegetal, bio-óleo e monóxido de carbono, respectivamente. Os rendimentos e a qualidade destes produtos dependem dos parâmetros de síntese. Quando a pirólise é aplicada na produção de carvão vegetal é conhecida como carbonização. Tal reação é realizada a baixas temperaturas e longos tempos de residência. A geração dos produtos líquidos é realizada a temperaturas moderadas e pequenos tempos. A pirólise realizada em altas temperaturas e por longos períodos de duração, favorece a produção de gases [43]. A Tabela 1, apresenta um resumo dos rendimentos dos produtos obtidos pela pirólise em diferentes condições de síntese, de acordo com Libra et al. [19].

Tabela 1: Alguns tipos de pirólise e os rendimentos de seus produtos. Adaptado de Libra et al. [19]

Tecnologia de Pirólise	Parâmetros de Sínteses <i>Temp.(°C)/Tempo/Taxa(°C/min)</i>	Distribuição de Produtos		
		<i>Sólidos</i>	<i>Líquidos</i>	<i>Gases</i>
Pirólise lenta	~400/horas-dias/muito baixa	35	30	35
Pirólise intermediária	~500/10-20 s/-	20	50	30
Pirólise rápida	~500/1 s/muito alta	12	75	13
Pirólise tipo gaseificação	~800/longo/alta	10	5	85
Pirólise convencional	~600/5-30 min/baixa	-	-	-

A pirólise de biomassa é considerado um processo de ambientalmente adequado, visto que a biomassa libera sua energia na forma de calor e o carbono pode ser liberado na forma de óxidos, metano, entre outros gases. O  $CO_2$  liberado durante a queima é absorvida pela planta no processo de fotossíntese, desta forma não contribui efetivamente para o efeito estufa, pois o ciclo de crescimento e combustão é autossustentável. A biomassa libera calor quando se decompõe em suas moléculas elementares. Este processo acelera a decomposição da biomassa, reciclando o carbono sem adição substancial de  $CO_2$  à atmosfera, ao contrário do que acontece com os combustíveis fósseis [44].

A pirólise de biomassa pode ser utilizada na produção de materiais carbonosos, por exemplo, carvão ativado. O uso desta tecnologia tem como motivações: o gerenciamento de resíduos, a melhoria do solo, a produção de energia (elétrica, combustíveis e calor) e a mitigação das mudanças climáticas [13], visando o desenvolvimento sócio-econômico sustentável.

### 1.4.1 Mecanismos das Reações Pirolíticas

Os mecanismos das reações pirolíticas são similares aos que ocorrem na carbonização hidrotérmica. Estes mecanismo incluem hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização, condensação [19]. A análise comparativa dos processos e produtos obtidos na pirólise e no método HTC está ilustrado na Figura 6. Os materiais formados pelo HTC são: hidrocarbono,  $TOC^1$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$ . Os materiais obtidos pela pirólise são: biocarvão<sup>2</sup>, produtos gasosos, bio-óleo ou alcatrão.

A estrutura do biocarvão a longa e média distância, determinada por difração de

<sup>1</sup>Carbono orgânico total dissolvido no meio aquoso na forma de ácidos orgânicos, furfural, fenóis, entre outros.

<sup>2</sup>carvão ou coque obtido pela pirólise de biomassa.



autores demonstraram que a composição em carbono aumenta com a elevação da temperatura de tratamento térmico e os grupos funcionais oxigenados do carbono hidrotérmico são eliminados a partir de 750 °C. O aumento da temperatura deixa a estrutura mais ordenada formando um material tipo grafite, como discutido anteriormente. Adicionalmente, também leva à formação de micróporos provocando o aumento da área superficial. Titirici et al. [18] afirma que o tratamento térmico sob atmosfera inerte do carbono hidrotérmico possibilita um aumento na área superficial em duas ordens de magnitude. O processo pirolítico leva à eliminação de pequenas moléculas orgânicas formando microporos. Além disso, também remove a superfície hidrofílica formada por grupos oxigenados, aumentando a condutividade eletrônica do material resultante, possibilitando sua aplicação em eletroquímica [18].

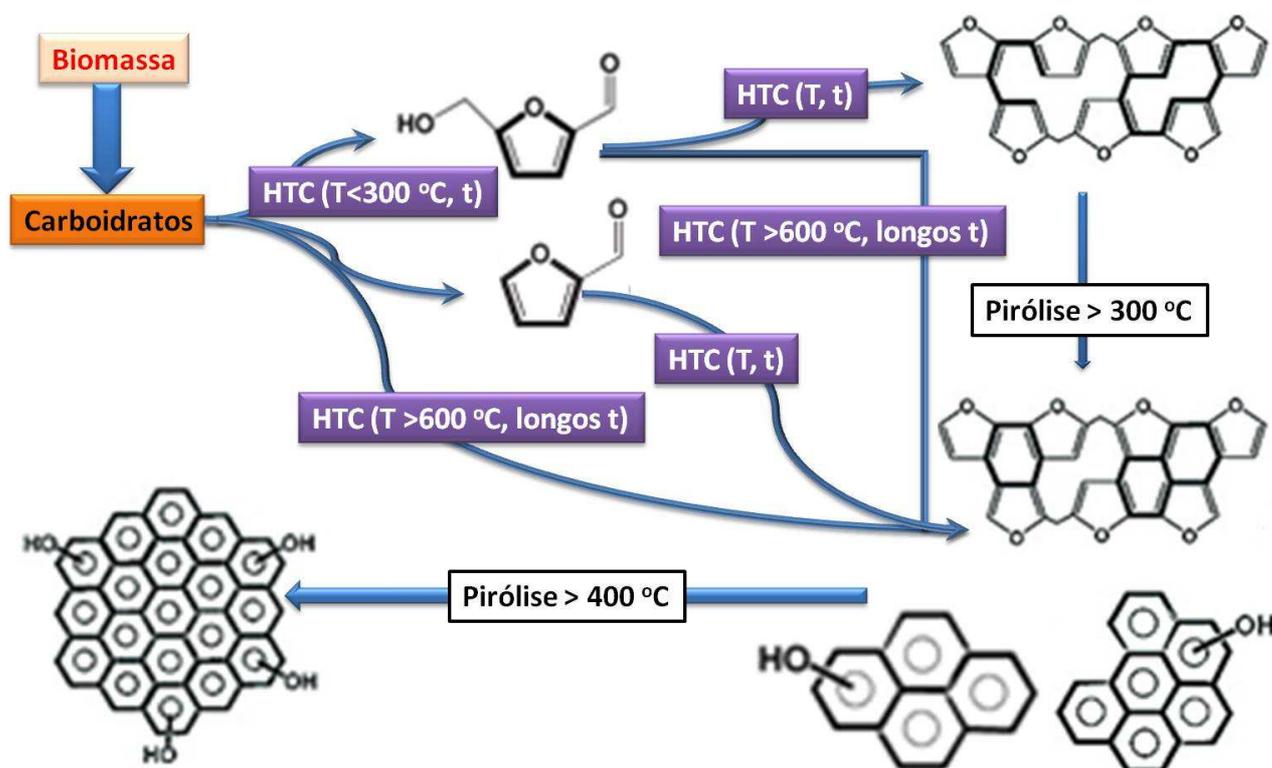


Figura 7: Mecanismo das transformações da estrutura química do carbono hidrotérmico obtido a partir do tratamento hidrotérmico realizado sob condições moderadas e posteriormente pirolisado e da carbonização hidrotérmica em altas temperaturas usando carboidratos como fonte de carbono. Adaptado de Falco et al. [46].

Nesta Dissertação, a pirólise foi realizada em diferentes temperaturas que variam de 200 a 800 °C e com tempo de residência constante de uma hora. A pirólise foi realizada em dois sistemas: no carbono hidrotérmico e na biomassa precursora do carbono hidrotérmico (quitosana).

## 1.5 A Biomassa Precursora do Carbono Hidrotérmico (Quitosana)

### 1.5.1 Resíduos da Produção de Camarão

No Nordeste, a produção anual de camarão das indústrias de crustáceos é de aproximadamente 76 mil toneladas [47]. A cabeça e calda do camarão representam aproximadamente 47 % de sua massa e, conseqüentemente, esta indústria produz grandes quantidades de resíduos. Tais resíduos são biodegradáveis, por isso não provocam acúmulo excessivo na natureza, apesar de causarem problemas de ordem social, por serem desagradáveis no cheiro e atraírem insetos, podendo acarretar danos a saúde humana. A geração de resíduos da indústria de pescado é um grande desafio para os empresários do setor que precisam destinar esses resíduos e não poluírem o ambiente. Por outro lado, a comunidade científica especializada está recebendo estes resíduos e buscando alternativas para o seu aproveitamento e assim tornar a atividade aquícola sustentável e viável ecologicamente [48].

Tendo em vista que o resíduo proveniente de camarão (casca e cabeça) é constituído por 15-20% de quitina (que por ser convertida em quitosana), 25-40% de proteína e 40-55% de carbonato de cálcio, teve-se o interesse em estudar a quitosana, obtida pela a desacetilação da quitina proveniente do resíduo de camarão, na preparação de novos materiais funcionais, buscando alternativas para o desenvolvimento de produtos com maior valor agregado.

### 1.5.2 Quitosana

Quitosana é um polissacarídeo polimérico (biopolímero) [49,50], composto de unidades glicosamina e N-acetil-glicosamina, cujas unidades estão unidas por ligações glicosídicas  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4), conforme mostrado na Figura 8. A quitosana pode ser obtida pelo processo de desacetilação da quitina que constitui a maior parte dos exoesqueletos dos insetos, cascas de crustáceos e parede celular de fungos [51].

Devido a origem natural da quitosana ou obtida pelo tratamento alcalino da quitina, a mesma apresenta composição variável dependente do grau residual de acetilação [50,52-54]. Este biopolímero apresenta uma grande variabilidade em suas propriedades químicas e físicas. Tal variabilidade está relacionada não apenas com a origem da quitosana, mas também com seu histórico de processamento. No estado sólido, a quitosana é um polímero

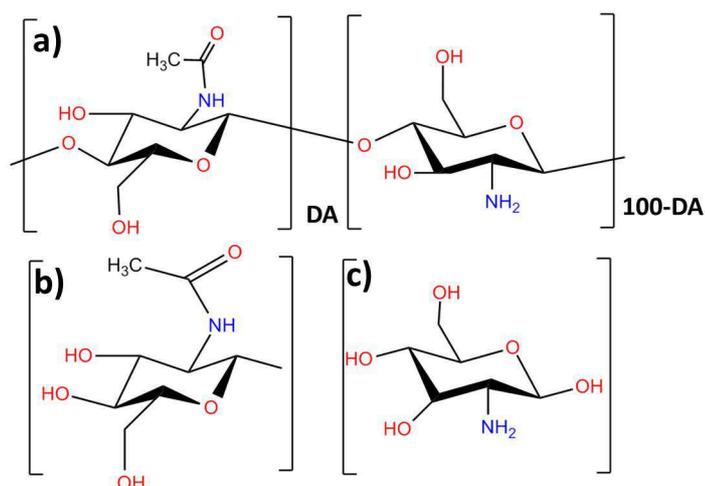


Figura 8: (a) Estrutura química da quitosana ou quitina dependendo do grau de desacetilação (DA); (b) unidade acetilada (amida); (c) unidade desacetilada (amina) [50].

semicristalino com quatro formas polimorfas: três hidratadas e uma anidra [53].

A quitosana também apresenta importantes propriedades biológicas tais como baixa toxicidade, anticoagulante, biodegradável, biocompatível e ainda possui propriedades antibacterianas [53,55]. Quanto a solubilidade, este biopolímero é insolúvel em água, bases, álcool e acetona e completamente solúvel em soluções diluídas de ácidos orgânicos e minerais ( $\text{pH} < 6$ ). A solubilidade em meio ácido da quitosana depende da distribuição dos grupos amins livres. Em tais condições, os grupos  $-\text{NH}_2$  são protonados e a molécula se torna solúvel. Quanto maior a quantidade destes grupos, maior o número de interações eletrostáticas repulsivas entre as cadeias e também maior a solvatação em água [50,52–54,56]. A quitosana também é um ótimo adsorvente de metais pesados, com capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de grupos amino em sua estrutura [54]. A quitosana apresenta peso molecular e cristalinidade dependente do número de unidades acetiladas em sua estrutura [50, 54, 56].

Nesta dissertação utilizou-se a técnica de carbonização hidrotérmica para a preparação de novos materiais à base de carbono e nitrogênio usando quitosana como matéria-prima precursora. Tal processo poderá levar à agregação de valor ao material de partida. Adicionalmente, o carbono hidrotérmico foi pirrolisado e a natureza do (nano)material obtido foi comparado àquela do produto da pirólise direta da quitosana.

---

## 2 Objetivos

---

Este capítulo é dedicado à apresentação dos objetivos desta Dissertação.

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta Dissertação foi:

- Reutilizar resíduos de agricultura/pesca como fontes precursoras (matérias-primas) na preparação de (nano)materiais funcionais à base de carbono e nitrogênio, a partir da técnica carbonização hidrotérmica (HTC).

### 2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta Dissertação foram:

- Preparar (nano)materiais à base de carbono e nitrogênio através da técnica HTC, utilizando quitosana como fonte precursora renovável;
- Avaliar as características estruturais, composicionais, morfológicas e texturais dos carbonos hidrotérmicos (CHS) obtidos em função dos parâmetros de síntese: tempo e temperatura de carbonização;
- Investigar a evolução estrutural, composicional, morfológica e textural, dos CHS submetidos ao tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio e comparar tais características com àquelas obtidas a partir da pirólise direta da quitosana;

---

## 3 Materiais e Métodos

---

Neste trabalho procurou-se entender o mecanismo de formação dos materiais obtidos a partir do processo de HTC e assim mapear rotas de preparação de (nano)materiais à base de carbono e nitrogênio. Adicionalmente, caracterizaram-se os nanomateriais sintetizados. Para tal, utilizaram-se os procedimentos experimentais descrito a seguir:

### 3.1 Preparação das Amostras

A preparação das amostras foi realizada nas instalações do Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LAMFA) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

#### 3.1.1 Reagentes Utilizados nas Sínteses

Todos os reagentes químicos foram utilizados como recebidos, sem qualquer purificação adicional. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água destilada. Os reagentes utilizados foram: quitosana produzida pelo Parque de Desenvolvimento Tecnológico (PADETEC-CE) nomeada (CHP), quitosana adquirida da Sigma-Aldrich com peso molar médio e grau de desacetilação entre 75-85%, sendo chamada (CHPs), hidróxido de sódio com pureza de 97 % obtido da Vetec, ácido acético com pureza de 99,7 % adquirido da Vetec, acetona com pureza de 99,5 % obtido da Synth.

#### 3.1.2 Preparação do Carbono Hidrotérmico

Os nanomateriais de carbono e nitrogênio foram preparadas via HTC usando a CHP e CHPs como fontes de carbono e nitrogênio. Para a fonte CHP, os parâmetros de síntese avaliados foram: tempo da reação (6, 12, 24, 48 e 120 h) e temperatura da reação (140,

160 e 180 °C). Contudo, o uso da CHPs foi limitado a síntese a 180 °C por 48 h para comparação.

Em um procedimento típico [39], como indicado no esquema da Figura 9, em 35 ml de solução de ácido acético 2 % (v:v) dissolveu-se 1,00 g de quitosana, formando uma solução viscosa. A solução foi agitada por 30 min, tornando-se homogênea. Tal solução foi transferida para um copo de Teflon de 60 ml de capacidade. O recipiente foi colocado em um reator de aço inox (Figura 9), fechado e aquecido em um forno tipo mufla da EDG Equipamentos (modelo 3P-S) a 140, 160 e 180 ± 5 °C por 6, 12, 24, 48 e 120 h. Os sólidos obtidos, foram isolados por centrifugação e/ou filtração (Figura 9). A centrifugação foi realizada em uma centrífuga Excelsa II da Tecnal a 3000 rpm por 20 min. O sólido decantado por centrifugação foi lavado com porções 50 ml de água destilada (de 05 a 08 vezes), até o sobrenadante torna-se incolor e pH entre 6-7. Na filtração utilizou-se uma membrana porosa da Millipore de 0,45 μm de HVLP hidrofílico e o material foi lavado com porções 100 ml de água destilada (03 a 05 vezes), até o filtrado torna-se incolor e pH entre 6-7.

Para as reações em que não foram possíveis as separações dos sólidos tanto por centrifugação quanto por filtração, para isolá-los adicionou-se acetona no meio reacional numa razão 5:1 (acetona/suspensão) e, posteriormente, realizou-se a filtração em membrana porosa de 45 μm do tipo HVLP hidrofílico, sendo que o sólido obtido foi lavado em três vezes com 30 ml de acetona.

Os sólidos obtidos foram secos em estufa a 70 ± 10 °C até massa constante. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata e peneirados para uma maior homogeneização de tamanho de partículas. A peneira utilizada foi a de abertura igual a 250 μm. Adicionalmente, as águas-mães (meios reacionais filtrados ou centrifugados) também foram isoladas para futuras caracterizações por apresentar uma coloração vermelha intensa.

As amostras sólidas foram nomeadas de *CHS – XY*, onde *X* é igual a 0, 1 e 2 e representa a temperatura (°C) de carbonização adotada (0 = 140 °C, 1 = 160 °C e 2 = 180 °C) e *Y* é igual a s, d, v, q e 5d que representa o tempo (h) de reação (*s* = 6 h, *d* = 12 h, *v* = 24 h, *q* = 48 h e *5d* = 120 h).

### 3.1.3 Pirólise do Carbono Hidrotérmico

Para os ensaios de pirólise utilizou-se a amostra CHS-1.q. O tratamento térmico foi realizado sob fluxo de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, nas

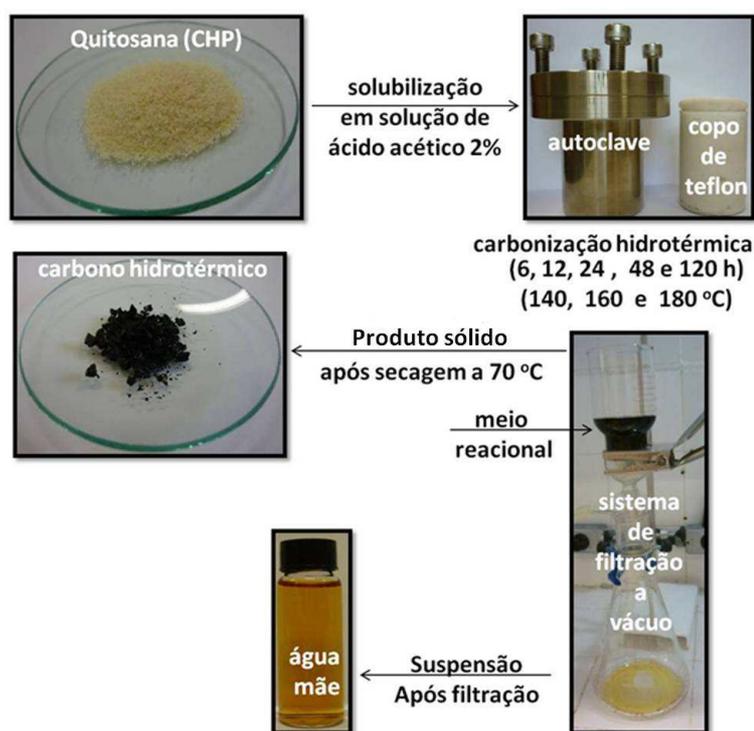


Figura 9: Representação do procedimento experimental da síntese do carbono hidrotérmico.

temperaturas de 200, 400, 500, 600, 700 e 800 °C e com o tempo de residência igual a 1 h na temperatura desejada. A massa utilizada em cada ensaio foi de 400 mg. O equipamento utilizado foi um forno tipo tubular da EDG Equipamentos, série FT-HT. A nomenclatura adotada para as amostras foi CHS-1.q-x (onde x é a temperatura da pirólise).

### 3.1.4 Pirólise da Quitosana

Para os ensaios de pirólise da quitosana foi utilizado a amostra CHP. O tratamento térmico foi realizado sob fluxo de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, nas temperaturas de 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C e permaneceram por 1 h na temperatura desejada. A massa utilizada em cada ensaio foi de 500-600 mg, o equipamento utilizado foi um forno tubular da EDG equipamentos série FT-HT. A nomenclatura adotada para as amostras foi QT-x , onde x é a temperatura da pirólise.

## 3.2 Caracterizações Físico-Química

Para as caracterizações físico-químicas da fonte precursora, meios reacionais e dos materiais preparados foram utilizadas diferentes técnicas, visando a determinação da composição, estrutura, morfologia e textura, assim como a avaliação/determinação de parâmetros reacionais pré e/ou pós sínteses, conforme discutido a seguir:

### 3.2.1 Determinação do pH

As determinações de pH foram obtidas através de fitas de pH.

### 3.2.2 Determinação dos Teores de Sólidos

#### 3.2.2.1 Determinação dos Teores de Sólidos Totais (S.T) e Sólidos Dissolvidos (S.D)

As determinação dos teores de sólidos totais e dissolvidos foram realizadas utilizando aproximadamente, 1,0000 g do meio reacional e 1,0000 g da água mãe, respectivamente, em pesa-filtros como indicado na Figura 10. Tais recipientes contendo a amostra de interesse foram levados à estufa a uma temperatura entre 110-120 °C e mantidos por quatro horas. Posteriormente, retirou-se o pesa-filtro da estufa e o transferiu para um dessecador. Esperou-se 30 min para o resfriamento e estabilização da temperatura. Após este período, pesou-se novamente o material e a partir do uso das equações 3.1, 3.2 e 3.3 determinaram-se as porcentagens de sólidos totais, dissolvidos e suspensos, respectivamente.

$$S.T = \frac{\textit{massa final}}{\textit{massa inicial}} \times 100 \quad (3.1)$$

;

$$S.D = \frac{\textit{massa final}}{\textit{massa inicial}} \times 100 \quad (3.2)$$

;

$$S.S = S.T - S.D \quad (3.3)$$

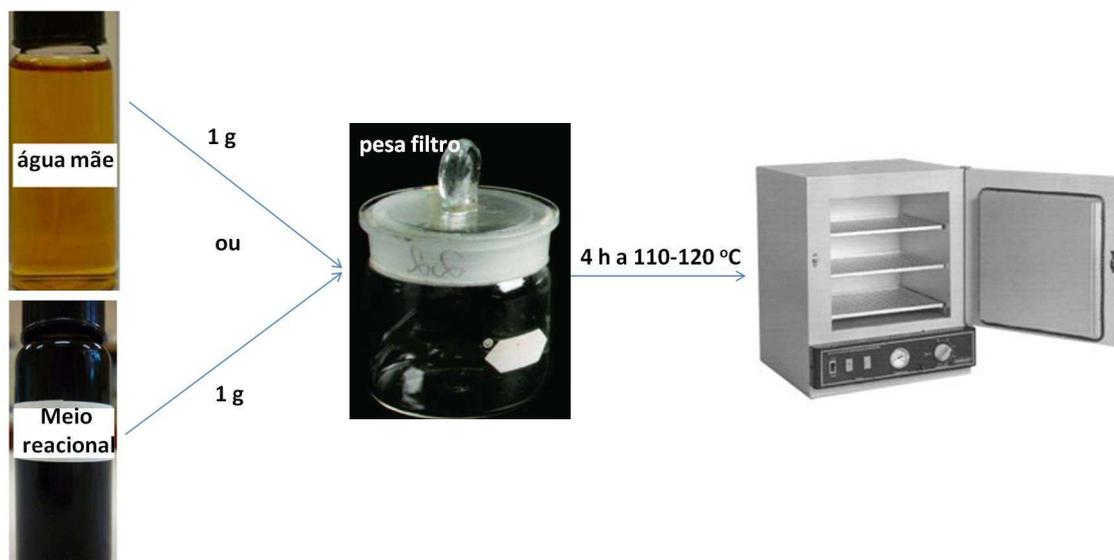


Figura 10: Procedimento experimental da obtenção dos teores de sólidos dissolvidos (S.D) e totais (S.T).

Pode-se ainda verificar o grau de carbonização do material de partida avaliando-se a evolução relativa aos teores de sólidos totais (equação 3.4):

$$G.C = \left\{ 1 - \frac{\text{porcentagem S.T do carbono hidrotérmico}}{\text{porcentagem S.T da quitosana}} \right\} \times 100 \quad (3.4)$$

### 3.2.2.2 Determinação da Massa Recuperada no Tratamento Hidrotérmico

O sólido resultante da filtração ou o sólido resultante da centrifugação, foi seco até massa constante e sua porcentagem em massa com relação ao precursor foi determinada pela equação:

$$M.R = \frac{\text{massa do carbono hidrotérmico}}{\text{massa quitosana}} \times 100 \quad (3.5)$$

### 3.2.3 Análise Elementar via CHN

As determinações de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas utilizando um aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400. As porcentagens de oxigênio foram calculadas pela equação 3.6.

$$(\%)O = 100 - (\%)C - (\%)N - (\%)H \quad (3.6)$$

### 3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um equipamento STA 449 F3, da Netzsch, com aproximadamente 10 mg da amostra acondicionada em cadinho de alumina ( $Al_2O_3$ ). As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 30 °C a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio (20 ml/min) e/ou ar sintético (20 ml/min). Para interpretação dos termogramas também utilizou-se suas derivadas. A Derivada da Análise Termogravimetria (DTG) é a derivada da variação de massa em relação a temperatura. Esta técnica é capaz de auxiliar na visualização e definição dos eventos que ocorrem na curva TGA. A área dos picos da curva DTG é proporcional ao total de massa perdida pela amostra, além de possibilitar a identificação das temperaturas inicial e final de um processo [52].

### 3.2.5 Difratomia de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X dos carbonos hidrotérmicos foram obtidos em um difratômetro X'Pert Powder, da PANalytical, usando radiação  $CuK_\alpha$  ( $\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$  e  $2\theta = 3 a 85^\circ$ ) e operando com 30 mA de corrente e 30 kV de tensão elétrica. Para as medidas utilizou-se um passo de 0,02 graus com um tempo total de aquisição de 2 s. O equipamento foi calibrado com uma amostra padrão de silício policristalino.

Os difratogramas de raios X dos carbonos pirolíticos foram obtidos em um difratômetro D8 advance, da Bruker, usando radiação  $CuK_\alpha$  ( $\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$  e  $2\theta = 5 a 65^\circ$ ) e operando com 40 mA de corrente e 40 kV de tensão elétrica. Para as medidas utilizou-se um passo de 0,02 graus com um tempo de aquisição de 10 s. O equipamento foi calibrado com uma amostra padrão de óxido de zinco.

### 3.2.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho, na faixa espectral de 4000-400  $cm^{-1}$ , foi utilizado um equipamento da Bruker, modelo Vertex 70. As amostras sólidas foram dispersas em KBr e pastilhadas com auxílio de uma prensa. Os espectros foram obtidos no modo transmitância com resolução de 4  $cm^{-1}$  e 128 scans.

### 3.2.7 Espectroscopia Raman

Espectros Raman foram obtidos utilizando um microscópio confocal alpha300 da Witec, usando uma geometria de retroespalhamento, sendo a linha 532 nm de um LASER Nd-YAG e linha 633 nm de um LASER He-Ne a fonte de excitação para a obtenção dos espectros. Os espectros Raman foram coletados usando uma grade de difração de 600 gr/mm. A resolução espectral do espectrômetro é 4  $cm^{-1}$ . A radiação foi focalizada sobre a superfície da amostra usando um microscópio óptico com resolução espacial de 1  $\mu m$  em diâmetro e uma lente objetiva de 20x. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e a potência do feixe na saída da lente do microscópio foi mantida na faixa de 0,4-0,6 mW para evitar o superaquecimento ou mesmo a queima das amostras.

### 3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas usando dois microscópios:

1. microscópio fabricado pelo FEI, modelo Quanta 200 FEG, instalado no CETENE-Recife (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste);
2. microscópio fabricado pela FEI, modelo NOVA 200 Nanolab, instalado no CCS-UNICAMP (Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas).

Para obtenção das imagens as amostras foram preparadas das seguintes maneiras: (i) os pós triturados e peneirados foram depositados em fita adesiva de carbono sobre porta amostras de *latão* ou alumínio; (ii) os pós foram suspensos em água por meio de ultrassom e as suspensões depositadas diretamente na superfície, previamente limpa, do porta

amostras de alumínio e (iii) algumas amostras foram recobertas com ouro utilizando um equipamento de Sputtering da Bal-Tec.

A composição de alguns sólidos foi avaliada por espectroscopia de dispersão de raios X (EDS), utilizando uma sonda da Oxford Instruments, do modelo X-Mex, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 FEG e NOVA 200 Nanolab. As amostras foram preparadas suportando o sólido em fita adesiva de carbono sobre o porta amostra de alumínio ou depositadas diretamente no porta-amostra de alumínio/*latão*.

### 3.2.9 Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM)

O carbono hidrotérmico obtido por 12 h a 160 °C foi estudado por microscopia eletrônica de transmissão usando o microscópio HRTEM, JEOL-3100F Omega filter operando a 200 kV. A amostra foi gotejada diretamente sobre uma tela de Cu para as análises das partículas.

### 3.2.10 Espalhamento de luz dinâmico (DLS) e Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta e distribuição de tamanho das partículas foram realizadas em um equipamento NANO-ZS 3600 da Malvern, sendo que o laser de emissão utilizado foi de 650 nm em um ângulo de 173° e a amostra foi diluída de 1:5 com água destilada.

### 3.2.11 Propriedades Texturais: Área Superficial Específica (BET) e Volume de Poros (BJH)

As propriedades texturais foram analisadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio em um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. As amostras foram degaseificadas a 90 °C, sendo em seguida analisadas. As áreas superficiais foram obtidas a partir das isotermas utilizando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET). O volume e diâmetro dos poros foram obtido a partir do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

---

## 4 Resultados e Discussão

---

Os resultados obtidos nesta Dissertação e as respectivas discussões serão apresentadas para cada sistema preparado em seções distintas: os materiais precursores (CHP e CHPs); os (nano)materiais carbonosos: carbono hidrotérmico, pirólise do carbono hidrotérmico e a pirólise da quitosana.

### 4.1 Caracterização do Precursor (CHP)

As características principais da quitosana (solubilidade, grau de acetilação ou desacetilação, cristalinidade e peso molecular) dependem da sua origem e do método de preparação. Desta forma, realizou-se a caracterização das fontes precursoras utilizadas nas reações de carbonização hidrotérmica.

Na Figura 11 são mostrados os padrões de difração de raios X para os precursores CHP e CHPs. Ambas amostras apresentam um padrão de difração característico de quitosana [52, 56, 57]. Estes resultados possibilitam estabelecer pontos importantes para este material, tais como: identificá-lo como um polímero semicristalino hidratado contendo célula unitária ortorrômbica de simetria  $P_{2_12_12_1}$  e duas cadeias antiparalelas por célula que são favorecidas por pontes de hidrogênio [54].

Os difratogramas apresentam dois picos característicos em  $2\theta = 10^\circ$  e  $2\theta = 20^\circ$  atribuídas às reflexões (020) e (110), respectivamente [49]. A reflexão (020) da CHP sofre um deslocamento para maior ângulo em relação a CHPs e há um aumento da razão entre as intensidades das reflexões (020) e (110). A CHP apresenta também um pico por volta de  $2\theta = 22^\circ$  atribuída ao plano (120) [56], que na amostra CHPs aparece apenas como um ombro.

Zhang et al. [56] realizaram medidas de XRD em quitina/quitosana com diferentes

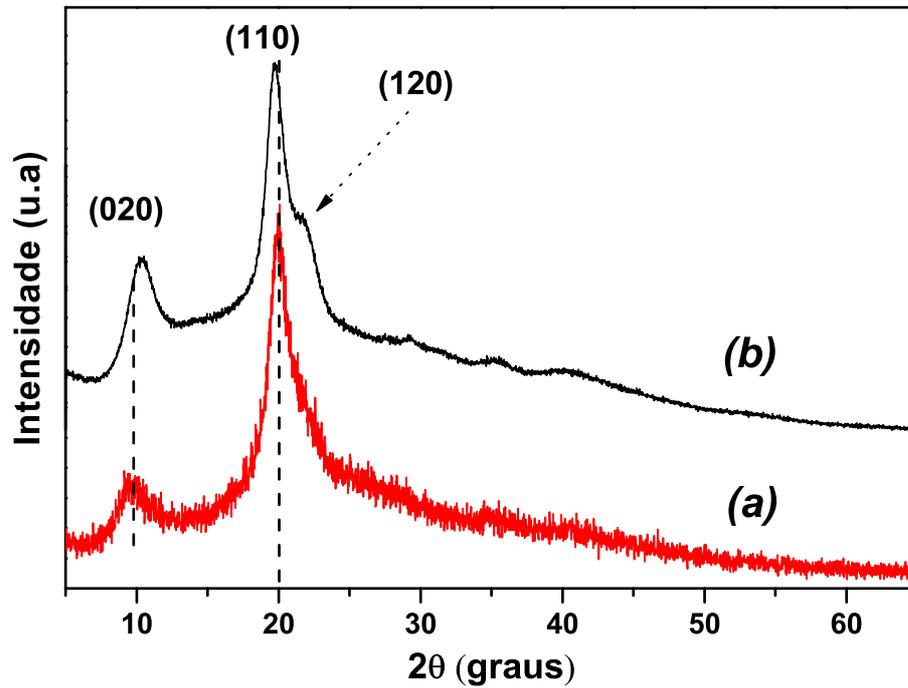


Figura 11: Difrátogramas comparativos entre os precursores (a) CHPs e (b) CHP.

DA<sup>1</sup>, encontrando uma relação linear entre tal parâmetro e a cristalinidade. O índice de cristalinidade foi expresso por duas equações:

$$CI_{020} = \left[ \frac{I_{020} - I_{am}}{I_{020}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

$$CI_{110} = \left[ \frac{I_{110} - I_{am}}{I_{110}} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

onde:

$I_{020}$ ,  $I_{110}$  são referentes ao máximo de intensidade dos picos em  $2\theta = 10^\circ$  e  $2\theta = 20^\circ$ , respectivamente;  $I_{am}$  refere-se a intensidade do pico amorfo em  $2\theta = 12,6^\circ$  [49] ou  $2\theta = 16^\circ$  [56]. Para este cálculo foi adotado  $I_{am}$  em  $2\theta = 16^\circ$ .

Aplicando as equações 4.1 e 4.2, obteve-se os índices de cristalinidade da CHP iguais a  $CI_{020} = 25,0\%$  e  $CI_{110} = 62,0\%$ . De modo análogo, os índices da CHPs são iguais a  $CI_{020} = 25,6\%$  e  $CI_{110} = 76,0\%$ . Tais resultados indicam que para o plano (020) as cristalinidades da CHP e CHPs são aproximadamente iguais. Segundo Zhang et al. [56] a reflexão (020) é referente a ordem promovida pelo grupo acetil no empacotamento das

<sup>1</sup>DA menor que 50% a quitina pode ser considerada quitosana [50].

cadeias. Desta forma, quanto maior o índice de cristalinidade referente a este plano maior quantidade de grupos acetis e maior o DA, uma vez que a quitina é um polímero com alto grau de cristalinidade. Portanto, espera-se que a CHP possa apresentar um DA aproximadamente igual ao da CHPs.

Os difratogramas (Figura 11) dos precursores CHP e CHPs também foram utilizados para determinar as distâncias interplanares dos cristalitos presentes nas amostras, através da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.3)$$

onde:

$n$  é igual a 1;

$\lambda$  é o comprimento de onda (Å) da radiação empregada ( $CuK\alpha$ );

$\theta$  (em radianos) é a metade do ângulo de Bragg.

As distâncias interplanares obtidas pela Eq. 4.3 para a CHP são:  $d_{020} = 8,54 \text{ \AA}$ ,  $d_{110} = 4,49 \text{ \AA}$  e  $d_{120} = 4,06 \text{ \AA}$ . A CHPs têm as distâncias  $d_{020} = 9,14 \text{ \AA}$  e  $d_{110} = 4,45 \text{ \AA}$ . A distância  $d_{020}$  é diferente devido um deslocamento no ângulo de Bragg.

A Figura 12 apresenta o espectro na região do infravermelho para as amostras CHP e CHPs. As principais bandas observadas nestes espectros foram reunidas na Tabela 2.

A banda por volta de  $3450 \text{ cm}^{-1}$  é intensa e larga, sendo atribuída às vibrações dos estiramentos de grupos  $O - H$ ,  $N - H$  de amins e  $N - H$  de amida I presentes nas quitosanas, acarretando numa sobreposição nesta região espectral. As bandas entre  $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  são relacionadas aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos  $CH_2$  e  $CH_3$  de carbono  $sp^3$ . As bandas por volta de  $1650 \text{ cm}^{-1}$  referentes as contribuições da amina, amida e hidroxilas (vide modos vibracionais na Tabela 2) estão sobreposta para a amostra CHPs, mas é possível distinguir estas bandas na CHP como, por exemplo, a banda referente ao estiramento  $N - H$  da amida I em  $1630 \text{ cm}^{-1}$ . Outra mudança na intensidade do espectro da CHP em relação a CHPs é na região das vibrações de  $C - O$  do esqueleto da estrutura ( $1030$  e  $1070 \text{ cm}^{-1}$ ).

Teoricamente a análise composicional para a quitosana completamente desacetilada ( $C_6H_{11}NO_4$ ) [59], tem em massa 44,71 % de C, 8,69 % de N, 6,89 % de H e 39,71 % de O, onde a razão mássica entre os elementos carbono e nitrogênio é 5,14. Se a quitina for totalmente acetilada ( $C_8NH_{13}O_5$ ), tem em massa 47,29 % de C, 6,89 % de N, 6,45 %

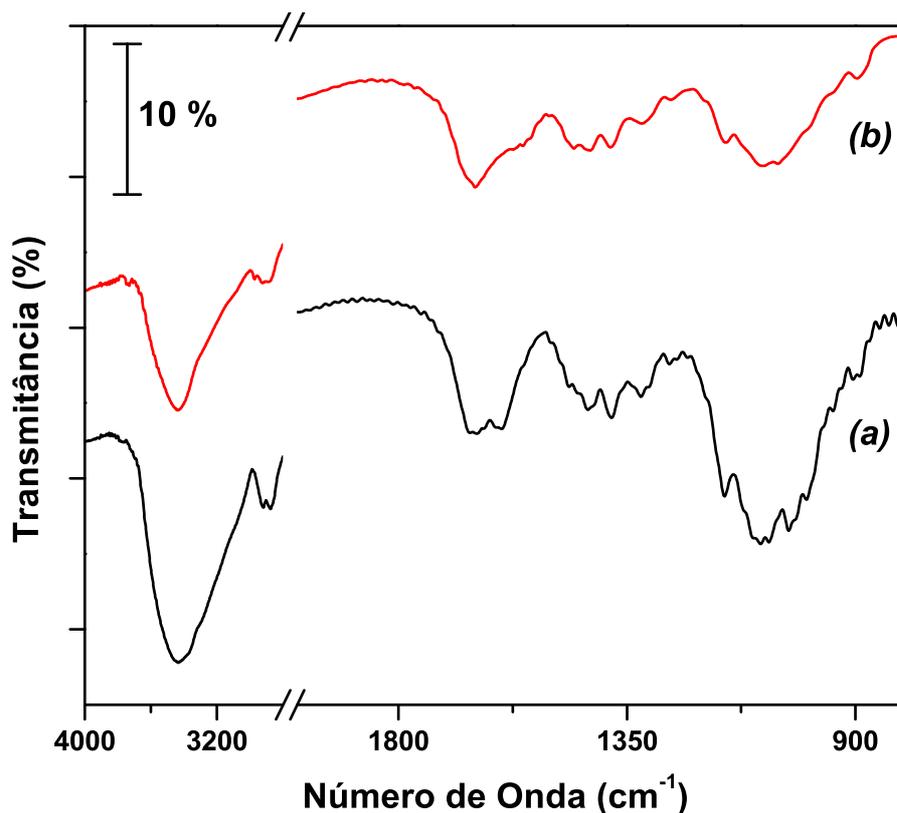


Figura 12: Espectros FTIR das quitosanas (a) CHP e (b) CHPs.

de H e 39,37 % de O, obtendo a razão mássica entre os elementos carbono e nitrogênio igual a 6,86. O precursor CHP apresenta uma composição via análise elementar CHN de 39,6 % de C, 7,11 % de N, 7,00 % de H e 46,29 % de O (calculado sem considerar o teor de cinzas da quitosana CHP), sendo a razão C/N igual 5,57. Os resultados da análise elementar CHN mostraram que o teor de nitrogênio na CHP é maior do que na quitina e quitosana ideal. Por outro lado, a porcentagem de carbono encontrada foi menor. Além disso, o teor de oxigênio calculado foi 7,58 % maior. Tais resultados indicam a presença de impurezas na amostra de quitosana CHP. Quanto ao precursor CHPs, este apresenta composição de 39,04 % de C, 6,71 % de H, 6,77 % de N e 47,48 % de O, sendo a razão C/N igual 5,76. A partir destas razões e da quantidade de átomos de carbono foi possível montar uma equação e indicar quantos átomos de carbono têm-se para um nitrogênio na CHP. A equação encontrada foi:

$$N_C = 1,163x(R_{C/N}) + 0,023 \quad (4.4)$$

onde:

$N_C$  é o número de átomos de carbono para cada nitrogênio;

Tabela 2: Atribuição tentativa dos modos vibracionais das quitosanas CHP e CHPs.

bandas CHP	bandas CHPs	Atrib.	Referência
3440 cm <sup>-1</sup>	3434 cm <sup>-1</sup>	$\nu(N - H, O - H)$	[58]
3292 cm <sup>-1</sup>	3288 cm <sup>-1</sup>	$\nu(N - H)$	[59]
—	2954 cm <sup>-1</sup>	$\nu_a(CH_3)$	[58]
2922 cm <sup>-1</sup>	2919 cm <sup>-1</sup>	$\nu_a(CH_2)$	[58]
2875 cm <sup>-1</sup>	2877 cm <sup>-1</sup>	$\nu_s(CH_3)$	[58]
—	2854 cm <sup>-1</sup>	$\nu_s(CH_2)$	[58]
1658 cm <sup>-1</sup>	1648 cm <sup>-1</sup>	$\nu(C = O)$ Amida I	[59]
1645 cm <sup>-1</sup>	1648 cm <sup>-1</sup>	$\delta(OH)$	
1630 cm <sup>-1</sup>	—	$\nu(N - H)$ Amina I	[59]
1608 cm <sup>-1</sup>	1602 cm <sup>-1</sup>	$\delta(-N - H)$ Amida II	[49]
1463 cm <sup>-1</sup>	1452 cm <sup>-1</sup>	$\delta(CH_2)$	[58]
1427 cm <sup>-1</sup>	1430 cm <sup>-1</sup>	$\delta(CH_3)$	[58]
1415 cm <sup>-1</sup>	1417 cm <sup>-1</sup>	$\delta(CH_2)$	[58]
1380 cm <sup>-1</sup>	1380 cm <sup>-1</sup>	$\delta(CH_3)$	[58]
1322 cm <sup>-1</sup>	1317 cm <sup>-1</sup>	$C - N$ Amina III	[59]
1305 cm <sup>-1</sup>	1299 cm <sup>-1</sup>	$C - N$	[58]
1267 cm <sup>-1</sup>	1259 cm <sup>-1</sup>	$C - O$	[58]
1251 cm <sup>-1</sup>	1241 cm <sup>-1</sup>	$C - O$	[58]
1230 cm <sup>-1</sup>	1222 cm <sup>-1</sup>	$C - O$	[58]
1157 cm <sup>-1</sup>	1155 cm <sup>-1</sup>	$\nu_a(C - O - C)$ ( <i>glucose</i> - $\beta$ - 1 - 4)	[59]
1120 cm <sup>-1</sup>	1124 cm <sup>-1</sup>	$\delta(C - H)$ anel piranosídico	[39]
1101 cm <sup>-1</sup>	1105 cm <sup>-1</sup>	$\delta(C - H)$ anel piranosídico	[39]
1087 cm <sup>-1</sup>	1087 cm <sup>-1</sup>	$\delta(C - H)$ anel piranosídico	[39]
1070 cm <sup>-1</sup>	1070 cm <sup>-1</sup>	$C - O$ esqueleto	[59]
1030 cm <sup>-1</sup>	1033 cm <sup>-1</sup>	$C - O$ esqueleto	[59]
993 cm <sup>-1</sup>	995 cm <sup>-1</sup>	$C - H$	[60]
904 cm <sup>-1</sup>	—	$C - H$	[60]
895 cm <sup>-1</sup>	896 cm <sup>-1</sup>	$\nu(C - O - C)$ ( <i>glucose</i> - $\beta$ - 1 - 4)	[59]

$R_{C/N}$  é a razão das porcentagens de massa entre carbono e nitrogênio.

Aplicando os resultados da análise elementar CHN da CHP a Equação 4.4, onde  $R_{C/N} = 5,57$ , obtêm-se um valor de  $N_C$  igual 6,5. Assim para cada vinte e seis átomos de carbono tem quatro átomos de nitrogênio, podendo formar três monômeros com seis carbonos e um com oito carbonos, sugerindo que o DA encontrado através da análise elementar CHN da CHP seria igual a 25,00 %. De modo análogo, usando a Equação 4.4 para os resultados de CHN da CHPs, onde  $R_{C/N} = 5,76$ , obtêm-se um valor de  $N_C$  igual 6,72, sugerindo que o DA seria igual a 25,85 %, corroborando com o resultado de XRD, onde indica que o DA da CHP seria aproximadamente igual ao da CHPs.

O resultado de análise termogravimétrica (TGA) da CHP em atmosfera de ar sintético, é mostrado na Figura 13.(a). A curva aponta três eventos térmicos, sendo atribuídos sequencialmente à eliminação de água adsorvida, perda de água estrutural e eliminação de carbono e nitrogênio, com possível formação de óxidos metálicos, dado o resíduo remanescente observado após completar o ciclo de aquecimento. Quanto a análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio, esta é apresentada na Figura 13.(b), e também apresenta três eventos térmicos relacionadas à perda água adsorvida, perda de água estrutural e liberação residual de água e/ou  $CO_2$  e/ou  $CO$  e/ou compostos nitrogenados. Os intervalos de temperatura dos eventos e as quantidades de massas perdidas em cada intervalo de temperatura são mostradas nas Tabelas 3 e 4 para as atmosferas de ar sintético e nitrogênio, respectivamente. Estas tabelas mostram que o evento térmico atribuído à perda de água estrutural têm aproximadamente a mesma quantidade de massa perdida para as duas atmosferas. O termograma em atmosfera oxidante revela que no intervalo de temperatura 370 a 720 °C ocorre perda de massa de 47,3% sendo atribuída à eliminação da matéria constituída de carbono e nitrogênio, provavelmente, na forma de  $CO_2$ ,  $CO$  e  $NO_x$ , uma vez que os eventos anteriores a este têm-se a eliminação das águas adsorvida e estrutural. Este resultado corrobora com àqueles das análises elementar CHN, onde indica que a amostra CHP tem massas somadas dos elementos carbono e nitrogênio igual a 46,71 %. Contudo, para o termograma em atmosfera inerte observa-se que a 1000 °C ocorre uma perda total de massa igual a 64,4 %, mas a análise elementar CHN indica que a perda de massa sem a eliminação de carbono e nitrogênio deveria ser de 53,29%. Tal constatação sugere que em atmosfera de  $N_2$  também ocorre a eliminação parcial de N e C, indicando, desta forma que a conversão em carbono não deve ser de 100% em uma possível pirólise da CHP. Através dos resultados da espectroscopia FTIR da amostra CHP foi observado uma banda larga nas regiões de  $3430\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a água adsorvida ou livre, além das contribuições dos grupos amina, amida e hidroxila, corroborando com os resultados TGA em ambas as atmosferas, que indicam a presença e eliminação de água livre e estrutural.

Tabela 3: Atribuição tentativa para os eventos térmicos da CHP com suas respectivas quantidades de massas perdidas em atmosfera de ar sintético.

Intervalo de Temperatura (°C)	Evento Térmico	Massa perdida (%)
30-150	perda $H_2O$ adsorvida	8,7
150-370	perda $H_2O$ estrutural	39,8
370-720	liberação da matéria orgânica	47,3
720-1000	formação de óxidos	0,0

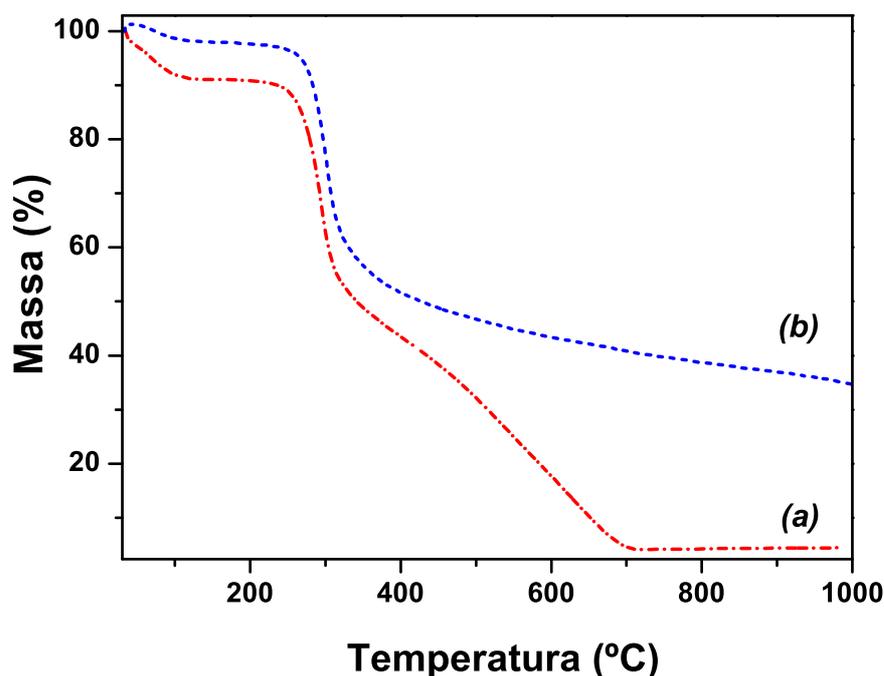


Figura 13: Análise termogravimétrica da CHP sob fluxo de (a) ar sintético e (b) Nitrogênio.

Tabela 4: Atribuição tentativa para os eventos térmicos da CHP com suas respectivas quantidades de massas perdidas em atmosfera de inerte de  $N_2$ .

Intervalo de Temperatura (°C)	Evento Térmico	Massa perdida (%)
30-150	Perda $H_2O$ Adsorvida	1,7
150-370	Perda $H_2O$ Estrutural	38,5
370-1000	Liberação de matéria orgânica	24,2

A análise de TGA sob fluxo de ar sintético apresentou um resíduo inorgânico de 5 %. Assim, foi realizada uma calcinação da amostra CHP a 800 °C, com o objetivo de analisar o material residuário. A análise de EDS (Figura 14) sugeriu que as cinzas são compostas pelos os elementos  $Si$ ,  $O$ ,  $Fe$ ,  $Ca$  e  $Mg$ , sugerindo a possível formação de óxidos como apontado anteriormente pela análise de TGA.

A morfologia da amostra CHP (Figura 15.(b)) e de suas cinzas foi estudada (Figura 15.(a)) por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). As imagens SEM revelaram que as partículas do polímero são formadas por placas irregulares, sendo que tais placas são constituídas por fibras de diferentes tamanhos. As imagens SEM das cinzas da CHP obtidas por calcinação revelaram partículas com diferentes morfologias, sendo formadas predominantemente por nanopartículas (Figura 15.b). A partir da casca do camarão,

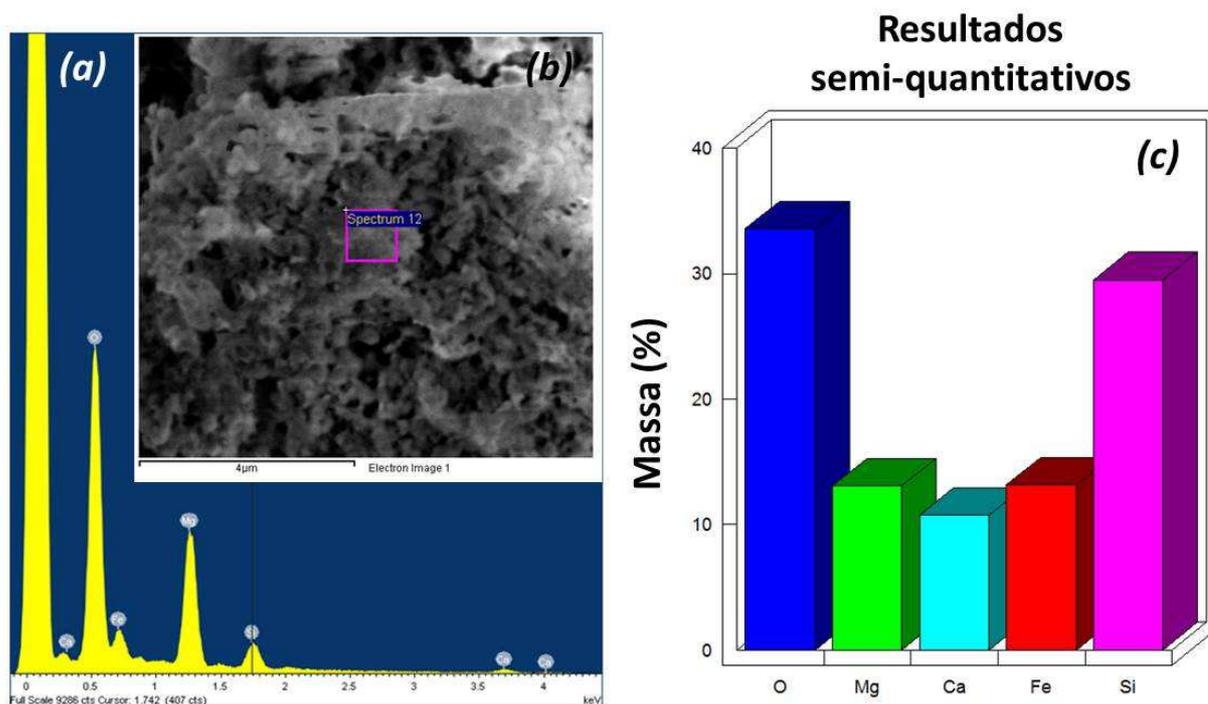


Figura 14: (a) Espectro EDS da CHP calcinada a 800°C, (b) Insert da região tomada para a obtenção dos espectros de EDS e (c) resultados semi-quantitativos dos elementos presentes.

através de processos sequenciais de lavagem e secagem da casca, desmineralização sob tratamento de HCl, desproteinização a partir do tratamento com NaOH e em seguida a despigmentação através de um tratamento com NaClO, produz-se a quitina. Após a obtenção da quitina é realizada a desacetilação com NaOH e, desta forma obtêm-se a quitosana [52]. A análise elementar por EDS das cinzas revelou a presença dos elementos Mg, Ca, Fe e Si, sugerindo que o processo de desmineralização da casca do camarão, do processo de obtenção da quitina, não apresentou eficiência de 100 %.

Em suma, a quitosana CHP é uma biomassa de baixo custo proveniente da casca de camarão, possui impurezas na sua composição, sendo formada por aproximadamente 40 % de carbono e 7 % de nitrogênio, podendo dessa forma ser utilizada como fonte de carbono e nitrogênio em processos de carbonização hidrotérmica e/ou pirólise.

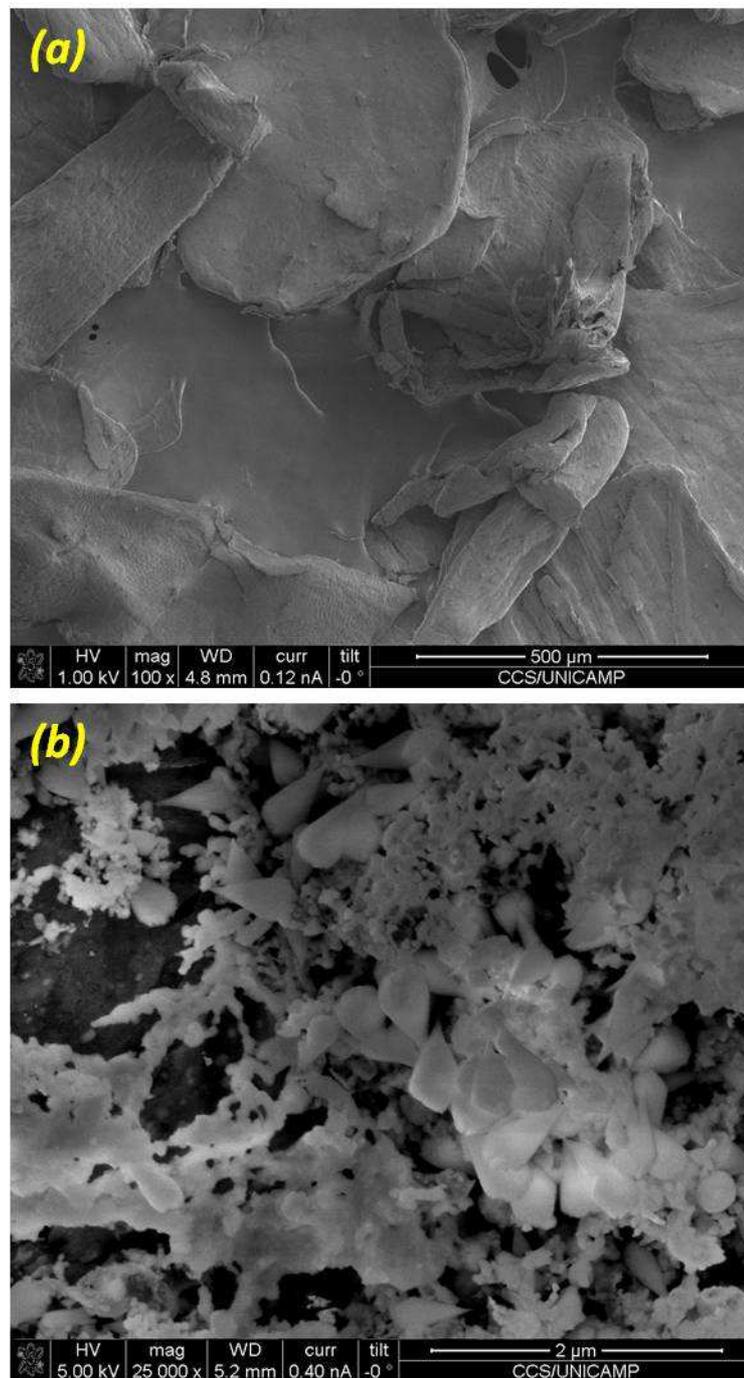


Figura 15: Imagens SEM da *a*) CHP e *b*) das cinzas da CHP obtidas através da calcinação a 800 °C por 1 h.

## 4.2 Caracterização do Carbono Hidrotérmico

A preparação de materiais carbonáceos via carbonização hidrotérmica tem sido bastante estudada na literatura [25]. Existem várias hipóteses que sugerem as reações e os mecanismos de formação do carbono hidrotérmico, tais como: hidrólise [20, 27], descarboxilação [20, 27], desidratação [11, 20, 27], condensação [20, 27], polimerização [11, 20], aromatização [11, 20, 27], carbonização [11, 20], nucleação [28], crescimento [28] e passivação [28]. Tais reações não ocorrem em etapas consecutivas [20], são simultâneas e em pacotes.

Com o objetivo de analisar a evolução das reações de carbonização hidrotérmica de um modo mais simples, em função dos diferentes procedimentos experimentais executados, nesta Dissertação desenvolveu-se uma metodologia com base nos teores de sólidos totais, sólidos dissolvidos e sólidos suspensos. Para tal, assumiu-se que a quitosana era completamente desacetilada contendo unidades  $C_6H_{11}O_4N$  (DA = 0). Esta consideração foi assumida para facilitar aos cálculos, uma vez que as análises do precursor indicaram uma desacetilação de 75 % do precursor. Portanto, a reação estequiométrica de desidratação seria:



A partir destas suposições conseguiu-se prever aproximadamente quanto de massa seria recuperada após a carbonização hidrotérmica de 1,00 g de quitosana se a desidratação fosse completa (Equação 4.5). Além disso, a determinação dos respectivos teores de sólidos poderia fornecer informações a respeito da reprodutibilidade das reações.

As reações de carbonização foram conduzidas em diferentes tempos e temperaturas. As condições experimentais de cada reação e os respectivos teores de sólidos são mostrados na Tabela 5. Os parâmetros reacionais (tempo e temperatura) de preparação do carbono hidrotérmico não altera o valor de pH.

Para as amostras CHS-0.q, CHS-1.d após a carbonização hidrotérmica, não foi possível separar o sólido da água mãe através de filtração ou centrifugação do meio reacional. Tal observação sugere que o processo de nucleação e crescimento do carbono hidrotérmico a 140 °C por 48 horas ou a 160 °C por 12 horas não foi suficiente para formar partículas maiores que os poros da membrana (0,45  $\mu\text{m}$ ) de filtração usada. Provavelmente, tem-se à formação de um material carbonáceo disperso no meio reacional (pH ácido), uma vez que ocorre uma alteração de coloração da solução precursora de amarela *palha* para

marrom escuro/preta após as reações. Assim, para temperaturas menor ou igual 140 °C, o tempo de carbonização do material seria muito longo, sendo uma desvantagem energética para a técnica de carbonização hidrotérmica. De modo análogo, a 160 °C o tempo de carbonização deve ser maior do que 12 h para obter um material com tamanho de partícula superior ao diâmetro dos poros de filtração. Quando a carbonização hidrotérmica foi realizado 180 °C num tempo de 6 horas (amostra CHS-2.s), foi suficiente para a formação de partículas maiores do que 0,45  $\mu\text{m}$ , a ponto de separar o sólidos suspensos e dissolvidos por filtração, sugerindo que a temperatura pode acelerar os mecanismos de hidrólise, desidratação, nucleação e crescimento. Desta forma, a temperatura e o tempo são parâmetros que podem influenciar nas características dos materiais obtidos.

Tabela 5: Parâmetros reacionais das carbonizações hidrotérmicas e teores de sólidos, massa recuperada e grau de carbonização.

Amostra	t. <sup>1</sup> (h)	T. <sup>2</sup> (°C)	pH <sub>ief</sub>	%S.T <sup>3</sup>	%S.D <sup>4</sup>	%S.S <sup>5</sup>	%M.R <sup>6</sup>	%G.C <sup>7</sup>
CHP	0	—	4	2,89	2,89	—	—	—
CHS-0.q	48	140	4	2,13	2,13	0,00	—	26,30
CHS-1.d	12	160	4	2,21	2,21	0,00	—	23,70
CHS-1.v	24	160	4	1,77	0,20	1,57	45,88	38,75
CHS-1.q	48	160	4	1,83	0,11	1,72	45,43	35,64
CHS-1.5d	120	160	4	2,02	0,19	1,83	45,56	30,10
CHS-2.s	6	180	4	2,59	2,59	0,00	7,50	10,38
CHS-2.d	12	180	4	1,42	0,29	1,13	42,74	50,86
CHS-2.v	24	180	4	1,26	0,21	1,05	40,41	56,40
CHS-2.q	48	180	4	1,49	0,09	1,40	44,41	51,56
CHS-2.5d	120	180	4	1,66	0,21	1,45	44,23	42,56
CHPs	0	—	4	3,51	—	—	—	—
CHSs-2.q	48	180	4	1,79	0,51	1,28	—	49,00

<sup>1</sup>Tempo; <sup>2</sup>Temperatura; <sup>3</sup>Sólidos totais; <sup>4</sup>Sólidos dissolvidos;  
<sup>5</sup>Sólidos suspensos; <sup>6</sup>Massa recuperada; <sup>7</sup>Grau de carbonização;

Ainda comparando os teores de sólidos totais das reações CHS-0.q e CHS-1.d, observa-se que são aproximadamente iguais, como também seus respectivos graus de carbonização (calculado através da Eq. 3.4). Por outro lado, a reação CHS-2.s apresenta um maior teor de sólido total e menor grau de carbonização, sugerindo que a temperatura influencia diretamente no mecanismo de desoxigenação (descarboxilação, desidratação). Kang et al. [42] realizaram um estudo no qual indica que o aumento da temperatura (para tempos iguais de reação) leva a uma menor massa recuperada devido a maior desoxigenação do carbono gerado.

As imagens TEM (Figura 16.(a) e (b)) da amostra CHS-1.d indicam a presença de

um material amorfo (com características de polímero) no qual apresenta nanopartículas cristalinas embebidas de 1 a 4 nm (Figura 16.(a) e (b)). Tais nanopartículas podem ter sua natureza relacionadas às presenças dos elementos Si, Fe, Mg e Ca presentes na quitosana precursora. Contudo, suas respectivas composições e mecanismos de formação ainda devem ser estudados em maior profundidade. Adicionalmente, também mediu-se a distribuição de tamanho de partículas por espalhamento de luz dinâmico (Figura 16.(c)), no qual apresentou um tamanho médio de 38 nm. O potencial zeta de + 23.8 mV, indica que tais partículas são carregadas positivamente quando em suspensão no meio ácido.

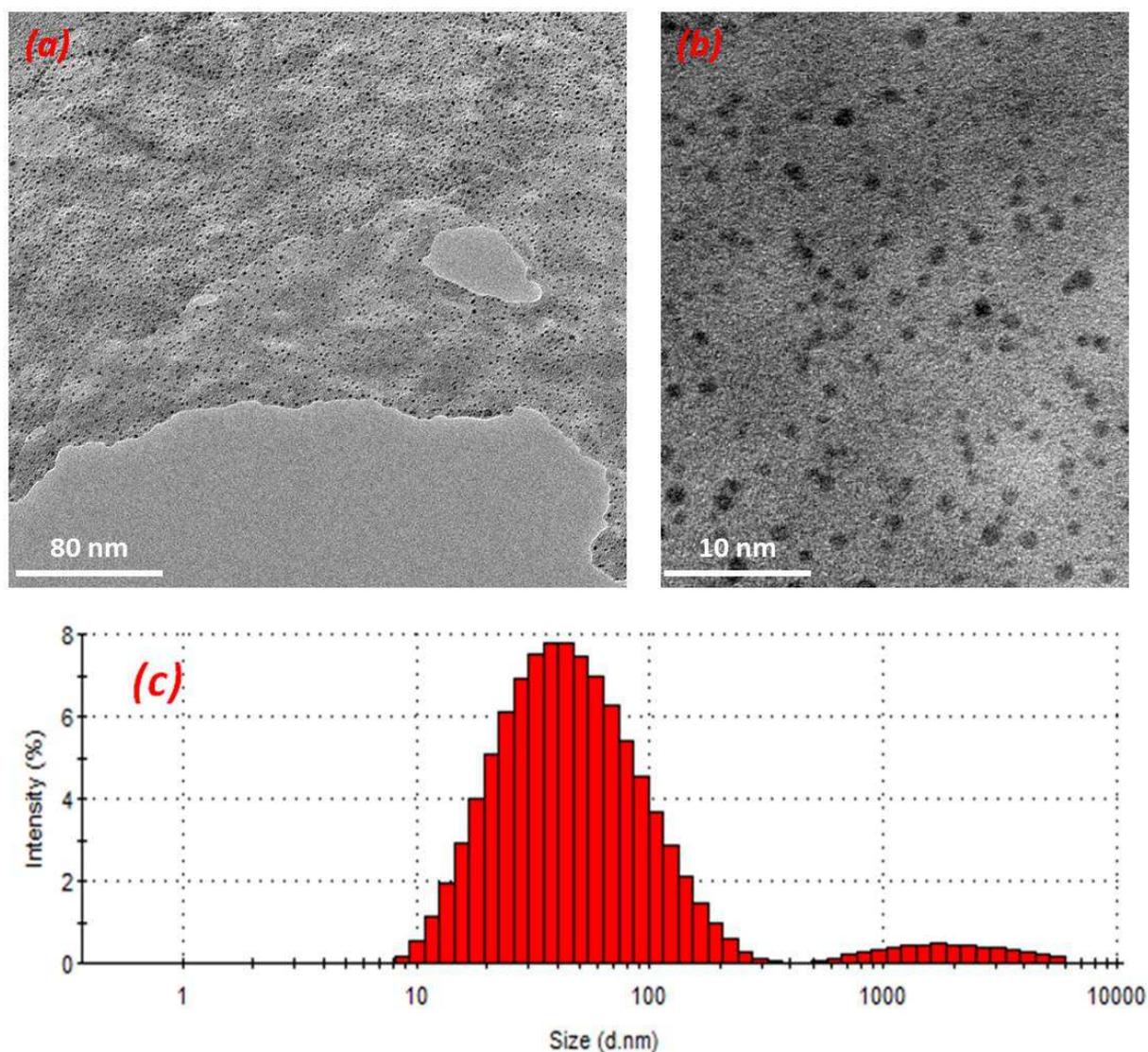


Figura 16: (a) e (b) Imagens TEM da amostra CHS-1.d e (c) distribuição do tamanho de partículas da amostra CHS-1.d obtidas por DLS.

As amostras carbonizadas por 48 e 120 h a 160 °C apresentam teores de sólidos suspensos aproximadamente iguais. De modo análogo, para CHS-2.q e CHS-2.5d os teores

de sólido também foram semelhantes. Entretanto, a desidratação para a temperatura de 180 °C é maior que para a temperatura de 160 °C, devido a energia térmica envolvida, uma vez que, provavelmente, quanto maior a energia, maior facilidade para quebrar as ligações químicas.

A análise dos teores de sólidos solúveis revela que o meio reacional (água mãe) é constituído de moléculas/nanopartículas de carbono não voláteis a 110-120 °C. As moléculas dissolvidas podem ser intermediárias das nanopartículas e/ou alimentam seu crescimento [46]. Por fim, a quitosana CHPs apresenta níveis de carbonização semelhante a CHP quando tratados nas mesmas condições hidrotérmicas.

Através da análise elementar CHN foi determinada a composição em C, H e N dos diferentes carbonos hidrotérmicos obtidos, conforme indicado nas Figuras 17.(a) e (c). Todos os materiais possuem carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (calculado sem levar em consideração a matéria inorgânica) independente do tempo e temperatura das preparações. A porcentagem de carbono sofre um aumento gradativo com o aumento do tempo da carbonização. Entretanto, observa-se uma perda de oxigênio e hidrogênio durante a carbonização, provavelmente, devido à desidratação/desoxigenação. O teor de nitrogênio também diminui em relação ao precursor, indicando à perda de nitrogênio durante a síntese. Contudo, para maiores tempos de carbonizações sua porcentagem em massa aumenta levemente, possivelmente, devido ao aumento da desidratação do material carbonáceo.

A porcentagem em massa de carbono nos sólidos é maior quando a temperatura de preparação aumenta, devido a maior quantidade de energia fornecida, facilitando a quebra das ligações e favorecendo os processos de desidratação e desoxigenação, como também indicando nos resultados de teores de sólidos (Tabela 5). O aumento em teor de carbono também pode ser observado para maiores intervalos de preparação do carbono hidrotérmico. Analisando o teor de nitrogênio, observa-se uma diminuição deste elemento quando a carbonização é realizada tanto no período de 12 h a 160 °C (Figura 17.(a)) quanto no período de 6 h a 180 °C (Figura 17.(c)). Porém, para tempos de preparação superiores, tal teor aumenta em ambas as temperaturas. Quanto aos teores de oxigênio e hidrogênio, ambos diminuem com o aumento do tempo de residência, possivelmente, devido as reações de desidratação/desoxigenação.

As Figuras 17.(b) e (d) mostram as razões entre as porcentagens em massa encontradas na análise elementar CHN. O maior coeficiente linear, caso trace uma reta conectando dois pontos, é para a curva da razão  $C/O$ , o que significa maior aumento em massa de

$C$  em relação ao  $O$  do que para  $H$  e  $N$ . As razões relacionadas ao nitrogênio indicam uma perda em massa deste elemento em relação ao carbono, mas vai aumentando com o aumento do tempo de reação em relação ao teores de  $H$  e  $O$ . As razões relacionadas ao oxigênio indicam uma perda em relação aos demais elementos, provavelmente, devido ao processo de desoxigenação/desidratação [61]. Quanto a razão  $C/H$  seu comportamento sugere a desidratação durante processo de carbonização realizado [61]. Tal fato também poderá ser averiguado através das análises termogravimétricas, se o teor de água estrutural liberada diminuir com o tempo de reação e também poderá ser mostrado pelos espectros FTIR se houver diminuição das intensidades das bandas relacionadas aos estiramentos e deformações  $C - H$ .

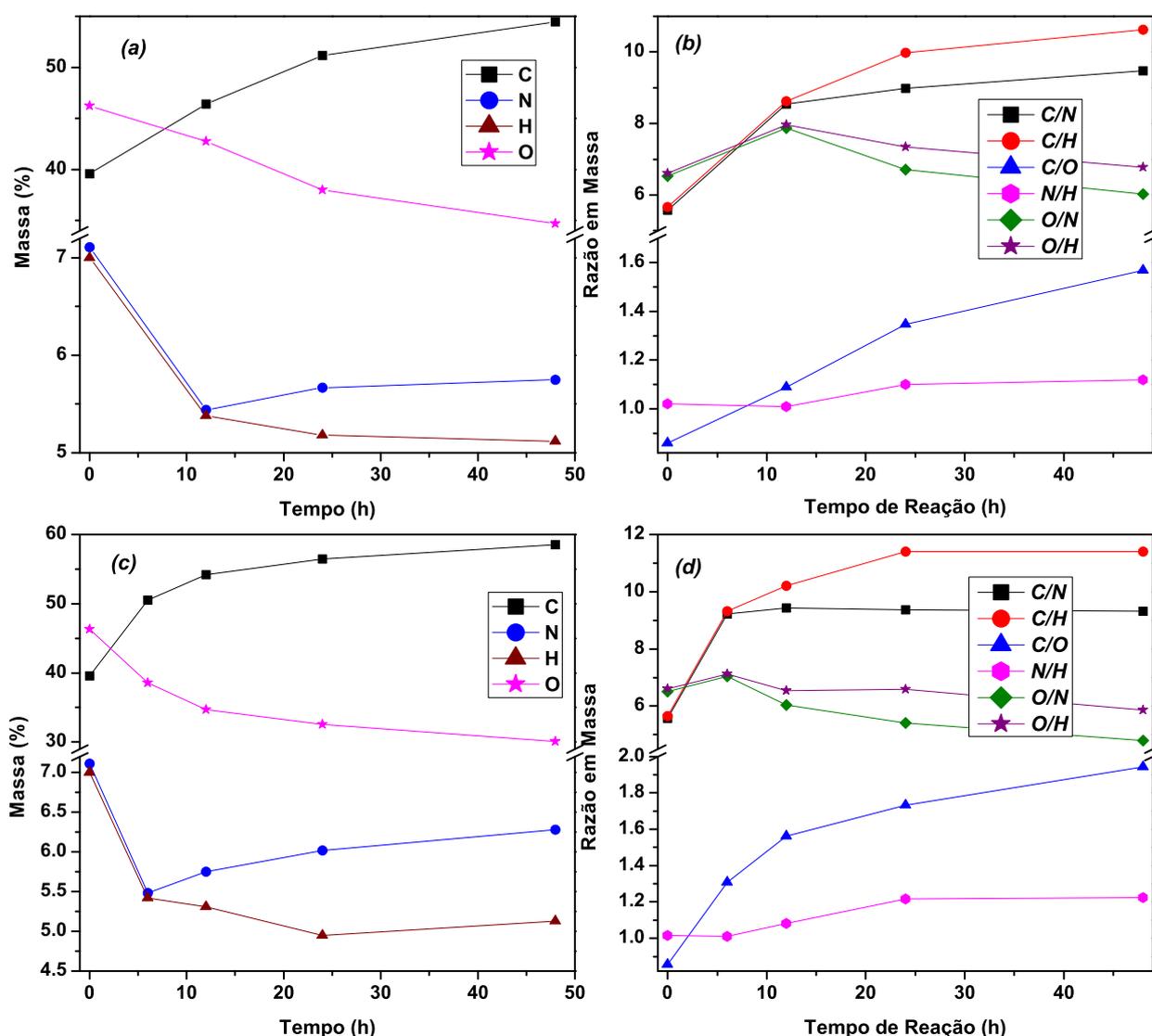


Figura 17: Análise elemental CHN do carbono hidrotérmico em diferentes tempos obtidos a: (a) a 160 °C e (b) a 180 °C. Razões entre as porcentagens em massa dos constituintes do carbono hidrotérmico obtido em diferentes tempos a: (c) a 160 °C e (d) a 180 °C.

Guinesi e Cavalheiro [62] observaram por DSC que quitosana apresenta dois picos exotérmicos em 296 °C e 404 °C, referentes às decomposições dos grupos amina e acetil, respectivamente. Assim, as curvas DTG/TGA da CHP apresentadas na Figura 18 tem um pico centrado em 295 °C proveniente, provavelmente, da eliminação de água estrutural e do grupo amino.

A análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera oxidante de ar sintético (Figura 18) do carbono hidrotérmico (CHS) obtido a 160 °C mostrou perda de massa de aproximadamente 10 % até 150 °C. Tal evento pode ser atribuído à eliminação de  $H_2O$  adsorvida pelo material ou água livre (Tabela 6). No intervalo, de 150 a 405 °C, observa-se perda de massa entre 24 e 47 %, atribuída à eliminação de água estrutural e grupos aminas. No intervalo de 400 - 700 °C ocorre à eliminação basicamente do carbono com perda de massa entre 40 a 62 %. Acima de 700 °C, o resíduo obtido está compreendido entre 0,2 a 6,2 %, relacionada a possível formação de óxidos metálicos de silício, magnésio, cálcio e ferro, conforme sugerido pela análise EDS do resíduo de calcinação do precursor (vide Tabela 6).

O pico da curva DTG centrado em 295 °C para precursor (CHP) sofre um deslocamento para 314 °C e 328 °C para as amostras CHS-1.v e CHS-1.q, respectivamente, sugerindo uma maior estabilidade térmica para os materiais obtidos em maiores tempos de reação. Além disso, observa-se um aumento na largura a meia altura e redução da área dos referidos picos, em função do aumento do tempo de reação, indicando menor perda de água estrutural, conforme mostrado na Tabela 6. A amostra CHS-1.d têm um pico centrado em 295 °C sendo mais largo que o precursor e outro em 550 °C referente à perda de carbono e nitrogênio remanescentes. As amostras CHS-1.v e CHS-1.q tem um pico na curva de DTG centrado em 600 °C, indicando também maior estabilidade térmica em relação a CHS-1.d, onde este pico se encontra centrado em aproximadamente 550 °C. A derivada no intervalo de temperatura de aproximadamente 700-1000 °C é nula, pois os óxidos formados não perdem massa.

A quantidade de água adsorvida no carbono hidrotérmico é maior do que no seu precursor. A quantidade de massa perdida no evento relacionado à eliminação de água estrutural, diminui com o aumento do tempo de reação, devido ao processo de desidratação durante a reação de carbonização, corroborando com os resultados de teores de sólidos. A matéria orgânica liberada, ou seja, os teores de carbono e nitrogênio, aumenta com o tempo de reação, como indicado anteriormente pelas análises elementares CHN.

As curvas TGA para o carbono hidrotérmico em atmosfera de  $N_2$  são apresentadas

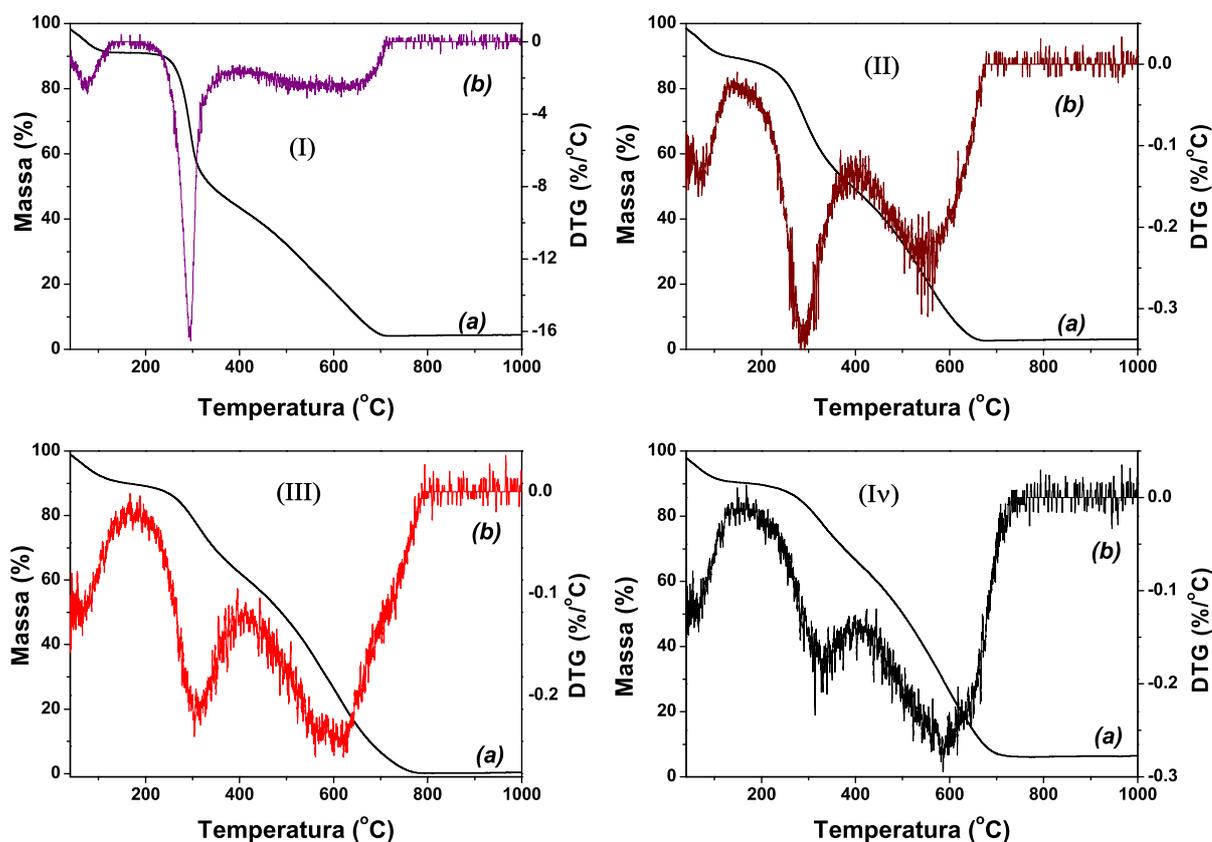


Figura 18: (a) Curvas TGA em atmosfera de ar sintético do carbono hidrotérmico obtido a 160 °C e (b) derivada primeira da curva TGA do respectivo carbono hidrotérmico: (I) CHP, (II) CHS-1.d, (III) CHS-1.v e (IV) CHS-1.q.

na Figura 19, juntamente com suas respectivas curvas DTG. A Tabela 7 apresenta as atribuições aos diferentes eventos térmicos e suas respectivas perdas de massa. De forma geral, as curvas DTG/TGA apontam três eventos térmicos: *i*) perda de água adsorvida, *ii*) eliminação de água estrutural e *iii*) eliminação de hidrogênio e oxigênio residual e/ou remoção parcial de *C* na forma de  $CO_2$  ou  $CO$ . O perfil de linha é modificado com o aumento da temperatura de síntese do carbono hidrotérmico. A 180 °C a água estrutural foi eliminada em menor quantidade se comparada as reações realizadas a 160 °C. Por outro lado, as reações realizadas a 180 °C apresentam uma maior perda de massa para os intervalos de temperatura de, aproximadamente, 400 a 1000 °C. O tempo de síntese do carbono hidrotérmico influencia na quantidade de água estrutural liberada em relação ao precursor: quanto maior o tempo de reação, menor a quantidade de massa perdida, corroborando com os resultados da análise CHN, sugerindo uma maior desidratação com o aumento do tempo e da temperatura de reação.

A estabilidade térmica do carbono hidrotérmico obtido a 160 °C por 12 h (CHS-1.d) é aparentemente igual à de seu precursor CHP, exceto a largura de linha da curva DTG para

Tabela 6: Atribuição tentativa dos eventos térmicos com suas respectivas quantidades de massas perdidas em atmosfera ar sintético e a massa remanescente das cinzas.

Amostra	Intervalo de T.(°C)	Massa perdida (%)	Evento Térmico
CHP	30-150	8,7	perda de $H_2O$ adsorvida
CHS-1.d	30-150	9,8	
CHS-1.v	30-150	9,7	
CHS-1.q	30-150	9,6	
CHP	150-390	46,5	perda de $H_2O$ estrutural
CHS-1.d	150-405	41,0	
CHS-1.v	150-405	28,6	
CHS-1.q	150-405	24,5	
CHP	390-720	40,44	eliminação de carbono e nitrogênio
CHS-1.d	405-682	45,69	
CHS-1.v	405-800	61,49	
CHS-1.q	405-756	59,79	
Amostra	Intervalo de T.(°C)	Massa remanescente (%)	Atribuição
CHP	720-1000	4,3	resíduos
CHS-1.d	682-1000	2,8	
CHS-1.v	800-1000	0,2	
CHS-1.q	756-1000	6,2	

o pico centrado em 300 °C. Esta observação sugere que o produto formado nesta reação, ainda apresenta características similares aquelas de seu precursor. As amostras CHS-1.v e CHS-1.q apresentam propriedades térmicas similares, como indicado também pelas curvas DTG (Figura 19). De modo análogo, os conjuntos de amostras que apresentam propriedades térmicas similares são CHS-2.s e CHS-2.d, e CHS-2.v e CHS-2.q.

A derivada da curva TGA em atmosfera inerte do precursor (CHP) apresenta um pico centrado em 300 °C, mas quando carbonizado sofre mudanças na intensidade, na largura de linha e um deslocamento para maiores temperaturas dependendo dos parâmetros de síntese (tempo e temperatura). Estes picos estão centrados em 323, 347, 324, 343, 358 e 366 °C para as amostras CHS-1.v, CHS-1.q, CHS-2.s, CHS-2.d, CHS-2.v e CHS-2.q, respectivamente, sugerindo uma maior estabilidade térmica para as amostras obtidas em maior tempo de carbonização e maior temperatura.

De forma geral, a água estrutural liberada diminui com o aumento do tempo de residência e com a elevação da temperatura da reação. A perda de massa atribuída a eliminação de água estrutural residual e/ou eliminação parcial de carbono e nitrogênio do carbono hidrotérmico obtido a 180 °C aumenta levemente com o aumento do tempo

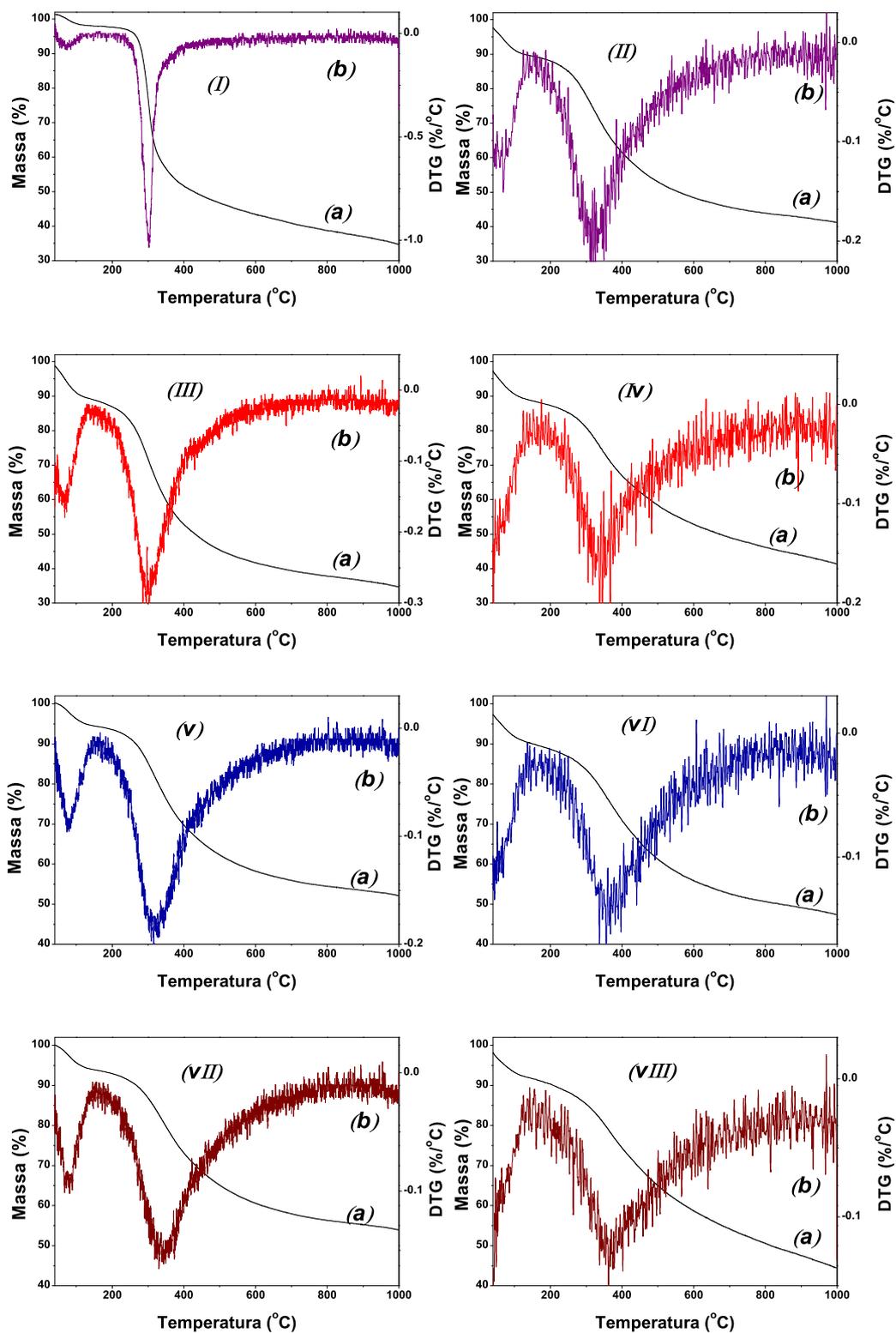


Figura 19: (a) Curvas TGA sob fluxo de  $N_2$  dos carbonos hidrotérmicos e (b) derivada das curvas TGA dos referidos carbonos hidrotérmicos: (I) precursor, (II) CHS-2.s, (III) CHS-1.d, (IV) CHS-2.d, (v) CHS-1.v, (vI) CHS-2.v, (vII) CHS-1.q e (vIII) CHS-2.q.

Tabela 7: Atribuição tentativa dos eventos térmicos com suas respectivas quantidades de massas perdidas sob fluxo de nitrogênio e as massas remanescente.

Amostra	Intervalo de T.(°C)	Massa perdida (%)	Evento Térmico
CHP	30-150	1,7	perda $H_2O$ adsorvida
CHS-1.d	30-150	10,9	
CHS-1.v	30-150	5,5	
CHS-1.q	30-150	6,2	
CHS-2.s	30-150	9,3	
CHS-2.d	30-150	9,1	
CHS-2.v	30-150	8,4	
CHS-2.q	30-150	6,6	
CHP	150-370	38,5	perda $H_2O$ estrutural
CHS-1.d	150-400	36,1	
CHS-1.v	150-430	27,5	
CHS-1.q	150-440	24,6	
CHS-2.s	150-380	25,4	
CHS-2.d	150-420	23,7	
CHS-2.v	150-430	22,5	
CHS-2.q	150-440	21,4	
CHP	370-1000	24,2	liberação residual de hidrogênio e oxigênio e/ou parcial de carbono e nitrogênio
CHS-1.d	400-1000	18,1	
CHS-1.v	430-1000	14,9	
CHS-1.q	440-1000	15,4	
CHS-2.s	380-1000	22,7	
CHS-2.d	420-1000	23,6	
CHS-2.v	430-1000	22,5	
CHS-2.q	440-1000	25,8	
Amostra	Intervalo de T.(°C)	Massa total perdida (%)	Massa remanescente (%)
CHP	30-1000	64,4	35,6
CHS-1.d	30-1000	65,01	34,1
CHS-1.v	30-1000	47,85	52,2
CHS-1.q	30-1000	46,21	53,8
CHS-2.s	30-1000	57,39	42,6
CHS-2.d	30-1000	56,33	43,7
CHS-2.v	30-1000	53,42	46,6
CHS-2.q	30-1000	53,79	46,2

de reação, sugerindo à formação de um material com maior estabilidade térmica para o carbono hidrotérmico obtido a 180 °C (vide Tabela 7).

A massa total perdida está relacionada com a perda total de  $H_2O$  adsorvida, água estrutural e/ou eliminação parcial de carbono e nitrogênio. Contudo, a quantidade de massa que resta no material após o tratamento térmico está relacionada com os elementos

$C$  e  $N$ , uma vez que os experimentos foram conduzidos em atmosfera inerte. A massa total perdida da CHS-1.d e da CHP são aproximadamente iguais, indicando que a carbonização não foi completa. A massa final obtida diminui com o aumento da temperatura de preparação. As análises elementares de CHN das amostras CHS-1.v e CHS-1.q mostraram 56,8% e 60,2%, respectivamente, para a soma dos teores de carbono e nitrogênio, mas as análises de TGA apresentam 52,2% e 53,8% de residual final para estas amostras, indicando uma perda parcial destes elementos durante o tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio.

Sevilla e Fuertes [33] mostraram a partir da variação da temperatura de carbonização que ocorre uma modificação na estrutura e na morfologia do carbono hidrotérmico em comparação com o precursor celulose, sugerindo que a carbonização ocorre apenas para temperaturas superiores à 220 °C, porém usaram celulose não solubilizada. O material precursor utilizado nesta Dissertação para obtenção do carbono hidrotérmico, como já discutido, é semi-cristalino, porém depois de solubilizado perde suas características morfológicas e estruturais, sugerindo que a temperatura de carbonização seja menor para a quitosana da forma utilizada, pois não é necessário aumentar a temperatura para ocorrer a solubilização e posteriormente a carbonização.

Os difratogramas de raios X para os diferentes carbonos hidrotérmicos preparados são apresentados na Figura 20. Todas as amostras apresentam um pico largo por volta de 20° ( $2\theta$ ), atribuído ao plano (002) [63], e um pico largo de baixa intensidade por volta de 42° ( $2\theta$ ) referentes a sobreposição dos planos (101) e (100) [63], típicos de orientações irregulares entre camadas do carbono aromático policíclico de carbono amorfo [64–67]. Contudo, os halos em aproximadamente 16° e em 42° ( $2\theta$ ) podem ter a contribuição das reflexões do porta-amostra utilizado nas medidas (vide *inset* Figura 20.(c)).

Os espectros de FTIR dos carbonos hidrotérmicos obtidos a 160 °C com diferentes tempos de carbonização são apresentados na Figura 21. As atribuições tentativas dos modos vibracionais foram resumidas na Tabela 8. Estes espectros foram usados para identificar os grupos funcionais presentes após cada tratamento hidrotérmico e verificar as alterações que ocorreram em função das reações. Estas modificações podem ser visualizadas para as seguintes bandas (atribuição Tabela 8):

- (i) As bandas na região 3500-3000  $cm^{-1}$  são largas devido às contribuições dos estiramentos simétrico e assimétrico de  $N - H$  de amins e amidas,  $O - H$  de hidroxilas superficiais e água livre (a presença de água adsorvida no carbono hidrotérmico foi indicada pelas análises termogravimétricas);

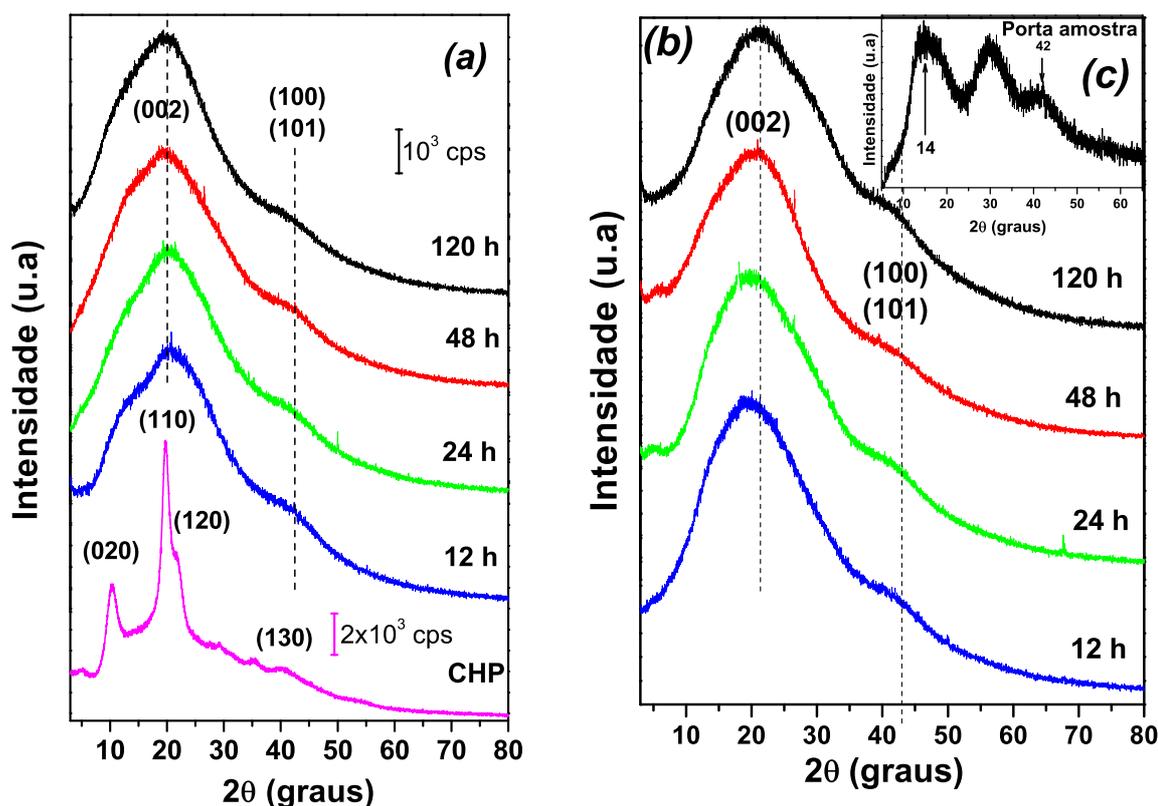


Figura 20: Difratoogramas de raios-X (XRD) do carbono hidrotérmico sintetizados a: (a) 160 °C e (b) 180 °C. (c) *Inset* do XRD para o porta amostra.

- (ii) As novas bandas do carbono hidrotérmico na região de 3000 a 2800  $cm^{-1}$  são referentes às vibrações  $C-H$ . Estas bandas diminuem a intensidade com o aumento do tempo da reação de carbonização, principalmente, a banda por volta de 2875  $cm^{-1}$  atribuída ao estiramento simétrico do grupo  $CH_3$ , sugerindo a perda/transformação deste grupo, possivelmente pelo mecanismo de desidratação e/ou aromatização;
- (iii) Para as amostras CHS-1.v, CHS-1.q e CHS-1.5d observam-se o surgimento de um ombro por volta de 1705  $cm^{-1}$  relativo à vibração  $C=O$  de ácido carboxílico (vide Figura 21). Tal banda sugere a formação de grupos ácidos carboxílicos por oxidação do precursor durante a carbonização hidrotérmica em meio ácido aquoso [35];
- (iv) A banda por volta de 1630  $cm^{-1}$  é característica de deformações  $N-H$  (1640-1550  $cm^{-1}$ ) de amins/amidas primária e/ou estiramento  $C=O$  (1680-1630  $cm^{-1}$ ) de amida I [58, 68]. A banda  $C=O$  da amida do CHP encontra-se em 1658  $cm^{-1}$ , mas para o carbono hidrotérmico observa-se deslocamento de aproximadamente 20  $cm^{-1}$  para menor número de onda, provavelmente, devido às rupturas da cadeia da quitosana precursora pelo processo de carbonização;

- (v) Por volta de  $1570\text{ cm}^{-1}$  surge uma banda atribuída ao estiramento  $C = C$  de anel aromático (vide Figura 21) [68, 69]. A banda por volta  $1454\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às deformações angulares  $O - H$  de grupos  $COOH$  [7, 70], porém He et al. [37] associaram essa banda à vibração  $C = C$  de anel aromático. No entanto, tal banda também pode estar relacionada às vibrações  $C - H$  remanescente da quitosana precursora;
- (vi) As bandas situadas em  $1400$  e  $1275\text{ cm}^{-1}$  podem ser referentes a presença de amina aromática (vide Figura 21). Yang et al. [71] sintetizou nanopartículas luminescente por HTC usando como fonte precursora  $D - (+) - \text{glucosamina} - HCl$ , mostrando que durante o processo de síntese a glucosamina se transforma em amina aromática;
- (vii) A banda por volta de  $1380\text{ cm}^{-1}$  está associada a deformação angular no plano de grupos metila  $CH_3$  [7]. Tal banda gradativamente diminui a intensidade com aumento do tempo de carbonização;
- (viii) A banda por volta de  $1155\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento assimétrico da ligação  $C - O - C$  entre os anéis glicosídicos [72]. A diminuição de intensidade desta banda, provavelmente, deve-se as reações de desidratação, polimerização e desoxigenação que ocorrem durante o processo de carbonização hidrotérmica;
- (ix) A região entre  $1120-1000\text{ cm}^{-1}$  está associada às vibrações  $C - O$  do anel glicosídico. Estas bandas também diminuem a intensidade ou desaparecem com o aumento do tempo de reação, sugerindo que as ligações  $C - O$  são quebradas sob condições hidrotérmicas [42], devido ao processo de desidratação [39];
- (x) O carbono hidrotérmico apresenta uma banda na região de  $790\text{ cm}^{-1}$  atribuída às deformações  $C - H$  fora do plano de anel aromático (vide Figura 21) [33]. Contudo, Yang et al. [71] afirma que tal banda está relacionada à vibração  $C = C$ . Este aumento de intensidade com o aumento do tempo de reação, indica um acréscimo dos grupos aromáticos no carbono hidrotérmico.

Os espectros FTIR das preparações realizadas a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  são apresentados na Figura 22 e mostram perfil espectral semelhante àqueles da Figura 21. Porém, o aumento da temperatura acelera o desaparecimento ou diminuição das intensidades dos modos vibracionais relacionadas aos grupos  $C - H$ ,  $N - H$  e  $C - O$ , devido ao aumento da desidratação com o aumento da temperatura de reação, conforme também indicado através das análises TGA. O aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico aumenta a pressão e a energia

térmica, desta forma, facilitando a quebra de ligações e/ou transformações químicas. A Tabela 9 mostra o resumo da atribuição tentativa dos modos vibracionais para o carbono hidrotérmico obtido a 180 °C, indicando basicamente as mesmas alterações em relação ao precursor do que àquelas já discutidas para as amostras obtidas a 160 °C.

Desidratação e aromatização são reações usuais da carbonização hidrotérmica que diminuem o número de grupos funcionais do carbono hidrotérmico em relação ao precursor [35]. A aromatização durante o tratamento hidrotérmico foi evidenciado pela presença dos modos vibracionais referentes às ligações  $C = C$  e  $C - H$  de anéis aromáticos [33]. Além disso, tal reação também foi evidenciada através das curvas TGA, devido ao aumento da estabilidade térmica [42], quando aumentou-se o tempo e a temperatura das carbonizações hidrotérmicas. A reação de desidratação pode ser evidenciada pela diminuição das intensidade relativas ou desaparecimentos das bandas associadas a  $O - H$  e  $C - O$  do precursor [33], corroborando com os resultados das análises de TGA e CHN.

Sevilla e Fuertes [33] sintetizaram um material carbonáceo a partir de celulose e propuseram o mecanismo de formação deste material, sendo constituído pela hidrólise das cadeias de celulose, uma desidratação e fragmentação dos monômeros em produtos solúveis, polimerização ou condensação destes produtos, aromatização, nucleação e o crescimento dos núcleos por difusão e passivação da superfície. Para o carbono hidrotérmico obtido pelo tratamento hidrotérmico da quitosana, não há uma descrição concisa a respeito do mecanismo de formação deste material. Neste trabalho, foi mostrado alguns dos possíveis mecanismos que podem ocorrer durante a carbonização hidrotérmica (desidratação, aromatização, desoxigenação, descarboxilação, nucleação e crescimento), mas o passo a passo da reação ainda deve ser estudado de forma mais aprofundada.

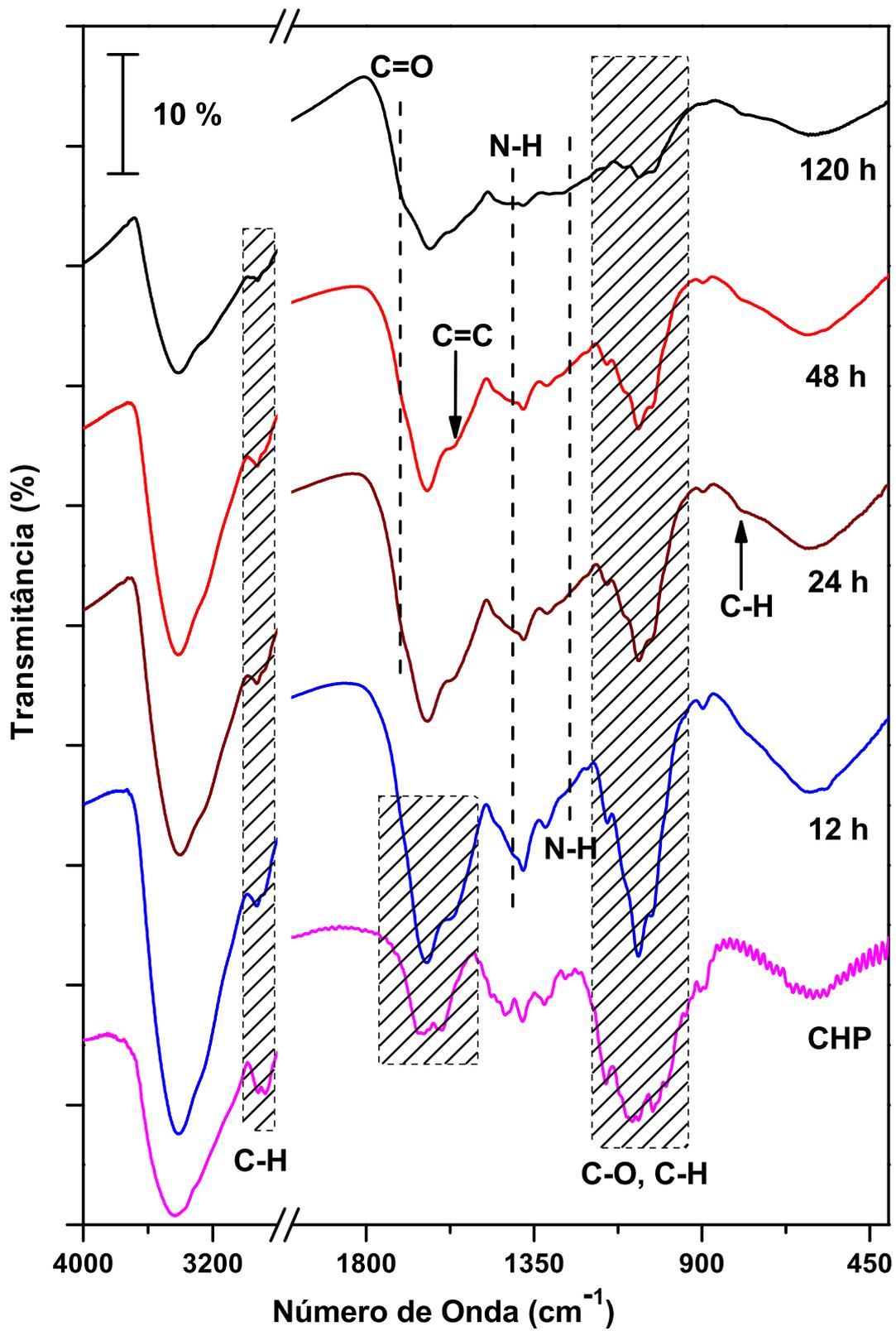


Figura 21: Espectros FTIR das amostras carbonizadas a 160 °C.

Tabela 8: Atribuição tentativa dos modos vibracionais do carbono hidrotérmico obtido a 160 °C.

Número de onda das amostras ( $cm^{-1}$ )				Atribuição	Referência
CHS-1.d	CHS-1.v	CHS-1.q	CHS-1.5d		
3419	3403	3413	3413	$\nu(N-H, O-H)$	[39, 42, 58]
3263	3247	3241	3243	$\nu(N-H)$	[59]
—	—	2962	2964	$\nu_a(CH_3)$ alifático	[58, 68]
2929	2925	2923	2923	$\nu_a(CH_2)$ alifático	[58, 68]
2888	2879	2877	2875	$\nu_s(CH_3)$ alifático	[58, 68]
—	2856	2854	2854	$\nu_s(CH_2)$ alifático	[58, 68]
1706	1702	1695	1699	$\nu(C=O)$ ácido carboxílico	[42, 58, 71]
1640	1635	1635	1629	$\delta(N-H), \delta(O-H)$	[58, 68, 73]
1569	1562	1564	1569	$\nu(C=C)$	[58, 68, 69]
1450	1454	1456	1450	$\nu(C=C), \delta(OH)$	[7, 37, 70]
—	—	1425	1425	$\nu(CH_2)$	[73]
1403	1403	1400	1402	$\nu(N-H)$ Amina aromática	[71]
1378	1378	1378	1378	$\delta(CH_3)$	[7]
1319	1315	1315	1309	$\delta(CH_2)$	[58]
—	—	—	1274	$\delta(N-H)$ Amina aromática	[71]
1153	1155	1155	—	$\nu_a(C-O-C)$	[72]
1106	1106	1108	1112	$\delta(C-H), \delta(C-O)$	[39, 42]
1072	1070	1070	1070	$C-O$	[42, 58]
1033	1033	1033	1029	$C-O$	[58]
896	896	896	—	$C-O$	[58]
784	794	792	786	$C=C, (C-H)$ aromático	[42, 71]

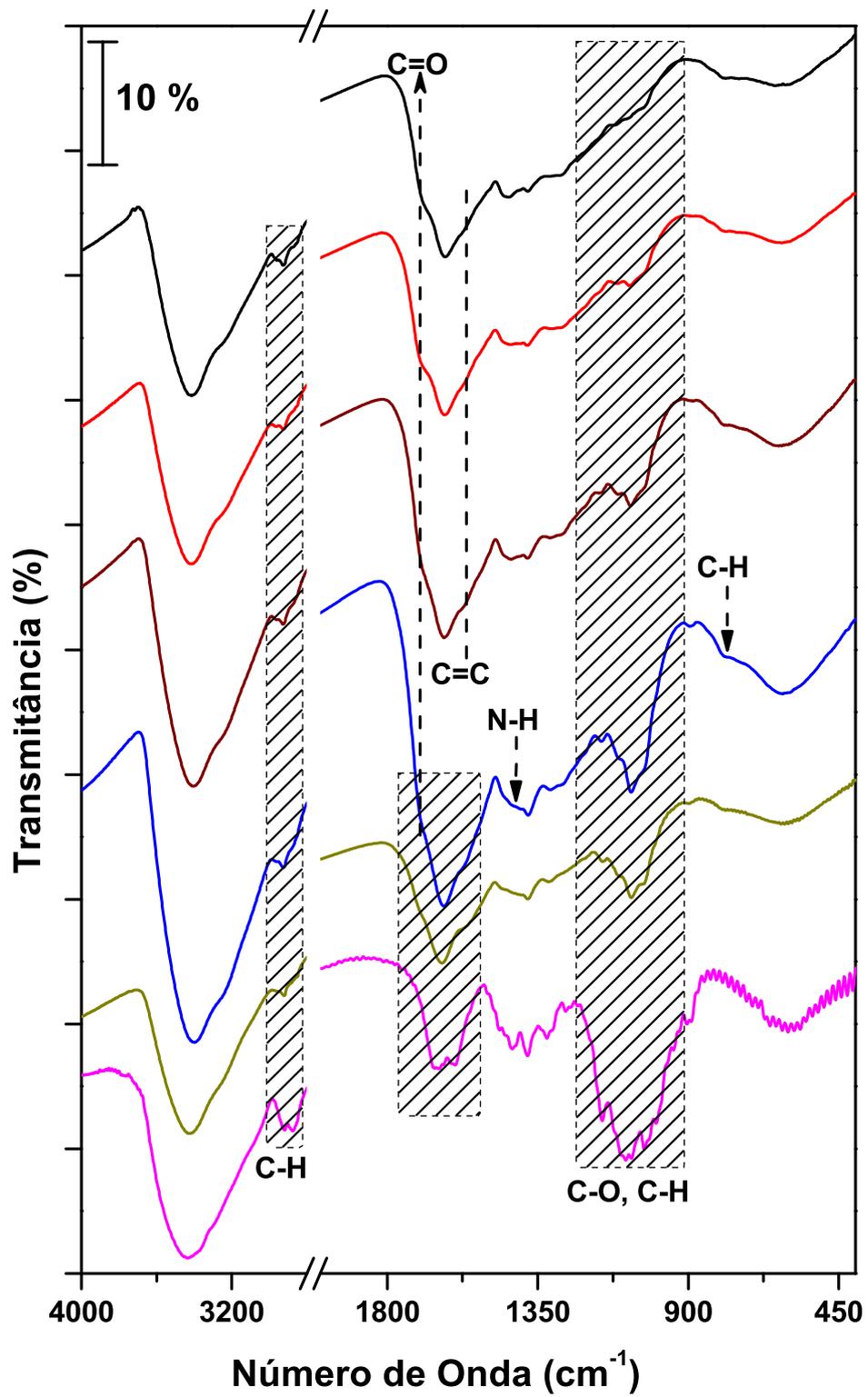


Figura 22: Espectros FTIR das amostras carbonizadas a 180 °C.

Tabela 9: Atribuição tentativa dos modos vibracionais dos diferentes carbonos hidrotérmicos obtidos a 180 °C.

Número de onda das amostras ( $cm^{-1}$ )					Atribuição	Referência
CHS-2.s	CHS-2.d	CHS-2.v	CHS-2.q	CHS-2.5d		
3428	3400	3403	3417	3413	$\nu(N-H, O-H)$	[39, 42, 58]
3249	3243	3234	3239	3239	$\nu(N-H)$	[59]
2958	2968	2964	2966	2966	$\nu_a(CH_3)$	[58, 68]
2921	2925	2927	2923	2925	$\nu_a(CH_2)$	[58, 68]
—	2879	2873	2875	2873	$\nu_s(CH_3)$	[58, 68]
2852	2852	2850	2850	2850	$\nu_s(CH_2)$	[58, 68]
1704	1699	1697	1695	1693	$\nu(C=O)$	[42, 58, 71]
1635	1629	1631	1627	1625	$\delta(N-H), \delta(O-H)$	[58, 68, 73]
1560	1560	1569	1569	1562	$\nu(C=C)$	[58, 68, 69]
1457	1452	1454	1450	1450	$\nu(C=C), \delta(OH)$	[7, 37, 70]
1421	1427	1429	1429	1432	$\nu(CH_2)$	[73]
1400	1402	1403	1400	1402	$\nu(N-H)$	[71]
1380	1378	1378	1380	1378	$\delta(CH_3)$	[7]
1317	1311	1309	—	—	$\delta(CH_2)$	[58]
—	1274	1278	1282	1276	$\delta(N-H)$	[71]
1157	1159	1160	—	—	$\nu_a(C-O-C)$	[72]
1112	1108	1110	1112	1116	$\delta(C-H), \delta(C-O)$	[39, 42]
1070	1072	1074	1074	—	$C-O$	[42, 58]
1030	1033	1029	1027	—	$C-O$	[58]
896	896	898	—	—	$C-O$	[58]
798	790	792	788	792	$C=C, (C-H)$	[42, 71]

Na Figura 23 são apresentados os espectros Raman dos carbonos hidrotérmicos obtidos por 120 h a 160 °C e 180 °C. Para as demais amostras o efeito de luminescência sobrepõe o efeito Raman (resultados não mostrados). Tal luminescência, provavelmente, é devido a presença de carbono amorfo nas amostras [74]. Os difratogramas sugerem um material carbonáceo de baixa cristalinidade a longa e/ou média distância. Por outro lado, a espectroscopia Raman indica um certo ordenamento (a curta distância) na estrutura, para longos tempos de reação.

As principais características dos espectros Raman de materiais carbonáceos são as bandas conhecidas como D e G que se encontram por volta de  $1360\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, para excitações na região do visível [75]. A banda G de simetria  $E_{2g}$  faz referência a hibridização  $sp^2$  do carbono grafítico. A banda D diz respeito aos defeitos e/ou desordem do sistema. Esta desordem pode estar relacionada, por exemplo, ao aumento das ligações  $sp^3$  da matriz grafítica [76], e aos defeitos de outras naturezas, tais como vacâncias. A razão  $I_D/I_G$  pode indicar o comportamento da razão entre as ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ . [77].

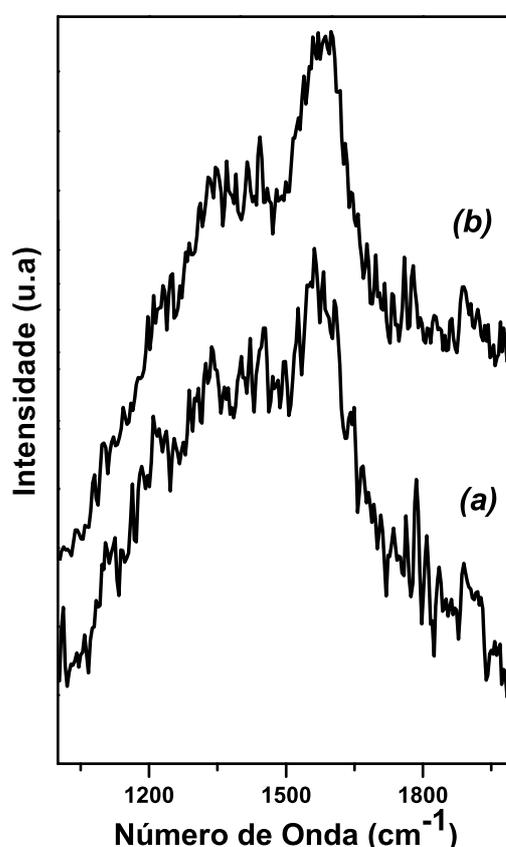


Figura 23: Espectro Raman do carbono hidrotérmico: (a) 180 °C por 120 h e (b) 160 °C por 120 h.

As bandas D e G da amostra *CHS-1.5d* se encontram em  $1382\text{ cm}^{-1}$  e  $1582\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. A razão  $I_D/I_G$  é igual 0,93. Na amostra *CHS-2.5d* estas bandas podem ser observadas em  $1385\text{ cm}^{-1}$  e  $1582\text{ cm}^{-1}$ , sendo a razão  $I_D/I_G$  igual a 0,94. Tais resultados sugerem, que o aumento do tempo de síntese influencia na formação do material carbonáceo com maior ordem a curta distância e maior razão entre as ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ .

Através da observação visuais verifica-se que o brilho do material aumenta com o aumento do tempo de reação e com o aumento da temperatura de preparação. Também pode-se verificar através do procedimento de moagem em almofariz de ágata e pistilo um aumento da dureza do material em função do aumento da temperatura e do tempo de reação. As observações citadas, poderiam ser atribuídas à inserção de nitrogênio na estrutura bidimensional do carbono, como mostrado pelos espectros FTIR ou poderiam ser atribuídas a densificação da estrutura com o aumento de tempo e temperatura.

As Figuras 24.(a) e (b) apresentam as imagens SEM do carbono hidrotérmico sintetizado a  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , revelando que o mesmo é formado de partículas de tamanhos irregulares da ordem de microns, apresentando superfície rugosa. Tais placas são constituídas por *fibras*, sendo que estas fibras são compostas de agregados de nanopartículas. As imagens SEM do carbono hidrotérmico sintetizado a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  são mostradas nas Figuras 24.(c), (d), (e) e (f). A morfologia das partículas é similar aquela observada para o carbono hidrotérmico obtido a  $160\text{ }^\circ\text{C}$ .

Os carbonos hidrotérmicos também foram caracterizados quanto às suas características texturais via BET e BJH, dado o grande número de aplicações descritas na literatura para carbonos porosos. A Figura 25 mostra como variam os parâmetros área superficial, volume de poros e diâmetro de poros em função da temperatura e do tempo de reação. Observa-se claramente que a área superficial apresenta uma tendência de redução quando aumenta-se o tempo e a temperatura das reações. O intervalo de áreas superficiais está compreendido entre aproximadamente  $300$  e  $45\text{ m}^2/\text{g}$ . Tais áreas são consideradas elevadas, possibilitando vislumbrar aplicação destes carbonos hidrotérmicos como suporte para catalisadores e novos adsorventes funcionais. De forma semelhante à área superficial, o parâmetro volume de poro também apresenta uma tendência de queda com o aumento das temperaturas e dos tempos das reações. O diâmetro médio de poros apresenta uma faixa bastante estreita de mesoporos (Figuras 25.c e 26) da ordem  $3,5\text{ nm}$ . De maneira geral, tal parâmetro também apresenta uma tendência de queda com o aumento do tempo da reação.

Assim, os parâmetros de preparação influenciaram na aglomeração das partículas,

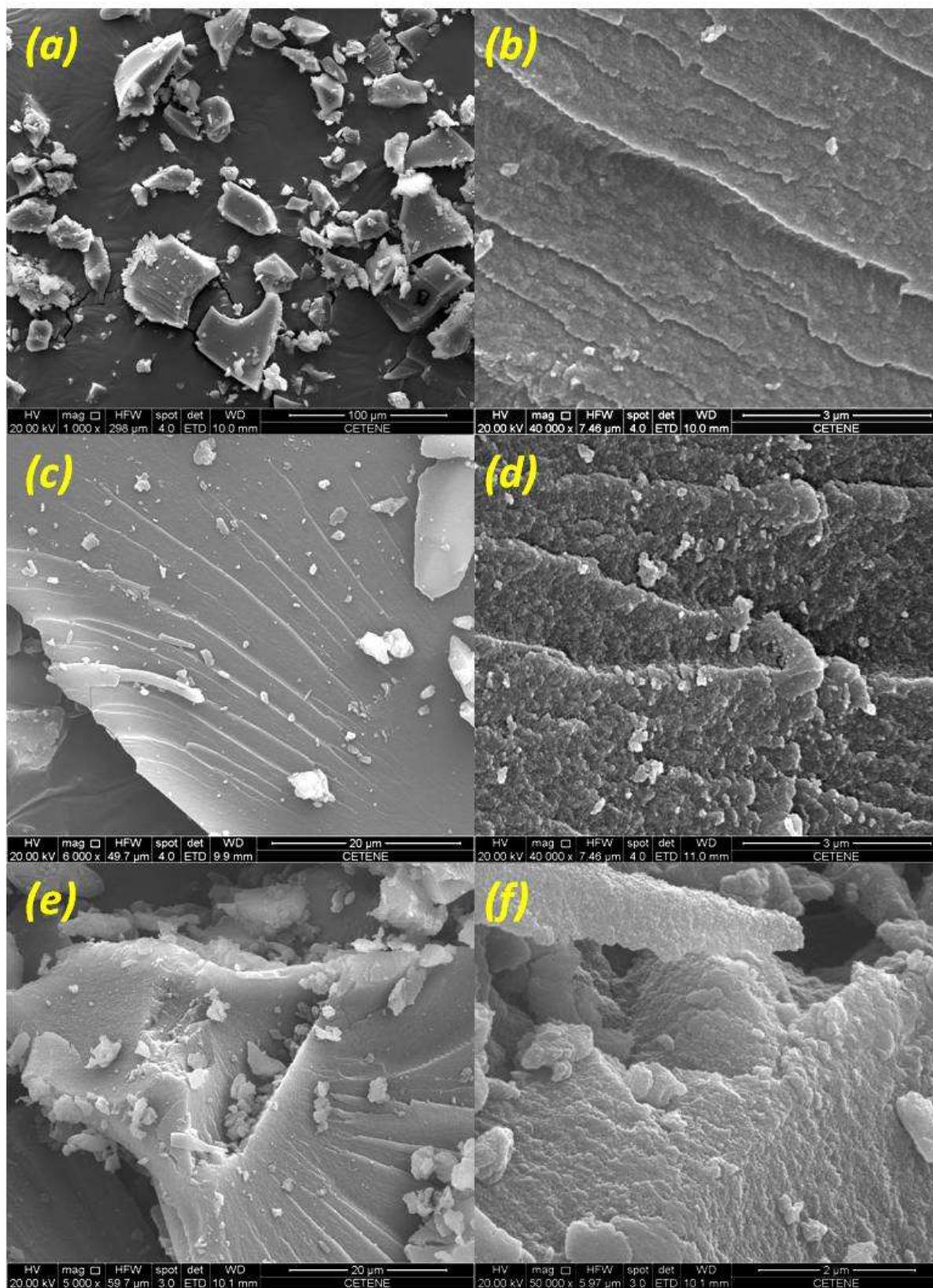


Figura 24: Imagens SEM do carbono hidrotérmico obtido por: (a) e (b) a 160 °C por 48 h; (c) e (d) a 180 °C por 48 h e (e) e (f) a 180 °C por 120 h.

tornando-as mais compactas e/ou densas, conforme indicado pelos resultados das áreas superficiais, volume de poros e diâmetro com a evolução da reação.

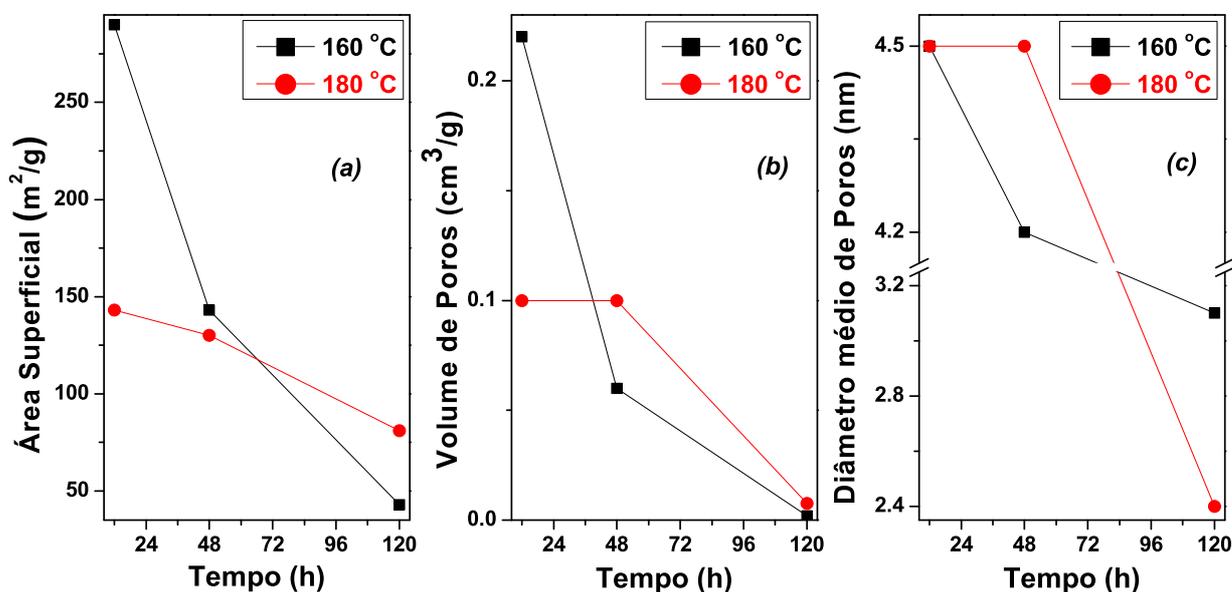


Figura 25: (a) Área superficial vs tempo de reação; (b) volume de poros vs tempo de carbonização e (c) diâmetro médio de poros vs tempo de síntese do CHS.

Portanto, nesta Dissertação investigou-se, a composição, a estrutura, a morfologia e as propriedades texturais do carbono hidrotérmico formado a partir da carbonização hidrotérmica da quitosana. A observação experimental demonstra a formação de um material nanoestruturado contendo, principalmente, carbono e nitrogênio em sua composição, sendo que sua superfície externa e poros podem apresentar uma grande variedade de grupos funcionais oxigenados. Desse modo, foi preparado um material com superfície química e porosidade controlada, com uma vasta possibilidade de aplicações, tais como: adsorventes, catálise, agricultura e sequestro de  $CO_2$ .

Para entender melhor a estrutura do nanomaterial gerado através da carbonização hidrotérmica e também utilizá-lo como precursores na obtenção de materiais com maiores teores de carbono e nitrogênio realizaram-se tratamentos térmicos sob fluxo de nitrogênio.

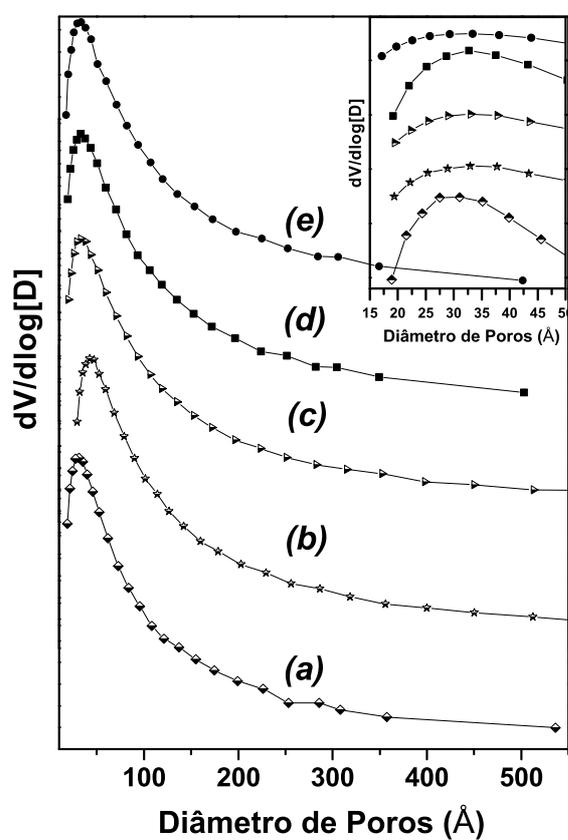


Figura 26: Distribuição dos diâmetros de poros do CHS obtido: (a) 48 h a 160 °C; (b) 12 h a 160 °C; (c) 48 h a 180 °C; (d) 12 h a 180 °C e (e) 6 h a 180 °C

## 4.3 Pirólise do Carbono Hidrotérmico

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na pirólise do carbono hidrotérmico.

Os estudos iniciais do comportamento térmico do carbono hidrotérmico em atmosfera inerte e oxidante foram realizados através de medidas TGA (Figuras 18 e 19). Aqui, foram realizados tratamentos térmicos em fluxo de  $N_2$  para a amostra CHS-1.q. O material recuperado em porcentagens de massa após a pirólise nas temperaturas de 200, 400, 500, 600, 700 e 800 °C, foram 91,8, 65,7, 58,5, 55,0, 54,3 e 52,5 % respectivamente, corroborando com as medidas de TGA desta amostra que apresentou um resíduo de 92,9, 73,1, 65,1, 60,6, 58,0 e 56,3 % para as temperaturas supramencionadas. Esta pequena diferença de massa em relação as medidas de TGA, se comparado ao tratamento térmico, provavelmente, deve-se a isoterma de 1 h realizada durante cada experimento de pirólise.

A Figura 27 apresenta a evolução da composição em porcentagem de massa para carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (calculado sem levar em consideração a matéria inorgânica) em função da temperatura do tratamento térmico (Figura 27.a), além de suas respectivas razões em massa (Figura 27.b e c). A porcentagem em carbono aumenta drasticamente com o aumento de temperatura do tratamento térmico. Por outro lado, as porcentagens de oxigênio e hidrogênio diminuem, enquanto teor de nitrogênio aumenta levemente (2 % em relação CHS-1.q para a pirólise realizada a 400 °C) e depois permanece praticamente constante para as demais temperaturas.

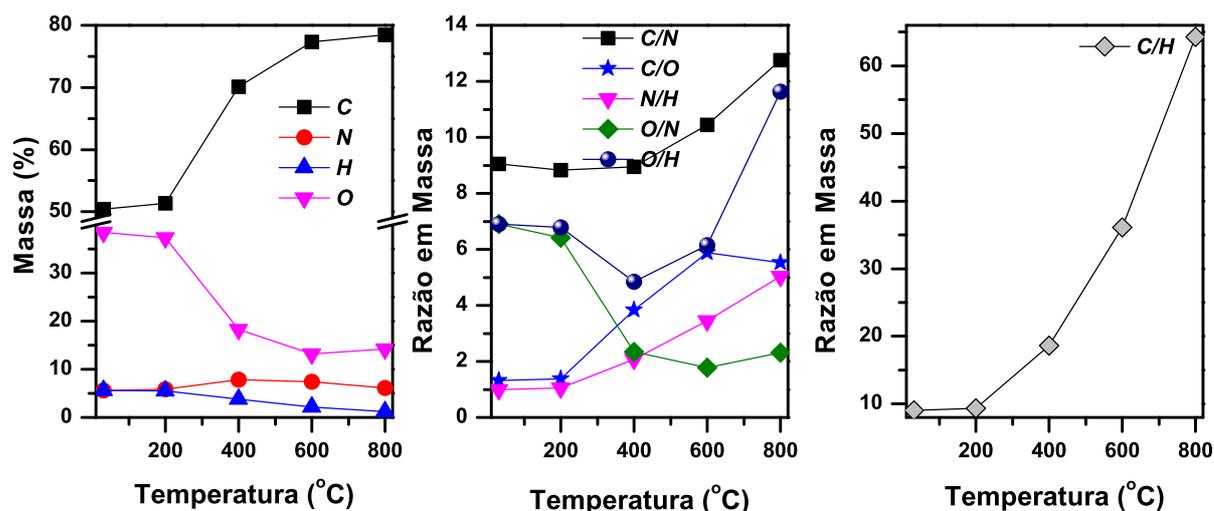


Figura 27: (a) Resultados das análises elementares CHN para as diferentes temperaturas de tratamento térmico, (b) e (c) relações entre os diferentes constituintes do produto de pirólise em função da temperatura.

A porcentagem de carbono para a amostra pirolisada a 800 °C é de 78,4 %, sendo

que o precursor (CHS-1.q) é constituído por 50,4 % em carbono. Contudo, a pirólise realizada a 800 °C revelou uma perda de massa de aproximadamente 47,5 %, portanto a massa resultante deveria ser composta basicamente de carbono. Tal observação sugere que durante a pirólise também pode ocorrer a liberação de carbono na forma de  $CO_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$ . A diminuição dos teores de oxigênio e hidrogênio durante a pirólise é um indício que ocorre uma desidratação complementar durante o processo de pirólise. O aumento das razões  $C/H$  e  $C/O$  indicam uma alta taxa desidratação e/ou desoxigenação.

O tratamento térmico realizado a 800 °C leva a um material contendo por volta de 6 % de nitrogênio em sua composição, sugerindo uma inserção de tal elemento no material carbonáceo, corroborando com o resultado de espectroscopia FTIR, no qual indica a presença de anéis piridínicos na estrutura, conforme será discutido posteriormente.

A Figura 28 apresenta os difratogramas dos produtos de pirólises da amostra CHS-1.q em diferentes temperaturas. O pico centrado por volta de  $20^\circ$  ( $2\theta$ ) para as amostras CHS-1.q e CHS-1.q-200 é característico da estrutura do carbono amorfo, indicando que não há ordenamento à média e longa distância. Para as amostras pirolisadas em temperaturas superiores a 400 °C, identifica-se dois picos: um por volta de  $23^\circ$  e outro por volta de  $43^\circ$  em  $2\theta$ . Tais picos podem ser atribuídos aos planos cristalinos (002) e (100) para um material do tipo grafite hexagonal. O plano (002) corresponde à reflexão devido aos planos formados por camadas empilhadas na direção  $c$  da célula unitária hexagonal. A reflexão (100) está relacionada ao espalhamento no plano e indica um acréscimo no ordenamento da estrutura. Este ordenamento ocorre com o aumento da temperatura do tratamento térmico, devido às reações de aromatização e condensação. A grafitização do carbono hidrotérmico também foi observada em outros estudos discutidos na literatura [36, 46, 64–67, 78].

As distâncias interplanares calculadas a partir da lei de Bragg (Eq. 4.3) para o carbono hidrotérmico obtido a 160 °C por 48 h, e seu respectivo tratamento térmico à 200, 400, 500, 600, 700 e 800 °C são: 4,53, 4,81, 3,73, 3,77, 3,89, 3,76 e 3,84 Å respectivamente. A distância interplanar do grafite cristalino é aproximadamente 3,38 Å [79]. A diferença entre as distâncias interplanares do grafite ordenado e do carbono hidrotérmico pirolisado pode ser devido a geração de defeitos estruturais com o tratamento térmico [65] ou dopagem com nitrogênio [78]. A pirólise realizada a 200 °C não leva a modificações estruturais no material, somado ao fato de que as curvas TGA indicam que nesta temperatura ocorre apenas a eliminação da água adsorvida e as análises elementares CHN indicam uma composição similar ao do precursor CHS-1.q.

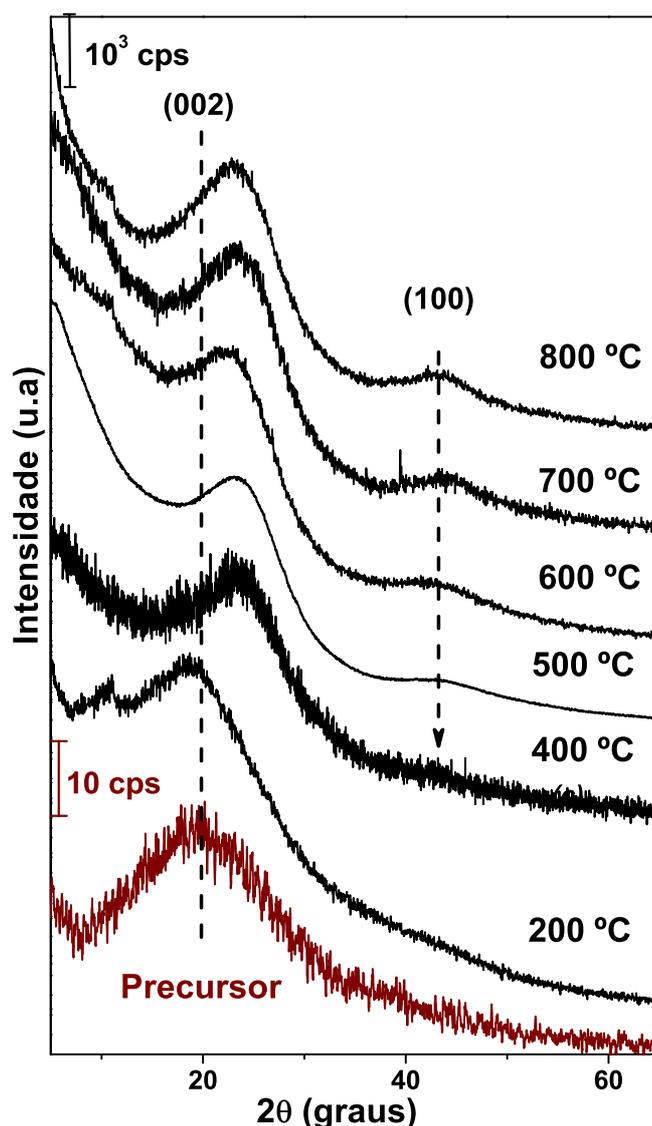


Figura 28: XRD do material obtido pelo tratamento térmico do carbono hidrotérmico.

Os espectros de FTIR do carbono hidrotérmico sob tratamento térmico em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 29. As atribuições tentativas dos modos vibracionais são apresentadas sucintamente na Tabela 10. O espectro FTIR do carbono hidrotérmico revela a presença de diferentes grupos funcionais oxigenados e nitrogenados. O material obtido através do tratamento térmico a 200 °C apresenta um espectro na região do infravermelho similar ao seu precursor, indicando a permanência dos grupos funcionais, apoiado pelos resultados obtidos por difração de raios X, análises CHN e TGA.

Para as temperaturas de pirólise igual ou superior a 400 °C, observam-se mudanças no espectro de FTIR em relação ao seu precursor, conforme descrito a seguir:

- (i) As bandas relacionadas aos estiramentos simétricos e assimétricos de  $O-H$  e  $N-H$

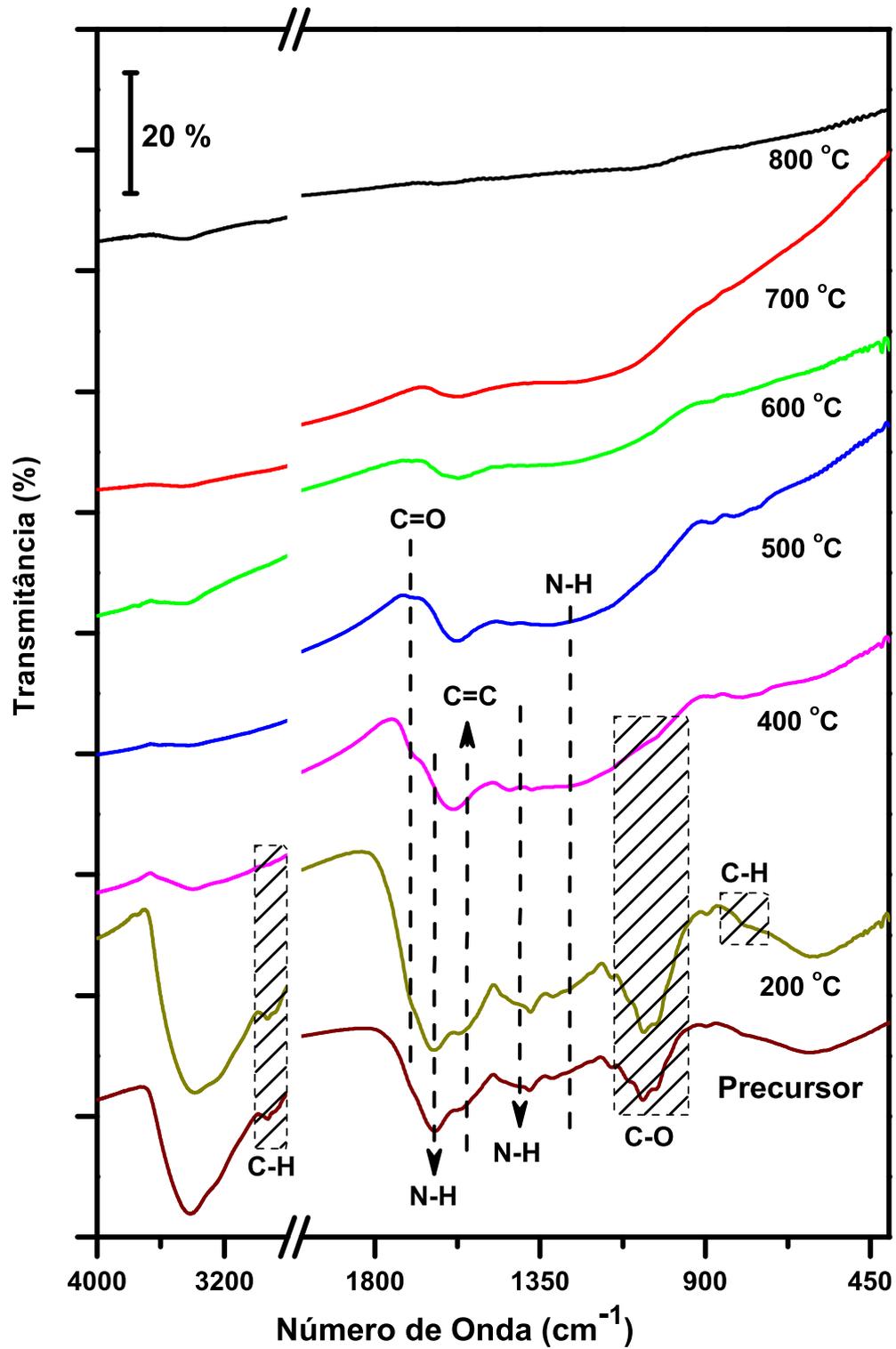


Figura 29: Espectros FTIR do produto de pirólise do carbono hidrotérmico.

situadas por volta de  $3400\text{ cm}^{-1}$  diminuem as intensidades drasticamente com o aumento da temperatura até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

- (ii) As bandas atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétricos de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  na região de  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  desaparecem com o aumento de temperatura;
- (iii) A banda referente ao estiramento  $\text{C} = \text{O}$  de ácido carboxílico ( $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ ) desaparece com o acréscimo na temperatura;
- (iv) As bandas na região  $1635\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  relacionadas as deformações de  $\text{N} - \text{H}$  e  $\text{O} - \text{H}$  também deixam de existir com o aumento de temperatura;
- (v) A banda por volta de  $1560\text{ cm}^{-1}$  sofre um deslocamento para  $1580\text{ cm}^{-1}$ ;
- (vi) As bandas entre  $1520\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  relacionadas às deformações  $\text{C} - \text{H}$  e  $\text{OH}$  também perdem intensidade;
- (vii) A banda por volta de  $1275\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação  $\text{N} - \text{H}$  de amina aromática permanece até o tratamento térmico a temperatura de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- (viii) A banda atribuída ao estiramento  $\text{C} - \text{O} - \text{C}$  entre os anéis glicosídicos situada  $1160\text{ cm}^{-1}$  e a banda relacionada à deformação  $\text{C} - \text{O}$  do anel glicosídico por volta  $1110\text{ cm}^{-1}$  também deixam de existir com o aumento da temperatura;
- (ix) As bandas referentes às deformações fora do plano das ligações de  $\text{C} - \text{H}$  aromático em benzenos e derivados situadas no intervalo de  $900\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  permanecem, mas diminuem a intensidade para as preparações realizadas em temperatura superiores a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A eliminação dos grupos funcionais oxigenados provavelmente seria devido à perda de água estrutural com o tratamento térmico do precursor, conforme pode ser observado no espectro de FTIR. A eliminação de água estrutural também foi indicada através das análises TGA e CHN. A perda de massa observada na curva TGA por volta de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  poderia ser atribuída a eliminação e/ou transformação química de grupos amina e amida e liberação de  $\text{CH}$ , conforme indicam o espectro FTIR para esta temperatura (vide Figura 29). Os espectros FTIR também indicam que a eliminação do grupo ácido carboxílico ocorre em temperaturas superiores a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sugerindo que a eliminação deste grupo ocorre em temperaturas superiores a eliminação de água estrutural.

Tabela 10: Atribuição tentativa dos modos vibracionais dos materiais obtidos a partir da pirólise do carbono hidrotérmico

Número de onda das amostras ( $cm^{-1}$ )							Atribuição	Referência
CHS-1.q	CHS-1.q-200	CHS-1.q-400	CHS-1.q-500	CHS-1.q-600	CHS-1.q-700	CHS-1.q-800		
—	—	—	3604	—	—	—	$\delta(O - H)$	[58]
3413	3390	3400	3415	3440	3467	3442	$\nu(N - H, O - H)$	[39, 42, 58, 66]
3243	3241	3209	—	—	—	—	$\nu(N - H)$	[59]
2964	2964	2964	—	—	—	—	$\nu_a(CH_3)$	[58, 66, 68]
2923	2925	2919	—	—	—	—	$\nu_a(CH_2)$	[58, 66, 68]
2875	2873	—	—	—	—	—	$\nu_s(CH_3)$	[58, 66, 68]
2854	2850	—	—	—	—	—	$\nu_s(CH_2)$	[58, 66, 68]
1699	1700	1691	1702	—	—	—	$\nu(C = O)$	[42, 58, 71]
1629	1639	1631	—	1614	—	1629	$\delta(N - H), \delta(O - H)$	[73]
1569	1567	1587	1577	—	1577	—	$\nu(C = C)$	[58, 68, 69]
—	—	—	—	1519	—	—	$\nu(C = C)$	[58, 68]
1450	1454	1454	—	1454	—	—	$\nu(C = C), \delta(OH)$	[7, 37, 70]
1425	1421	1432	1430	1419	—	—	$\nu(CH_2)$	[73]
1402	1400	—	—	—	—	—	$\nu(N - H)$	[71]
1378	1376	1371	1367	1384	—	—	$\delta(CH_3)$	[7]
—	—	—	1322	—	—	—	$\delta(CH_2)$	[58]
1309	1315	1309	—	—	—	—	$\delta(CH_2)$	[58]
1274	1268	1255	1267	1263	1249	—	$\delta(N - H)$	[71]
—	1155	1162	—	—	—	—	$\nu_a(C - O - C)$	[72]
1112	1106	—	—	—	—	1110	$\delta(C - H), \delta(C - O)$	[39, 42]
1070	1068	1063	1055	1064	1089	—	$C - OH$	[42, 58, 69]
1029	1031	1031	—	—	—	—	$C - O$	[58]
894	896	877	879	877	—	—	$\delta(C - H)$	[66]
786	792	798	819	809	—	802	$\delta(C - H)$	[42, 66, 69, 71]
—	—	750	752	752	—	—	$\delta(C - H)$	[66, 73]

A desidratação na pirólise também pode ser indicada pela redução da intensidade da banda atribuída às hidroxilas. É possível observar a aromatização através do surgimento da banda por volta de  $750\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $C-H$  aromático e através do desaparecimento das bandas relacionados aos estiramentos de  $C-H$  alifático. Outro indício de aromatização é a redução da intensidade da banda atribuída a ligação  $C-O$  do anel glicosídico.

Todas as amostras foram caracterizadas por espectroscopia Ramam, devido à sua maior sensibilidade às modificações estruturais em materiais carbonáceos em comparação com a difração de raios X e a espectroscopia do infravermelho. A Figura 30, apresenta os espectros Ramam dos materiais obtidos no tratamento térmico da CHS-1.q, em diferentes energias de excitação (2,33 eV e 1,96 eV). Todos os espectro Raman obtidos a partir da amostra pirolisada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  apresentam duas bandas: uma em aproximadamente  $1340\text{ cm}^{-1}$  e a outra por volta de  $1580\text{ cm}^{-1}$ . A primeira é chamada de banda D, referente às vibrações do modo  $A_{1g}$ , associada ao carbono desordenado ou a defeitos na estrutura. A segunda é a banda G e está relacionada ao estiramento entre todos os pares de átomos com ligações  $sp^2$  em anéis e cadeias (modo  $E_{2g}$ ) [80–88].

Os espectros obtidos a partir da energia de excitação 2,32 eV também apresenta duas bandas na região de  $2600$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$ , conhecidas como  $G^*$  e  $G'$  (Figura 30). Tais bandas estão relacionadas com o fenômeno de dupla ressonância do espalhamento Raman [89]. A banda  $G^*$  corresponde a vibração de segunda ordem da banda D e a banda  $G'$  é a combinação de  $D+G$  e estas bandas são sensíveis a energia de excitação [87].

A evolução das bandas D e G e a relação entre suas intensidades ( $I_D/I_G$ ) em função da temperatura utilizada no tratamento térmico são apresentadas nas Figuras 31.(a), (b), (c) e (d), para ambas linhas de laser. A banda G desloca-se para maiores números de onda com o acréscimo de temperatura de pirólise, enquanto que para a banda D ocorre o deslocamento para menores número de onda. A intensidade da banda D aumenta com a elevação da temperatura do tratamento térmico, indicando uma maior desordem do material. De forma geral, a relação  $I_D/I_G$  aumenta com o aumento da temperatura. A banda G diminui a largura de linha com o aumento da temperatura, sendo esta variação de aproximadamente  $47\text{ cm}^{-1}$  entre  $400$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . O deslocamento da banda G para maiores número de onda seria devido à alteração na relação entre o carbono  $sp^3$  e  $sp^2$ , ou seja, o material deixa de ser amorfo transformando-se em um material grafitizado [90–92].

Através da espectroscopia Raman também é possível estimar o tamanho do cristalito para materiais carbonáceos [90,92]. O tamanho do cristalito é inversamente proporcional a

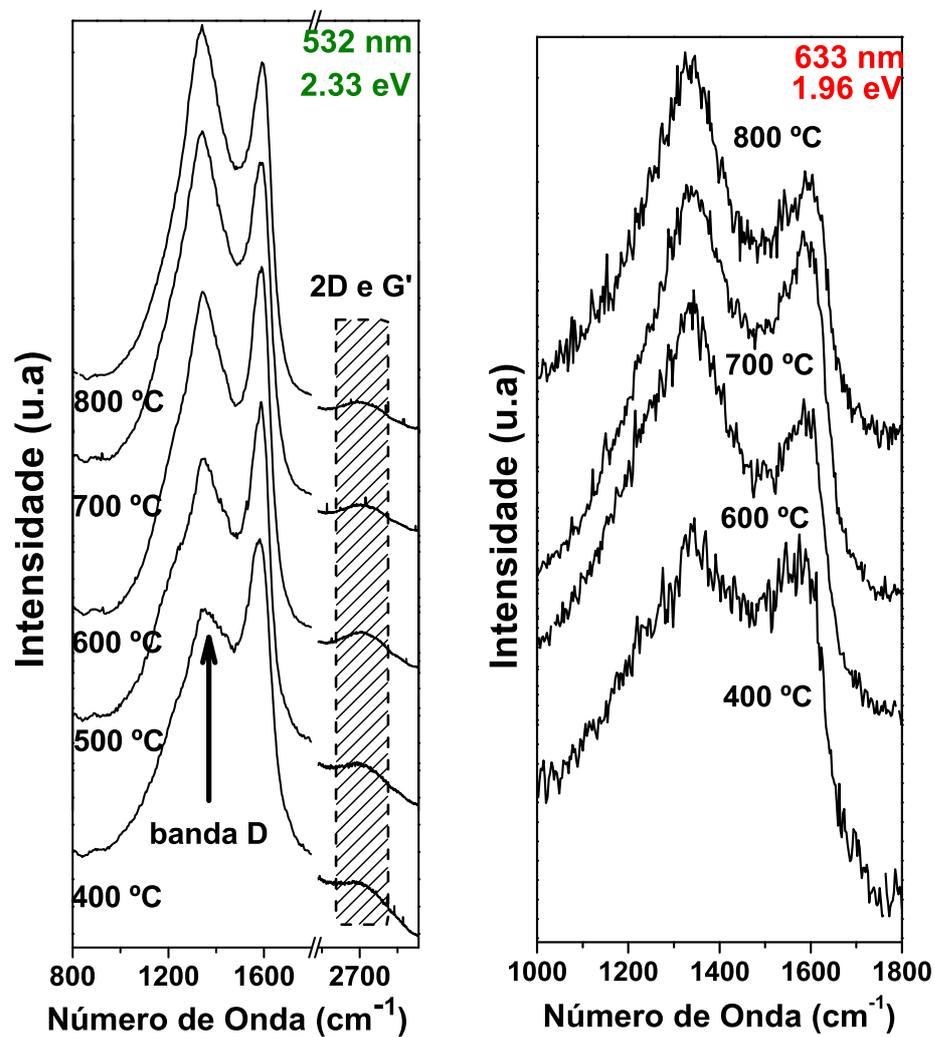


Figura 30: Espectros Raman dos produtos de tratamento térmicos nas linhas de Laser: 532 nm (2,33 eV) e 633 nm (1,96 eV)

razão entre as intensidades das bandas D e G e a constante de proporcionalidade depende do comprimento de onda de excitação, ou seja,

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda_L)}{L_a}, \quad (4.6)$$

onde:

$L_a$  é o tamanho do cristalito (nm);

$\lambda_L$  é o comprimento de onda de excitação;

$$C(\lambda_L) \simeq C_0 + \lambda_L C_1; \quad (4.7)$$

sendo que  $C_0 = -12.6$  nm e  $C_1 = 0.033$  nm, válidos para o intervalo de  $400 \text{ nm} < \lambda_L < 700 \text{ nm}$  [90, 92]. A Equação 4.6 é válida caso  $L_a$  seja maior do que 2 nm [88, 92].

As Figuras 31.(e) e (f) mostram a variação do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de pirólise, calculado utilizando a Equação 4.6. De forma geral, o tamanho do cristalito diminui com o aumento da temperatura, provavelmente, devido a eliminação dos grupos funcionais observados nos espectros de FTIR, indicando que o acréscimo na desordem a curta distância é ocasionada pela diminuição do tamanho do cristalito e de vacâncias geradas pela eliminação dos grupos funcionais.

Os difratogramas das amostras tratadas termicamente revelaram um ordenamento na estrutura a partir da temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , concordando com a espectroscopia Raman que indicou uma maior cristalinidade com o aumento da temperatura de pirólise e um acréscimo nos defeitos do material e conseqüentemente redução de tamanho do cristalito. O espectro FTIR revelou a presença de grupos funcionais quando a temperatura de pirólise foi  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , porém tais grupos são eliminados em temperaturas maiores, indicando que geração de defeitos na estrutura possa ser devida à eliminação destes grupos. Assim, a eliminação de grupos químicos apesar de promover a grafitação também leva a formação de defeitos e a redução do tamanho do cristalito.

O aumento da temperatura intensifica o brilho e a dureza do produto da pirólise do carbono hidrotérmico, indicando modificações na sua estrutura eletrônica, isto pode ser devido à inserção de nitrogênio nos anéis aromáticos. Assim, o crescimento dos defeitos com o aumento da temperatura de síntese pode ser devido às seguintes possibilidades:

- (i) Criação de buracos na rede hexagonal do carbono;
- (ii) Diminuição do tamanho do cristalito acarretando em uma maior porção de defeitos na superfície (menor tamanho maior a superfície);
- (iii) Inserção de nitrogênio no hexágono do carbono grafítico.

As imagens SEM dos materiais obtidos através do tratamento térmico são mostradas na Figura 32, indicando que o material é formado por partículas irregulares de tamanho micrométrico. Tais partículas apresentam-se na forma de placas irregulares, sendo

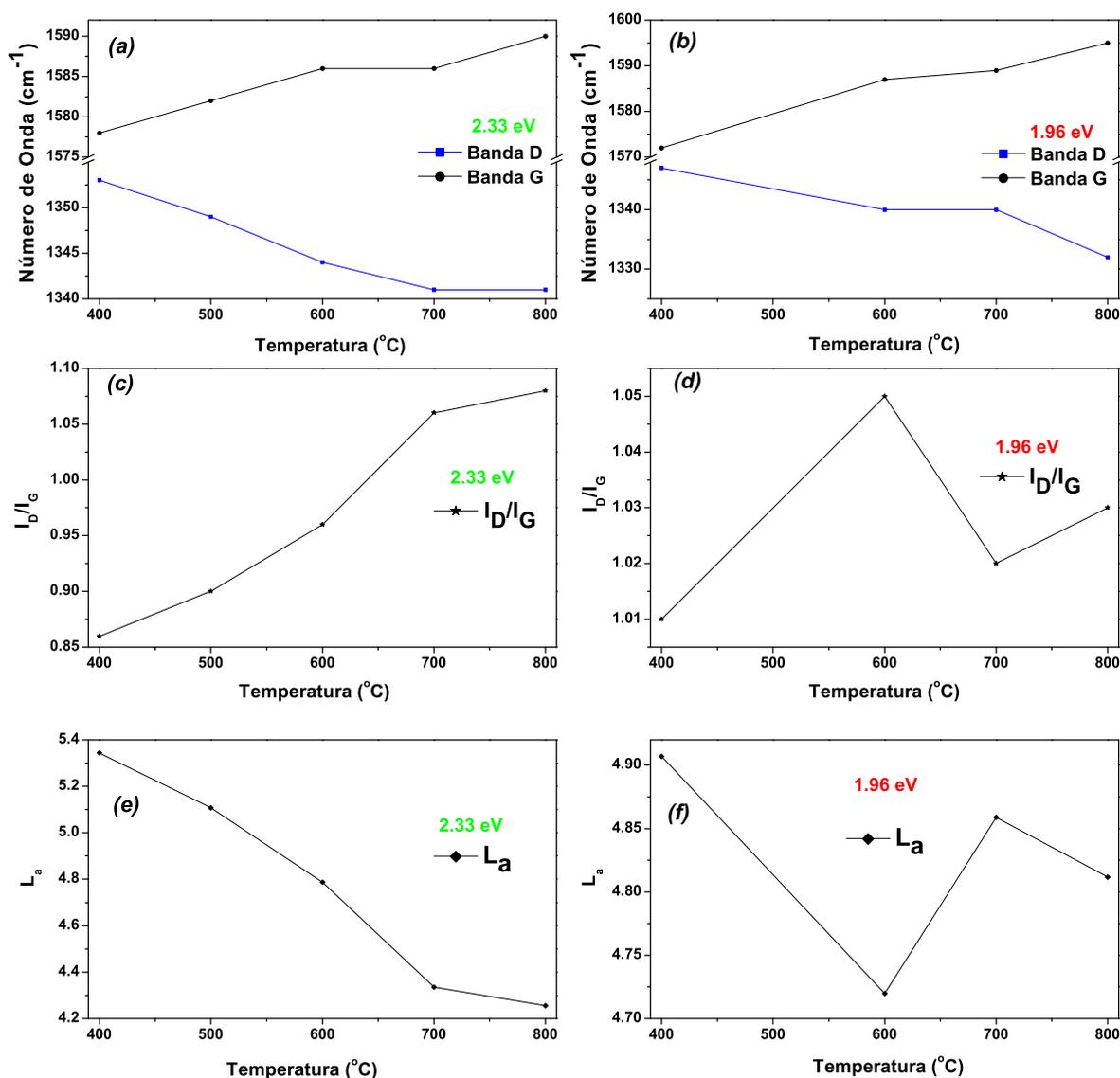


Figura 31: Evolução das bandas D e G quando excitada por: (a) 2,33 eV e (b) 1,96 eV. Razão entre as intensidades das bandas D e G para as energias de excitação iguais a: (c) 2,33 eV e (d) 1,96 eV. Mudanças no tamanho do cristalito com a temperatura quando excitado por (e) 2,33 eV e (f) 1,96 eV.

que estas placas são constituídas de fibras que são formadas por aglomerado de nanopartículas, sugerindo que a morfologia do material pirolisado é similar a morfologia do carbono hidrotérmico precursor. Contudo, possivelmente, ocorre a formação de poros de diferentes naturezas durante o tratamento térmico, como pode ser observado macroporos superficiais nas imagens SEM da amostra CHS-1.q-800 (Figura 32).

A Figura 33 apresenta a evolução da área superficial, do volume de poros e do diâmetro médio de poros com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O aumento da área superficial para o carbono hidrotérmico tratado a 200 °C pode ser devido à liberação

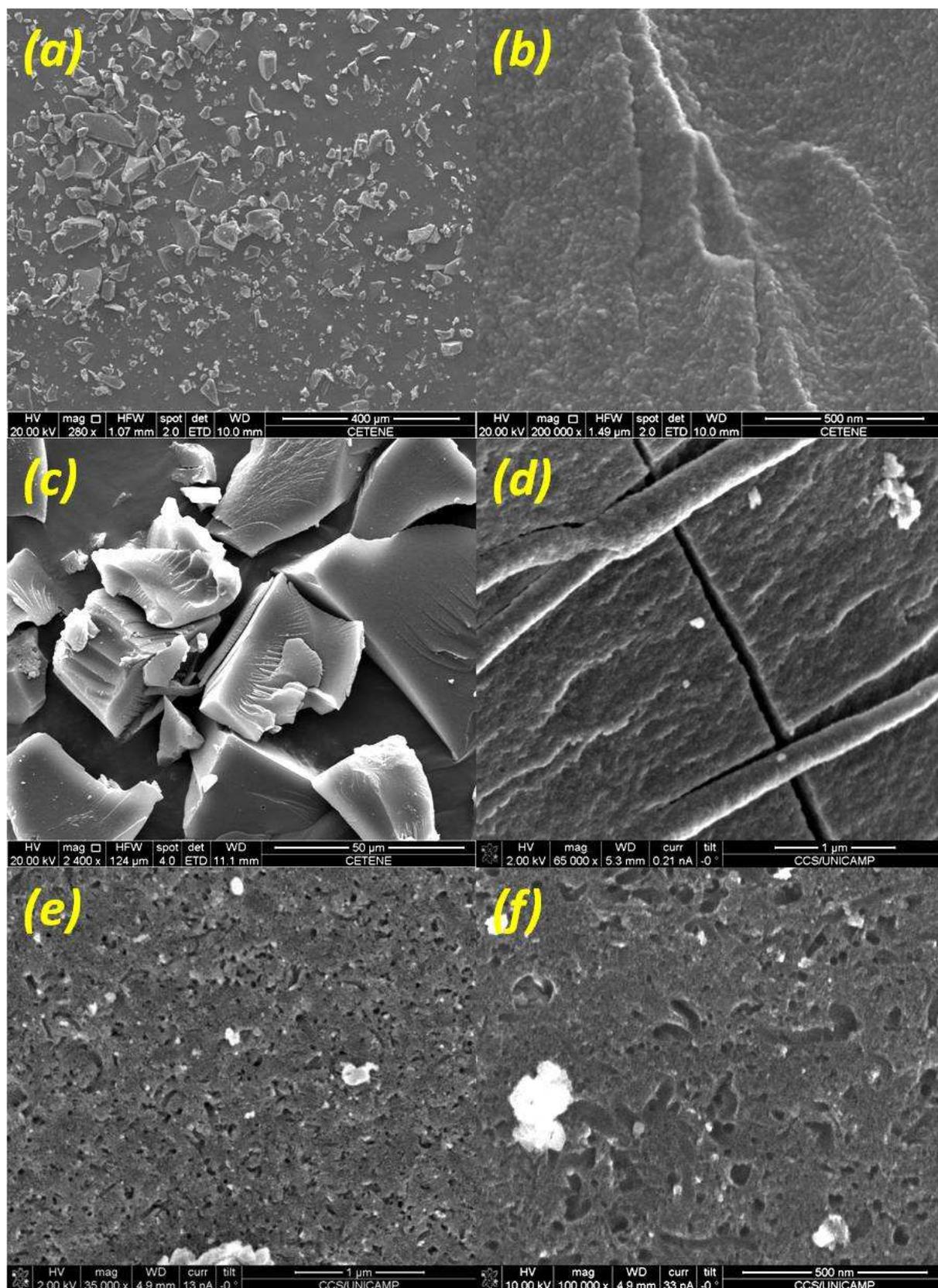


Figura 32: Imagens SEM do carbono hidrotérmico pirolisado: (a) e (b) CHS-1.q-200; (c) e (d) CHS-1.q-600 e (e) e (f) CHS-1.q-800.

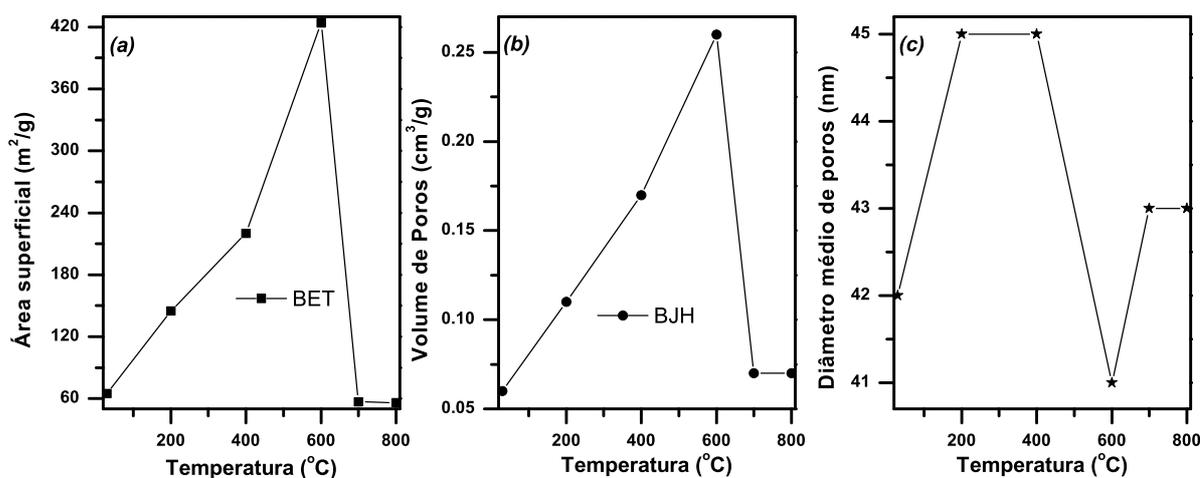


Figura 33: (a) Área superficial obtida pelo método de BET do produto de pirólise do carbono hidrotérmico. (b) Volume de poros do produto de tratamento térmico da amostra CHS-1.q. (c) Variação do diâmetro médio de poros com a temperatura de síntese.

da água adsorvida pelos poros da estrutura, corroborando com os resultados obtidos das análises de TGA. A área superficial possui um aumento significativo até 600 °C, em comparação com o precursor, atingindo um valor de aproximadamente 420 m<sup>2</sup>/g em tal temperatura. Para os tratamentos térmicos realizados em temperaturas superiores a 600 °C ocorre um decréscimo de área superficial atingindo valores de aproximadamente 60 m<sup>2</sup>/g. O volume de poros (Figura 33.b) apresenta comportamento similar ao observado para a área superficial, sugerindo que a estrutura pode sofrer um colapso quando o tratamento térmico é realizado acima de 600 °C.

As análises elementares CHN (Figura 27) mostraram que a composição dos materiais permaneceram praticamente constante a partir de 600 °C. Tal comportamento sugere que a formação dos poros poderia estar associado a eliminação dos grupos químicos remanescentes do carbono hidrotérmico. Além disso, a espectroscopia na região do infravermelho também indica a eliminação dos grupos químicos, através da redução da intensidade das respectivas bandas dos grupos funcionais a partir de 600 °C. Desta forma, o aumento da temperatura de pirólise acima de 600 °C, além de promover uma reação no estado sólido poderia densificar o material, levando ao colapso dos poros.

O diâmetro médio de poros sofre pequenas variações, mas possui sempre um carácter mesoporoso (Figura 33.c). A distribuição de diâmetro de poros (Figura 34) revela que a porosidade do material é constituída em maior parte de mesoporos, mas possui microporos e macroporos. Observa-se que a temperatura não influencia no perfil da curva de distribuição de diâmetro de poros.

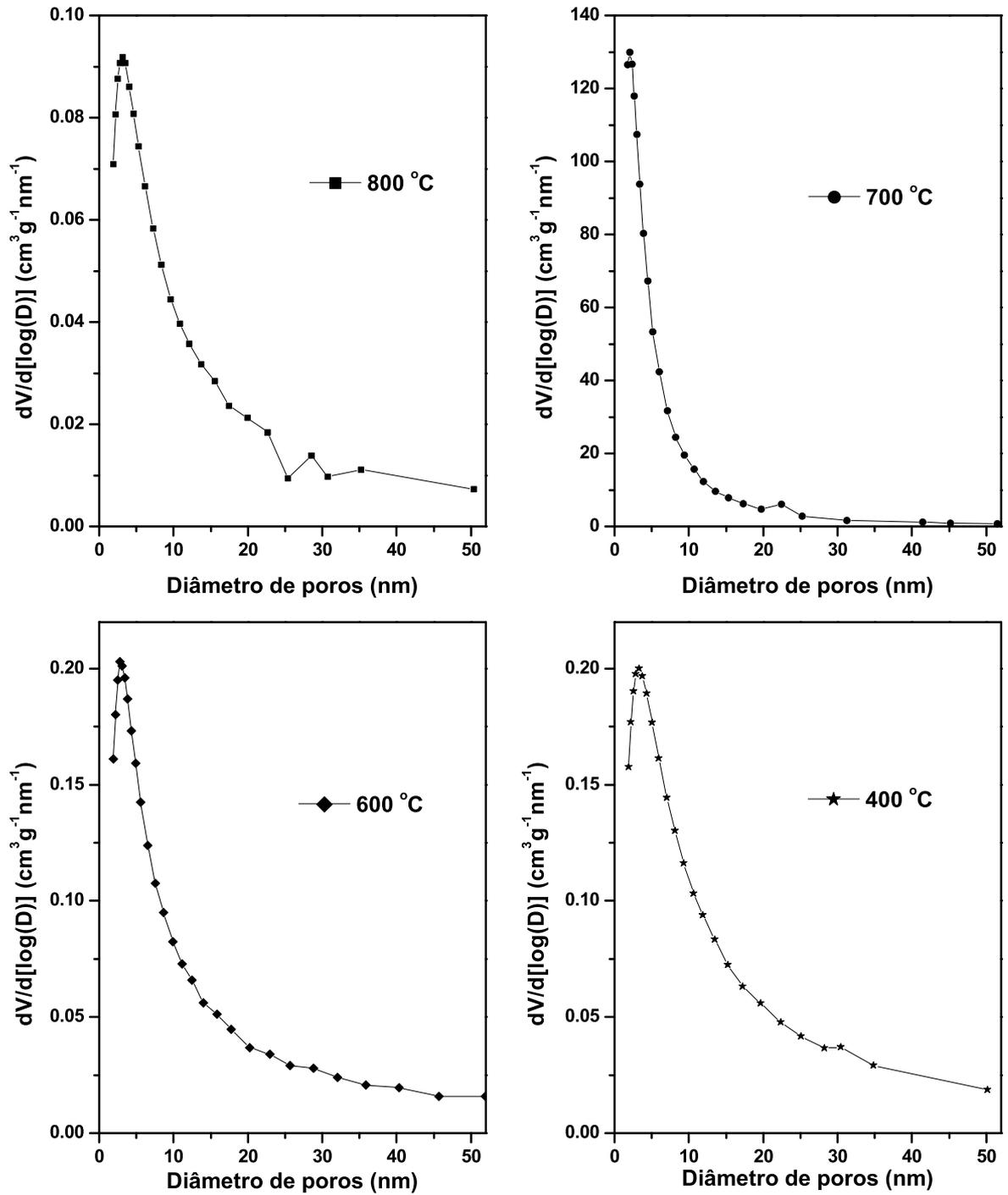


Figura 34: Distribuição de tamanho de poros para o carbono hidrotérmico pirolisado nas temperaturas indicadas.

Nesta seção, estimou-se quais são os mecanismos de formação do material obtido sob tratamento térmico, onde observou-se que ocorre uma desidratação completa, desoxigenação e aromatização. Além disso, determinou-se as propriedades composicionais, estruturais, morfológicas e texturais do material obtido pela pirólise do carbono hidrotérmico, observando a formação de um material carbonáceo, tipo grafite, constituído de 50 a 80 % em carbono e 6 a 8 % em nitrogênio, dependendo da temperatura da pirólise. Os dados obtidos sugerem que o material preparado apresenta nitrogênio inserido em sua estrutura e uma elevada área superficial. O procedimento aqui apresentado parece bastante promissor para obtenção de materiais carbonáceos dopados com nitrogênio uma vez que este elemento permanece na estrutura sem a necessidade da realização de tratamentos químicos adicionais.

Desta forma, foi apresentada uma metodologia alternativa e ambientalmente adequada na preparação de materiais carbonáceos com possibilidades de aplicação em catálise, electrocatálise, célula ou baterias de combustíveis e adsorção, além de, possivelmente, possuir uma elevada resistência à oxidação e elevada condutividade elétrica [36, 93].

## 4.4 Pirólise da quitosana (CHP)

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir da pirólise da quitosana. Procurou-se entender as características estruturais, composicionais, morfológicas e texturais do material carbonáceo formado pelo tratamento térmico direto da biomassa precursora em atmosfera de nitrogênio.

Os estudos da decomposição térmica da quitosana em atmosfera inerte e oxidante foram realizadas via análises TGA (ver Figuras 13). As pirólises foram realizadas utilizando a amostra CHP. As porcentagens de massa obtidas após a pirólise nas temperaturas de 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C, foram 83,3, 52,2, 39,4, 36,1, 34,8, 30,4 e 26,6 % respectivamente. A análise TGA da quitosana em atmosfera de nitrogênio nestas temperaturas mostraram uma massa recuperada de 97,6, 77,1, 51,6, 46,7, 43,4, 40,9 e 38,7 %. Durante a pirólise da quitosana observa-se a formação de um material escuro depositado nas paredes do tubo de quartzo com características de um óleo. Tal material foi observado a partir de 400 °C. Assim, em princípio, além da eliminação de água estrutural e carbono/nitrogênio na forma de gases, possivelmente, ocorre também a eliminação de moléculas orgânicas mais pesadas. A eficiência em carbono na pirólise da quitosana está bem abaixo de 100 %, visto que o teor de carbono, obtido através das análises elementar CHN, para o precursor foi de 39,6 %. Diante disto, como a massa final obtida após a pirólise a partir de 500 °C é inferior a 36,0 %, indica perda de carbono durante a pirólise, além, é claro, dos demais elementos que compõe a quitosana.

A Figura 35 apresenta os difratogramas das pirólises da CHP nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 800 °C. O XRD da CHP revela que o biopolímero é semicristalino, apresentando duas reflexões características em  $2\theta$  igual a 10° e 20° referentes aos planos cristalinos (020) e (110) de uma célula unitária ortorrômbica. O XRD do material obtido a partir da pirólise realizada a 300 °C revela que a estrutura da quitosana foi perdida, indicando a formação de um material carbonáceo sem ordenamento a longas e médias distâncias, pois o difratograma apresenta um pico largo por volta de 19,6° ( $2\theta$ ), característico de carbono amorfo. O difratograma das amostras pirolisadas nas temperaturas de 400, 500, 600 e 800 °C revelam um deslocamento do pico principal para  $2\theta = 22,9^\circ$ ,  $23,8^\circ$ ,  $23,8^\circ$  e  $24,5^\circ$  respectivamente, atribuído à reflexão (002) do grafite hexagonal. O XRD também mostra o aparecimento de um pico por volta de 43° ( $2\theta$ ) para as amostras pirolisadas a 600 e 800 °C atribuído ao plano (100) do grafite. O surgimento do reflexão (100) com o acréscimo na temperatura de pirólise, indica formação de um material carbonáceo mais ordenado. A estrutura inicial da quitosana sofre uma ruptura e

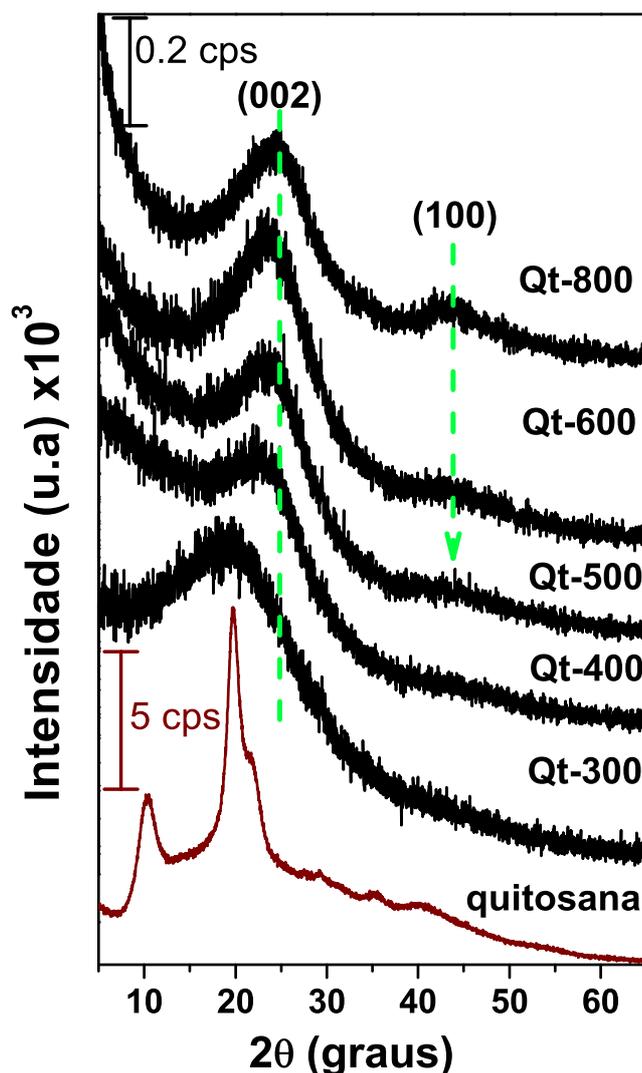


Figura 35: Difratoformas de raios-X do carbono obtido pela pirólise da quitosana.

com a evolução da reação, ocorre um ordenamento da estrutural do carbono amorfo para materiais tipo grafite. As distâncias interplanares do pico atribuído ao plano (002), para as diferentes amostras produzidas, foram calculadas a partir da lei de Bragg e apresentam valores de: 4,62 Å (QT-300) (distância interplanar próximo daquela apresentado pelo carbono hidrotérmico) 3,88 Å (QT-400), 3,74 Å (QT-500), 3,74 Å (QT-600), e 3,63 Å (QT-800). Esta redução na distância interplanar indica que o material carbonáceo produzido pela pirólise em elevadas temperaturas possui uma distância interplanar próxima ao do grafite hexagonal cristalino. Desta forma, tal material está grafitizando, possivelmente, devido as reações de aromatização e condensação com o acréscimo da temperatura.

A Figura 36 apresenta os espectros de FTIR da quitosana e dos seus respectivos produtos de tratamento térmico. As atribuições dos modos vibracionais da CHP foram

apresentados na Tabela 2. As atribuições tentativas dos modos vibracionais para os produtos da pirólise da quitosana estão resumidas na Tabela 11. Os espectros FTIR da quitosana e de seu tratamento térmico a 200 °C são similares, indicando que nesta temperatura não ocorre alterações químicas drásticas. Contudo, a banda por volta de 3440  $\text{cm}^{-1}$  diminui a largura de linha indicando houve perda de água adsorvida, colaborando com os resultados obtidos através da análise termogravimétrica da amostra CHP (Figura 13).

O tratamento térmico a partir da temperatura de 300 °C modifica a estrutura e a composição do precursor. A mudança estrutural foi observada pelo XRD (Figura 35.b) e alteração na composição pode ser evidenciada pelo espectro FTIR (Figura 36.c). As principais observações a partir dos espectros FTIR são discutidas a seguir:

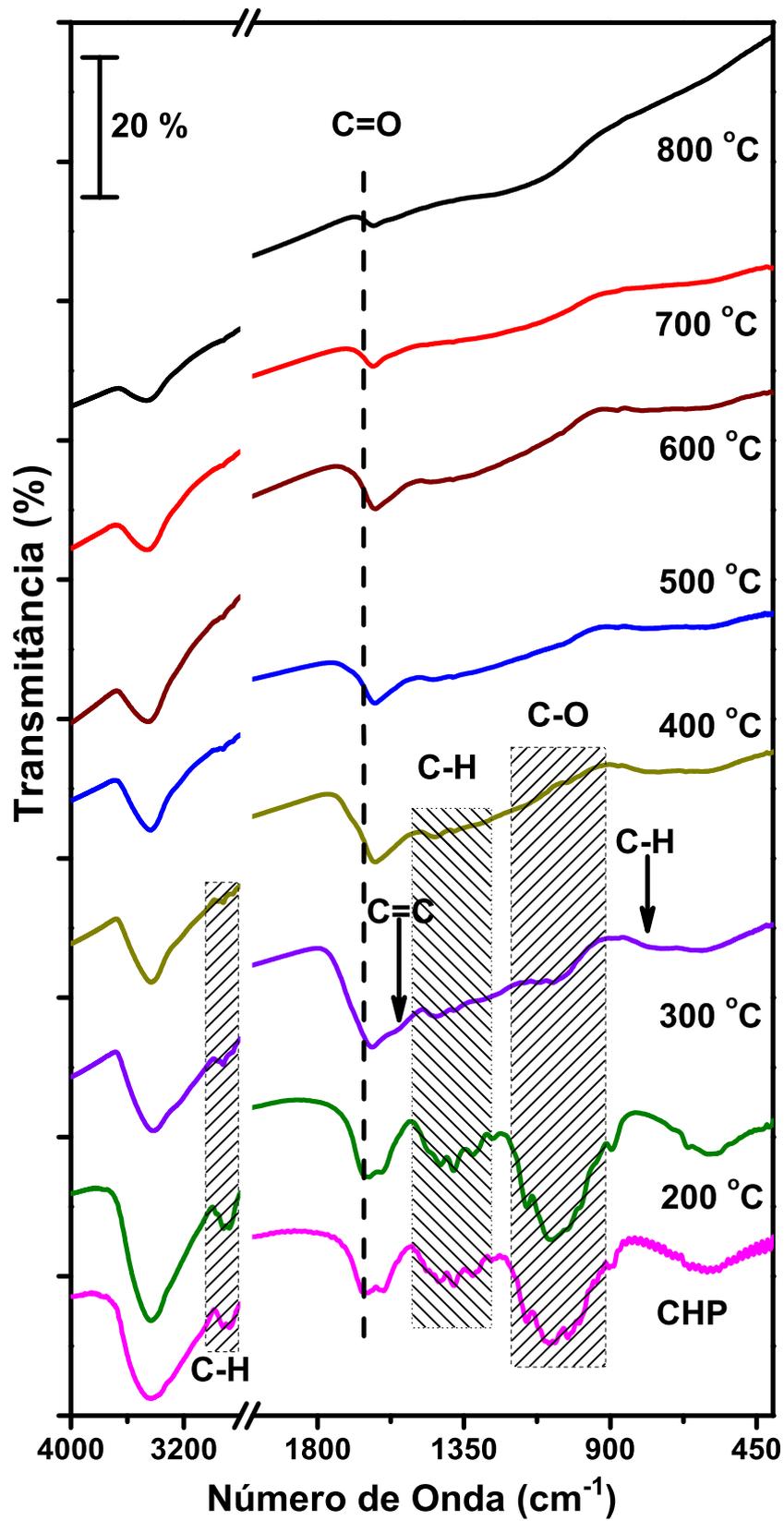


Figura 36: Espectro FTIR do tratamento térmico da quitosana.

Tabela 11: Atribuição tentativa dos modos vibracionais dos produtos da pirólise direta da quitosana (CHP).

Número de onda das amostras ( $cm^{-1}$ )						Atribuição	Referência
CHP-300	CHP-400	CHP-500	CHP-600	CHP-700	CHP-800		
3413	3428	3432	3442	3461	3450	$\nu(N-H, O-H)$	[58, 94]
3224	3238	3241	3245	—	—	$\nu(N-H)$	[59]
2962	2958	2962	2960	—	—	$\nu_a(CH_3)$	[58]
2921	2919	2919	2919	2917	2919	$\nu_a(CH_2)$	[58]
2852	2850	2850	2852	2850	2850	$\nu_s(CH_2)$	[58]
1631	1621	1623	1621	1627	1627	$\delta(OH), \nu(NH)$	[58, 95]
1560	1558	1558	—	—	—	$\nu(C=C)$	[46, 69]
1544	—	—	—	—	—	$\delta(-C=C)$	[46, 69]
1434	1438	1442	1450	1463	—	$\delta_a(CH_3)$	[58, 94]
1376	1380	1382	1382	1384	—	$\delta_s(CH_3)$	[58, 94]
1162	1159	—	—	—	—	$\nu_a(C-O-C)(\text{glicose} - \beta - 1 - 4)$	[59]
1112	—	—	—	—	—	$\delta(C-H)$	[39]
1076	—	—	—	—	—	$\delta(C-O)$	[39]
—	1033	1035	—	—	—	$C-O$	[59]
890	896	890	896	890	—	$\nu(C-O-C), \delta(CH)$	[66]
761	786	786	798	—	—	$\delta(CH)$	[94]
620	607	600	—	—	—	— $\delta(CH)$	[94]

- (i) Observa-se uma banda de baixa intensidade por volta  $2960\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento assimétrico de  $CH_3$  alifático. Este modo torna-se visível a partir da síntese realizada a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e diminui sua intensidade com o aumento de temperatura. A vibração referente ao estiramento simétrico de  $CH_3$  desaparece a partir da temperatura de síntese a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- (ii) Os modos referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de  $CH_2$  situados por volta de  $2850$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, diminuem suas intensidades com o acréscimo de temperatura;
- (iii) A banda relacionada com o estiramento  $C = O$  de amida em  $1655\text{ cm}^{-1}$  desaparece para os tratamentos térmicos realizados acima de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- (iv) A banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  relacionada à vibração da amina e hidroxila diminui a intensidade com aumento de temperatura de pirólise, devido à saída de água estrutural e, provavelmente, a decomposição da amina;
- (v) Surge uma banda de baixa intensidade por volta de  $1560\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração  $C = C$ , devido à reação de aromatização. Esta banda para temperaturas de síntese acima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  desaparece, provavelmente devido ao aumento na absorção da luz [46];
- (vi) As bandas por volta de  $1434$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$  referente a uma deformação  $CH_3$ , sofrem um deslocamento para maiores números de onda e uma redução na intensidade até desaparecer com o aumento de temperatura, provavelmente, devido à quebra das longas cadeias da quitosana e aromatização durante a pirólise;
- (vii) As bandas entre  $1320$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações  $O-H$  e  $C-O$  desaparecem com o aumento de temperatura, devido à reação de desidratação;
- (viii) A banda por volta de  $1160\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico da ligação  $C-O-C$  entre os anéis glicosídicos desaparecem com o aumento da temperatura de síntese, devido à ruptura desta ligação durante a pirólise da quitosana;
- (ix) As bandas referentes às ligações  $C-O$  do esqueleto situadas por volta de  $1070$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  desaparecem com o aumento de temperatura, isto é devido ao processo de desidratação intramolecular;

O mecanismo de aromatização durante o processo de pirólise pode ser evidenciado pela eliminação dos grupos funcionais hidroxilas e carbonilas. A perda destes grupos

funcionais, provavelmente, seria devido à reação de desidratação intra e intermolecular. Ao liberar estes grupos com o aumento de temperatura de pirólise a estrutura do biocarvão torna-se mais ordenada [94].

A Figura 37 apresenta os espectros Raman da pirólise da quitosana (Figura 37.I), os deslocamentos das bandas D e G com o aumento da temperatura do tratamento térmico (Figura 37.II) e a relação entre as intensidades destas bandas (Figura 37.III). A energia de excitação utilizada na obtenção destes espectros foi 1,96 eV (633 nm). A banda G desloca-se de aproximadamente  $1555\text{ cm}^{-1}$  (amostra obtida a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para número de onda próximos de  $1580\text{ cm}^{-1}$  (amostra preparada a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), indicando que o biocarvão sofre um ordenamento na estrutura para materiais do tipo grafite, corroborando com as medidas de difração de raios X. A relação  $I_D/I_G$  aumenta com a elevação da temperatura, sugerindo uma maior quantidade de defeitos. Tais defeitos podem ser atribuídos a geração de vacâncias, possivelmente, ocasionadas pela eliminação dos grupos funcionais, vista nos espectros FTIR.

Os espectros Raman da quitosana e dos seus respectivos produtos de sua pirólise nas temperaturas de  $200$  e  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresenta uma sobreposição do efeito de luminescência em relação ao efeito de espalhamento inelástico da luz (Raman).

A pirólise da quitosana leva a um produto que não apresentam a mesma intensidade do brilho e dureza do que os materiais obtidos a partir da pirólise do carbono hidrotérmico, o que poderia indicar diferenças na estrutura a curta distância. As análises elementares CHN destes materiais devem ser realizadas.

A Figura 38 revela uma área superficial de  $82\text{ m}^2/\text{g}$  quando a pirólise foi realizada a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta área é reduzida a aproximadamente zero para os tratamentos térmicos realizados em temperaturas superiores a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para o produto obtido a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  a área superficial é aproximadamente  $10\text{ m}^2/\text{g}$ . Comportamento semelhante também é observado para o volume de poros, ou seja, a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  o volume de poros é aproximadamente  $0,3\text{ cm}^3/\text{g}$ , sendo reduzido a zero com o aumento de temperatura de pirólise. A  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  o volume de poros aumenta para aproximadamente  $0,07\text{ cm}^3/\text{g}$ . Os perfis de área superficial e volume de poros sugerem que ocorre o colapso da estrutura a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , provavelmente, devido ao fechamento dos poros com a decomposição dos grupos amina e acetil da quitosana a  $300$  e  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente [62], corroborando com os resultados obtidos pela espectroscopia na região do infravermelho da pirólise da quitosana, mostrando uma diminuição da intensidade e deslocamentos das bandas referentes aos grupos acetil e amina. Após a perda completa dos grupos funcionais o ordenamento estrutural leva a geração de

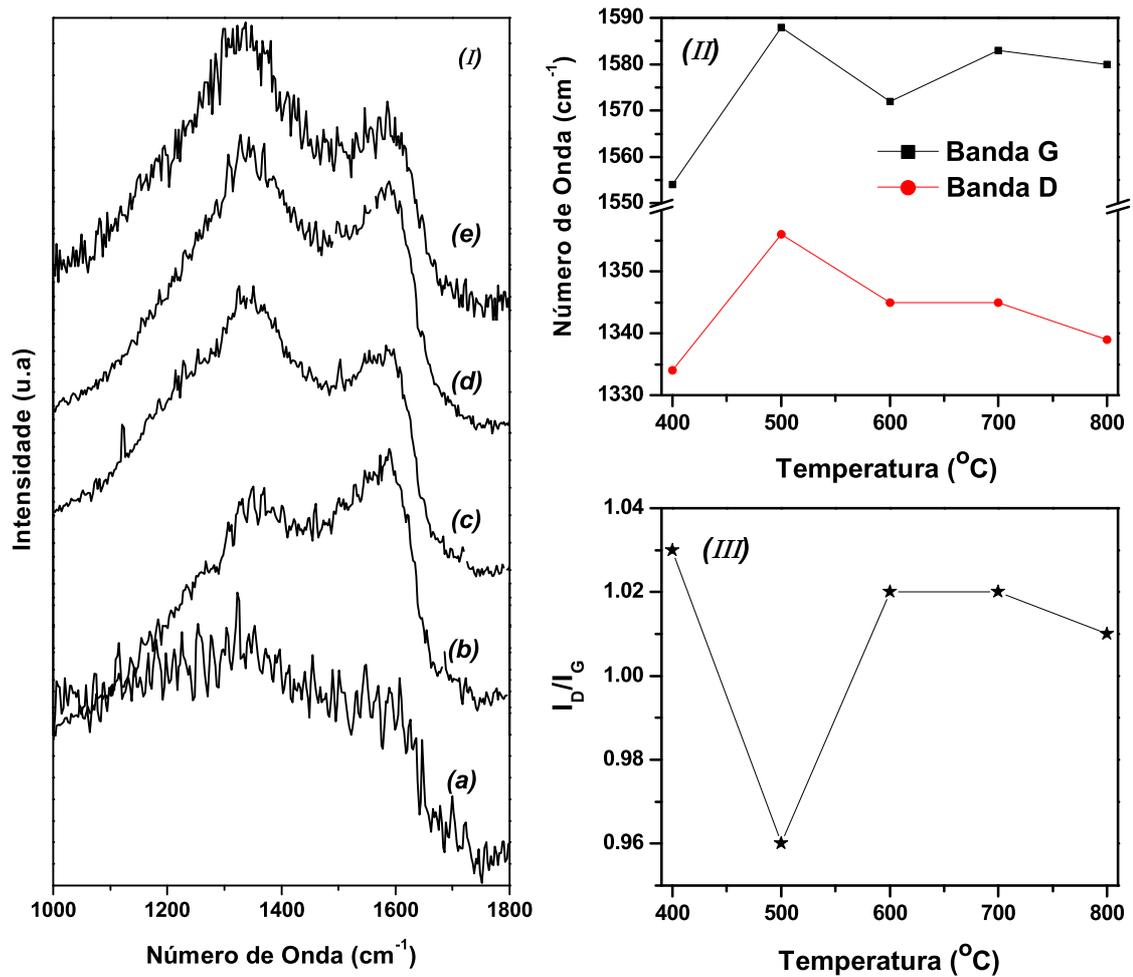


Figura 37: (I) Espectros Raman dos materiais obtidos a partir da pirólise direta da quitosana submetida a temperatura de: (a) 400 °C; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C e (e) 800 °C; (II) Deslocamento das bandas D e G vs a temperatura do tratamento térmico e (III) relação entre as intensidades das bandas D e G vs a temperatura de pirólise.

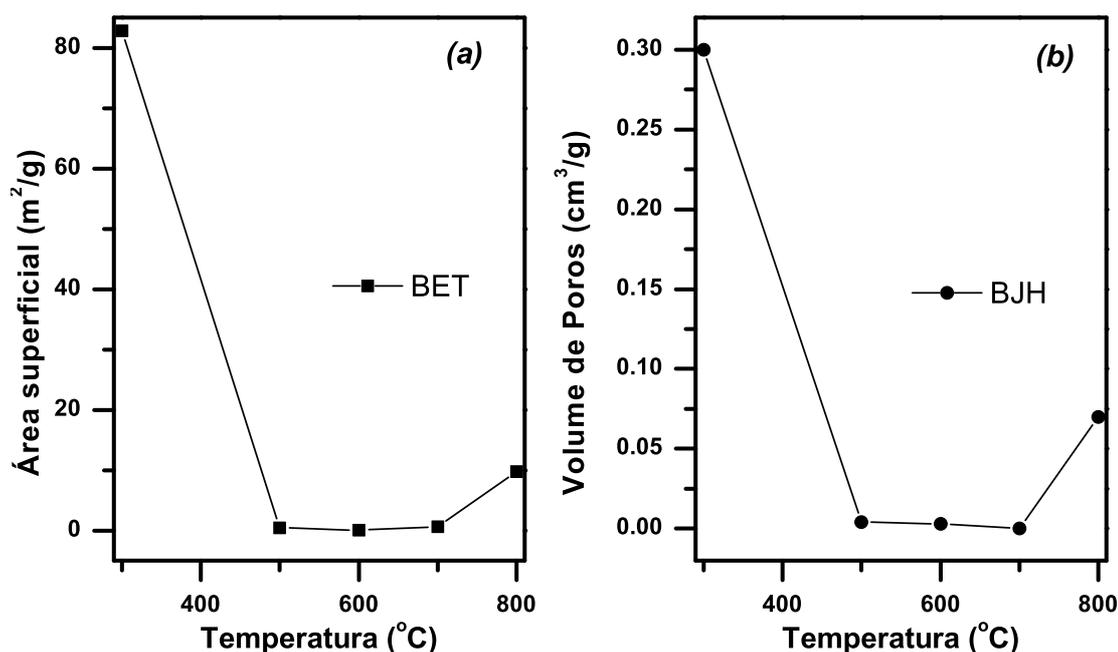


Figura 38: (a) Área superficial obtida pelo método BET dos produtos da pirólise direta da quitosana. (b) Volume de poros do tratamento térmico da CHP.

novos poros e, conseqüentemente, aumentando sua área superficial.

A morfologia dos produtos de pirólise direta da quitosana foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 39 apresenta as micrografias do biocarvão, revelando que o material após sua decomposição continua sendo constituído de placas irregulares formadas por fibras compostas de aglomerados de nanopartículas, sugerindo que a decomposição da quitosana em atmosfera inerte não altera a morfologia do precursor, ou seja, o biocarvão permanece com a morfologia da quitosana.

Nesta seção, investigou-se o biocarvão obtido a partir da pirólise da quitosana em diferentes temperaturas quanto à sua estrutura, textura e morfologia, observando a formação de um material carbonáceo, do tipo grafite, com baixa área superficial, porém possui defeitos estruturais conforme evidenciado pela espectroscopia Raman. Vale comentar também, que seria interessante avaliar a natureza do bio-óleo e os gases obtidos na pirólise com o intuito de melhorar o rendimento em massa na formação do carvão ou reaproveitar os coprodutos formados durante a pirólise.

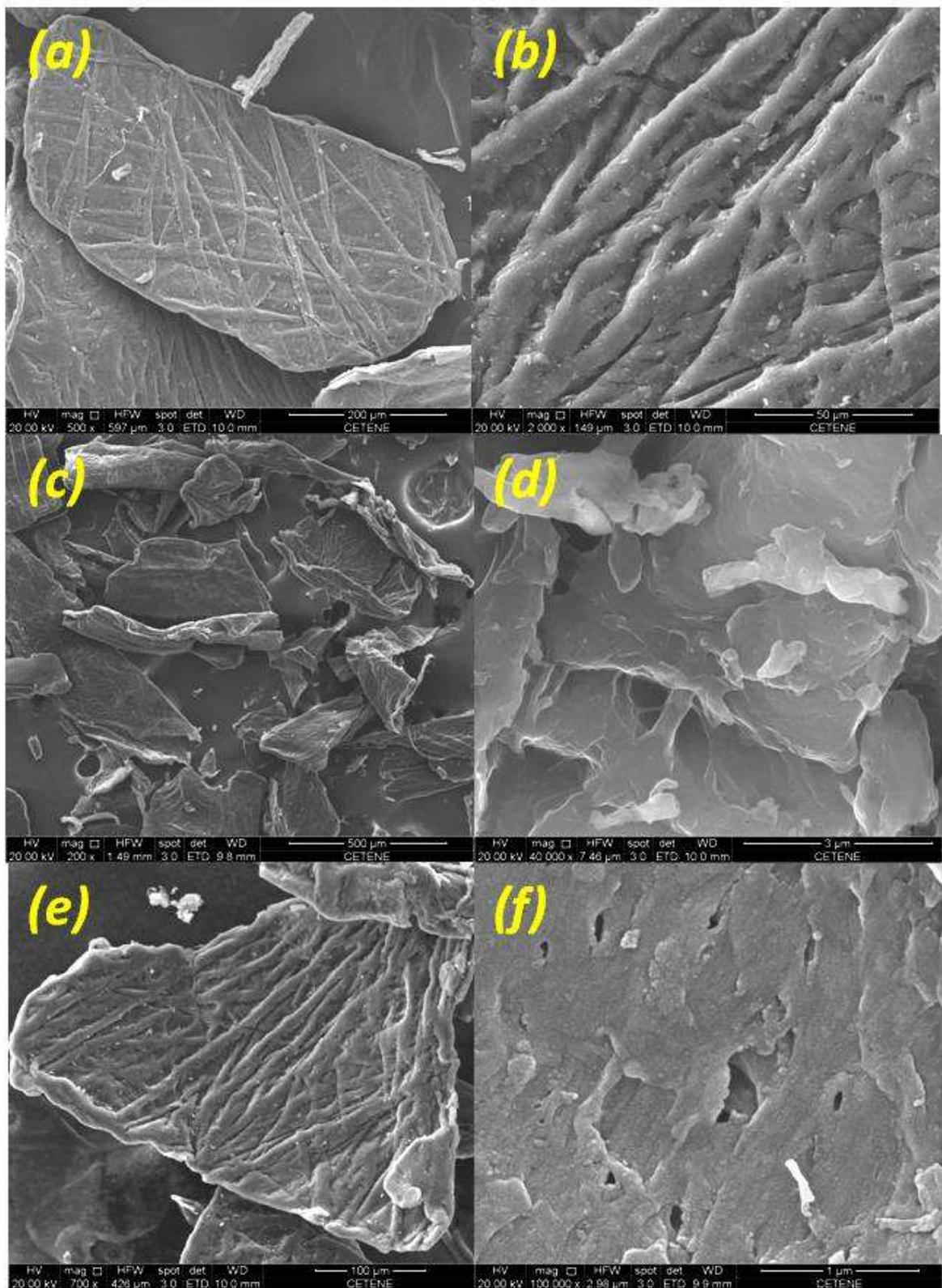


Figura 39: Imagens SEM do carbono obtido através da pirólise direta da quitosana nas temperaturas: (a) e (b) 300 °C; (c) e (d) 600 °C e (e) e (f) 800 °C.

---

## 5 Conclusões Gerais

---

Esta pesquisa utilizou dois métodos de síntese ambientalmente adequados na obtenção de materiais carbonáceos: carbonização hidrotérmica em condições moderadas e pirólise convencional. A fonte de carbono utilizada foi a quitosana obtida a partir da quitina extraída da casca de camarão produzida pela indústria pesqueira do estado do Ceará.

A carbonização hidrotérmica da quitosana foi realizada com diferentes tempos de reação nas temperaturas de 140, 160 e 180 °C. A síntese realizada a 140 °C no intervalo de 48 h não foi suficiente para a formação de um material sólido, com tamanho de partícula superior a 0,45  $\mu\text{m}$  (tamanho dos poros das membranas usadas nas filtrações). A formação de sólido precipitado foi observada para carbonizações realizadas a 160 °C para tempos de reação superiores a 24 h. Para a temperatura de 180 °C ocorre a formação de sólidos a partir de 12 h. A metodologia de carbonização hidrotérmica mostrou-se capaz de produzir diferentes materiais à base de carbono e nitrogênio, usando como fonte precursora a quitosana. O processo de formação destes materiais é composto por mecanismos de desidratação intra e intermolecular, desoxigenação, aromatização, nucleação e crescimento. Não foi possível determinar a ordem das reações, contudo, provavelmente, estas ocorrem simultaneamente. O material carbonáceo formado foi chamado de carbono hidrotérmico e foram caracterizados quanto à sua composição, estrutura, morfologia e textura.

A estrutura do carbono hidrotérmico não possui ordenamento a longas e médias distâncias apresentando características de carbono amorfo. Sua composição é constituída em média de 50 % em carbono, indicando que suas ligações são na maior parte com hibridização  $sp^3$ . A morfologia do carbono hidrotérmico não altera-se com a variação dos parâmetros de síntese. As imagens SEM revelaram que o material foi formado por placas de tamanhos irregulares da ordem de microns contendo uma superfície rugosa constituídas de fibras, sendo que tais fibras são compostas por aglomerados de nanopartículas. Este

material revelou a presença de vários grupos funcionais: aminas e amidas remanescentes, ácidos carboxílicos e hidroxilas, sugerindo que o mesmo possui carácter hidrofílico. O carbono hidrotérmico mostrou um carácter mesoporoso independente dos parâmetros de preparação, mas a área superficial e o volume de poros foram dependentes do tempo e da temperatura de síntese. A menor área superficial obtida foi aproximadamente  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  e a maior foi de aproximadamente  $290 \text{ m}^2/\text{g}$ . A natureza físico-química do carbono hidrotérmico possibilitará uma variedade de aplicações, tais como: adsorventes, suporte para catalizadores, recuperação de solos e sequestro de  $\text{CO}_2$ .

A pirólise foi realizada em condições experimentais similares para duas fontes de carbono: quitosana e carbono hidrotérmico. As reações observadas na pirólise podem ser descritas como desidratação, aromatização e desoxigenação. Para ambos os precursores, o tratamento térmico realizado a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  não modifica a estrutura inicial, as composições e as morfologias. O tratamento térmico destes precursores apresenta inicialmente uma estrutura sem ordenamento a longas e médias distâncias, similar ao carbono amorfo. Entretanto, com o aumento da temperatura de pirólise ocorre uma elevação no grau de cristalização da estrutura transformando-as em um material tipo grafite. A morfologia dos carbonos pirolisados, se comparado aquela do precursor não apresenta alterações drásticas com o aumento da temperatura de pirólise. O tratamento térmico promoveu a eliminação dos grupos funcionais tanto da quitosana quanto do carbono hidrotérmico formando material com uma alta porcentagem em carbono.

A área superficial obtida pelo tratamento térmico do carbono hidrotérmico a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  foi de  $424 \text{ m}^2/\text{g}$ , sendo aproximadamente sete vezes maior do que a área do precursor. Quando a temperatura de pirólise foi de  $700$  ou  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  sua área superficial foi de aproximadamente  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ , sugerindo um colapso da estrutura porosa. A pirólise direta da quitosana a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  produziu um material carbonáceo de área superficial igual a aproximadamente  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ . Contudo, para as demais temperaturas de pirólise, a área superficial foi aproximadamente zero, exceto em  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  onde verificou-se uma área superficial de  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ . O colapso da estrutura porosa ocorreu a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Portanto, o colapso da estrutura porosa dos materiais carbonáceos obtidos para ambos os precursores ocorrem em temperaturas distintas.

Ao realizar a carbonização hidrotérmica da biomassa e, posteriormente, o tratamento térmico, os resultados experimentais sugeriram uma inserção de nitrogênio nos anéis de carbono, pois a porcentagem em massa de nitrogênio permanece praticamente inalterada até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Desta forma, a metodologia de carbonização hidrotérmica com o tratamento

térmico poderia formar um material dopado com heteroátomos, sem a necessidade da realização de tratamentos químicos e/ou físicos adicionais. Contudo, tal suposição ainda deve ser confirmada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

A espectroscopia Raman do produto de pirólise do carbono hidrotérmico mostrou um aumento no grau de cristalinidade para as preparações realizadas em temperaturas mais elevadas, corroborando com os resultados de XRD. Os espectros Raman revelaram também que os materiais obtidos para as temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C apresentaram uma elevada taxa de defeitos, provavelmente, devido à eliminação dos grupos funcionais gerando, possivelmente, vacâncias. No caso do carbono hidrotérmico pirolisado, estes defeitos também são atribuídos a inserção de heteroátomos e a redução do tamanho do cristalito.

## Perspectivas e/ou Trabalhos Futuros

Esta dissertação gerou, além dos resultados apresentados, diversas perspectivas:

- *Encontrar a estrutura química final dos materiais obtidos pelas duas metodologias, utilizando as técnicas de caracterização NMR e/ou XPS e/ou TEM;*
- *Avaliar alterações estruturais através da espectroscopia Raman em diferentes energias de excitação para os materiais pirolisados;*
- *Caracterizar o bio-óleo obtido da pirólise da quitosana;*
- *Determinar a natureza química das moléculas orgânicas que compõem o sólido dissolvido obtido na carbonização hidrotérmica da quitosana;*
- *Avaliar a mudança de pH na síntese do carbono hidrotérmico;*
- *Aplicar o carbono hidrotérmico em adsorção e/ou catálise;*
- *Avaliar a condutividade elétrica do carbono hidrotérmico pirolisado.*

## Referências

- [1] BEN. *Balanço Energético Nacional-BEN (ano base 2011)*. Ministério de Minas e Energia- Brasil. [S.l.]: Ministério de Minas e Energia, 2012.
- [2] REN21. *Renewables Global Futures Report 2013-REN21 (ano base 2012)*. [S.l.]: REN21, 2013.
- [3] International Energy Agency. *Key World Energy Statistics-IEA*. [S.l.]: International Energy Agency, 2012.
- [4] Confederação Nacional da Indústria. *Matriz energética: Cenários, Oportunidades e Desafios*. [S.l.]: CNI, 2007.
- [5] SILVA, M. et al. *O setor elétrico brasileiro e a sustentabilidade no século 21 oportunidades e desafios*. [S.l.]: Rios Internacionais - Brasil, 2012.
- [6] ROCHA, J. D. *Bio-óleo Obtido por Hidropirólise de Biomassa como Precursor de Materiais Carbonosos*. Tese — Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- [7] TUSI, M. M. *Preparação de híbridos metal/carbono por carbonização hidrotérmica para aplicação na oxidação eletroquímica de metanol*. Tese — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2010.
- [8] Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil) - ANEEL. *ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL*. 3. ed. [S.l.]: ANEEL, 2008.
- [9] JANNUZZI, G. d. M.; SANT'ANA, P. H. d. M. *Sumário para Tomadores de Decisão. Além de grandes hidrelétricas. Políticas para fontes renováveis de energia elétrica no Brasil*. [S.l.]: World Wide Fund for Nature (WWF)-Brasil, 2012.
- [10] CGEE. *Siderúrgica no Brasil 2010-2025. N° 09. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE): Ciência, Tecnologia e Inovação. Ministério da Ciência e Tecnologia*. [S.l.]: MCT, 2010.
- [11] TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*, The Royal Society of Chemistry, v. 39, p. 103–116, 2010.
- [12] FALCO, C. *Sustainable biomass-derived hydrothermal carbons for energy applications*. Dissertation — Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam. Max Planck Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung-Germany, 2012.
- [13] LEHMANN, J.; JOSEPH, S. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. [S.l.]: Earthscan LLC, 2009. ISBN 9781849770552.

- [14] KEPLER, M.; EDUARDO, D. S. Cenário Técnico. *Revista do Sintec-ES*, p. 13, fev. 2008.
- [15] FRANCHI, J. G. *A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da bacia do rio ribeira de Iguape por chumbo e metais associados*. Tese — Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 2004.
- [16] CGEE. *Química verde no Brasil: 2010-2030*. [S.l.]: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. ISBN 978-85-60755-31-8.
- [17] BARIN, G. B. *Preparação e caracterização de nanoestruturas de carbono por método hidrotérmico a partir de biomassa*. Dissertação — Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharias de Materiais, 2011.
- [18] TITIRICI, M.-M. et al. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy & Environmental Science*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 6796–6822, 2012.
- [19] 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, jan 2011. ISSN 1759-7269.
- [20] FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 4, n. 2, p. 160–177, 2010. ISSN 1932-1031.
- [21] FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M.-M. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 3273–3281, 2011.
- [22] ESCALA, M. et al. Hydrothermal carbonization as an energy-efficient alternative to established drying technologies for sewage sludge: A feasibility study on a laboratory scale. *Energy and Fuels*, v. 27, n. 1, p. 454–460, 2013.
- [23] KUMAR, S. *Hydrothermal treatment for biofuels: lignocellulosic biomass to bioethanol, biocrude, and biochar*. Dissertação — Graduate Faculty of Auburn University-United State, 2010.
- [24] WOHLGEMUTH, S.-A. *Functional Nanostructured Hydrothermal Carbons for Sustainable Technologies: Heteroatom Doping and Superheated Vapor*. Thesis — Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam. Max-Planck Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung-Germany, 2012.
- [25] HU, B. et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced materials*, v. 22, n. 7, p. 813–28, feb 2010. ISSN 1521-4095.
- [26] HEILMANN, S. M. et al. Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, v. 34, n. 6, p. 875–882, jun. 2010. ISSN 09619534.
- [27] LU, X. et al. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*, Elsevier Ltd, v. 138, p. 180–190, 2013. ISSN 0960-8524.

- [28] HSU, P.-C. et al. Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. *Green Chemistry*, n. 002, p. 917–920, 2012.
- [29] KUBO, S. *Nanostructured Carbohydrate-Derived Carbonaceous Materials*. Thesis — Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam. Max-Planck Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung-Germany, 2011.
- [30] SILVA, J. C. E. da; GONÇALVES, H. M. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 30, n. 8, p. 1327 – 1336, 2011. ISSN 0165-9936.
- [31] KNEZEVIC, D. *Hydrothermal conversion of biomass*. Thesis — Twente University-Holanda, 2009.
- [32] FERREIRA, O. P. *Nanotubos e nanobastões de óxidos e sulfetos de metais de transição obtidos via sistemas bidimensionais (lamelares): preparação, caracterização e propriedades*. Tese — Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2006.
- [33] SEVILLA, M.; FUERTES, A. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, Elsevier Ltd, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, aug 2009. ISSN 00086223.
- [34] RYU, J. et al. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from monosaccharides and phenolic compounds. *Carbon*, v. 48, n. 7, p. 1990 – 1998, 2010. ISSN 0008-6223.
- [35] SUN, X.; LI, Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, WILEY-VCH Verlag, v. 43, n. 5, p. 597–601, 2004. ISSN 1521-3773.
- [36] ZHAO, L. et al. Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives. *Carbon*, v. 48, n. 13, p. 3778 – 3787, 2010. ISSN 0008-6223.
- [37] HE, C.; GIANNIS, A.; WANG, J.-Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Applied Energy*, v. 111, n. 0, p. 257 – 266, 2013. ISSN 0306-2619.
- [38] BAKER, S. N.; BAKER, G. A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, WILEY-VCH Verlag, v. 49, n. 38, p. 6726–6744, 2010. ISSN 1521-3773.
- [39] YANG, Y. et al. One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan. *Chemical communications (Cambridge, England)*, v. 48, n. 3, p. 380–2, jan 2012.
- [40] ZHANG, Y.-Q. et al. One-pot synthesis of n-doped carbon dots with tunable luminescence properties. *Journal of Materials Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, v. 22, p. 16714–16718, 2012.
- [41] TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 16, p. 3808–3812, 2006.

- [42] KANG, S. et al. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose and wood meal. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 51, p. 9023–9031, 2012.
- [43] ALMEIDA, M. B. B. de. *Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico*. Dissertação — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.
- [44] SANTOS, K. G. dos. *Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: Fluidodinâmica e cinética do processo*. Tese — Universidade Federal Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2011.
- [45] FALCO, C. et al. Hydrothermal carbon from biomass: Structural differences between hydrothermal and pyrolyzed carbons via <sup>13</sup>C solid state NMR. *Langmuir*, v. 27, n. 23, p. 14460–14471, 2011.
- [46] YU, L. et al. Carbohydrate-derived hydrothermal carbons: A thorough characterization study. *Langmuir*, v. 28, n. 33, p. 12373–12383, 2012.
- [47] SANTOS, A. A. O. *Sustentabilidade ambiental da criação de camarões de água doce e uso de aguapé no tratamento dos efluentes*. Tese — Universidade Estadual Paulista (UNESP), Centro de Aquicultura da UNESP, 2012.
- [48] ASSIS, A. S. de; STAMFORD, T. C.; STAMFORD, T. L. M. Bioconversão de resíduos de camarão *Litopenaeus Vannamei* para produção de biofilme de quitosana. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v. 9, n. 5, p. 480–491, 2008.
- [49] KUMIRSKA, J. et al. Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. *Marine Drugs*, v. 8, n. 5, p. 1567–1636, 2010. ISSN 1660-3397.
- [50] KASAAI, M. R. Various methods for determination of the degree of n-acetylation of chitin and chitosan: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 57, n. 5, p. 1667–1676, 2009. PMID: 19187020.
- [51] AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, n. 3, p. 27–34, 2007.
- [52] ANTONINO, N. A. *Otimização do Processo de Obtenção de Quitina e Quitosana de Exoesqueletos de Camarões Oriundos da Indústria Pesqueira Paraibana*. Dissertação — Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2007.
- [53] FERNANDES, L. L. *Produção e caracterização de membranas de quitosana e quitosana com sulfato de condroitina para aplicações biomédicas*. Monografia — Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.
- [54] RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in polymer science*, v. 31, p. 603–632, 2006.
- [55] GUINESI, L. S.; CAVALHEIRO, E. T. G. The use of dsc curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. *Thermochimica Acta*, v. 444, n. 2, p. 128–133, maio 2006. ISSN 00406031.

- [56] ZHANG, Y. et al. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydrate research*, v. 340, n. 11, p. 1914–7, ago. 2005. ISSN 0008-6215.
- [57] PACHECO, N. et al. Structural characterization of chitin and chitosan obtained by biological and chemical methods. *Biomacromolecules*, v. 12, n. 9, p. 3285–90, set. 2011. ISSN 1526-4602.
- [58] LAMPMAN, G. et al. *Introdução a Espectroscopia*. [S.l.]: CENGAGE. ISBN 9788522107087.
- [59] KASAAI, M. R. A review of several reported procedures to determine the degree of n-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 4, p. 497 – 508, 2008. ISSN 0144-8617.
- [60] COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. p. 10815–10837, 2000.
- [61] PARSHETTI, G. K.; HOEKMAN, S. K.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource technology*, Elsevier Ltd, set. 2012. ISSN 1873-2976.
- [62] GUINESI, L. S.; CAVALHEIRO, E. T. G. The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. *Thermochimica Acta*, v. 444, n. 2, p. 128–133, maio 2006. ISSN 00406031.
- [63] WHITE, R. J.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M.-M. Naturally inspired nitrogen doped porous carbon. *Journal Materials Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, v. 19, p. 8645–8650, 2009.
- [64] ZHAO, L. et al. Sustainable nitrogen-doped carbon latexes with high electrical and thermal conductivity. *Polymer*, Elsevier Ltd, v. 51, n. 20, p. 4540–4546, 2010. ISSN 0032-3861.
- [65] WOHLGEMUTH, S.-A. et al. A one-pot hydrothermal synthesis of tunable dual heteroatom-doped carbon microspheres. *Green Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, v. 14, p. 741–749, 2012.
- [66] UNUR, E. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier Inc., v. 168, p. 92–101, mar 2013. ISSN 13871811.
- [67] UNUR, E. et al. Nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass as anode materials for lithium ion batteries. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier Inc., v. 174, p. 25–33, 2013. ISSN 1387-1811.
- [68] SOCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. [S.l.]: Wiley, 2004. ISBN 9780470093078.
- [69] TAN, I.; HAMEED, B.; AHMAD, A. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 127, n. 1–3, p. 111 – 119, 2007. ISSN 1385-8947.

- [70] LIU, Z.; ZHANG, F.-S.; WU, J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, v. 89, n. 2, p. 510 – 514, 2010. ISSN 0016-2361.
- [71] YANG, Z.-C.; LI, X.; WANG, J. Intrinsically fluorescent nitrogen-containing carbon nanoparticles synthesized by a hydrothermal process. *Carbon*, v. 49, n. 15, p. 5207–5212, dez. 2011. ISSN 00086223.
- [72] SEVILLA, M.; MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; FUERTES, A. B. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of  $CO_2$ : Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 7, p. 3152 – 3159, 2011. ISSN 0961-9534.
- [73] HSU, P.-C.; CHANG, H.-t. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: role of functional groups. *Chemistry Communications*, v. 48, p. 3984–3986, 2012.
- [74] RUSLI; AMARATUNGA, G. A. J.; SILVA, S. R. P. Highly luminescent hydrogenated amorphous carbon ( a-C : H ) thin films. *Optical Materials*, v. 6, n. July, p. 93–98, 1996.
- [75] FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, v. 143, n. 1-2, p. 47–57, jul. 2007. ISSN 00381098.
- [76] SANTOS, E. S. dos. *Estudo das propriedades estruturais das ligas amorfas de carbono nitrogênio hidrogenadas*. Dissertação — Universidade do Vale do Paraíba, 2006.
- [77] RODRÍGUEZ, G. C. *Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados em Plasmas de Metano Diluídos por Gases Nobres*. Tese — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.
- [78] ZHANG, D. et al. Hydrothermal synthesis of highly nitrogen-doped carbon powder. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 7, p. 2510 – 2514, 2012. ISSN 0169-4332.
- [79] ZHAO, Y.; DING, H.; ZHONG, Q. Preparation and characterization of aminated graphite oxide for  $CO_2$  capture. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 10, p. 4301 – 4307, 2012. ISSN 0169-4332.
- [80] VILLANUEVA, A. E. L. *Produção de fases nanoestruturadas de carbono a partir da pirólise em altas pressões de precursores carbonáceos dispersos em matrizes inertes*. Tese — Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFGRS), 2012.
- [81] KOH, M.; NAKAJIMA, T. Adsorption of aromatic compounds on exn-coated activated carbon. *Carbon*, v. 38, n. 14, p. 1947 – 1954, 2000. ISSN 0008-6223.
- [82] ZHAO, J.; LI, F.; JIN, C. Graphitization of activated carbon under high pressures and high temperatures. *Solid State Communications*, v. 149, n. 19–20, p. 818 – 821, 2009. ISSN 0038-1098.
- [83] KORUP, O.; SCHLOGL, R.; HORN, R. Carbon formation in catalytic partial oxidation of methane on platinum: Model studies on a polycrystalline pt foil. *Catalysis Today*, v. 181, n. 1, p. 177 – 183, 2012. ISSN 0920-5861.

- [84] LÁZARO, M. et al. Preparation of steam-activated carbons as catalyst supports. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 78, n. 2, p. 301 – 315, 2007. ISSN 0165-2370.
- [85] BALON, F. et al. Diamond-like carbon thin films for high-temperature applications prepared by filtered pulsed laser deposition. *Vacuum*, v. 80, n. 1–3, p. 163 – 167, 2005. ISSN 0042-207X.
- [86] SONG, Y.; CHOI, J. Planar to cage mode switching in carbon nanostructure growth on bimetallic micro-scrolls. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 24, p. 6789 – 6793, 2009. ISSN 0040-6090.
- [87] MACEDO, J. S. et al. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 107, n. 3, p. 276 – 285, 2008. ISSN 1387-1811.
- [88] ZICKLER, G. A. et al. A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $l_a$  of carbons determined by x-ray diffraction and raman spectroscopy. *Carbon*, v. 44, n. 15, p. 3239 – 3246, 2006. ISSN 0008-6223.
- [89] MAFRA, D. L. *Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman*. Dissertação — Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2008.
- [90] MATTHEWS, M. J. et al. Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. R6585–R6588, Mar 1999.
- [91] CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 72, p. 085401, Aug 2005.
- [92] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 61, p. 14095–14107, May 2000.
- [93] BRAGHIROLI, F. et al. Nitrogen-doped carbon materials produced from hydrothermally treated tannin. *Carbon*, v. 50, n. 15, p. 5411 – 5420, 2012. ISSN 0008-6223.
- [94] MIN, F. et al. An experimental investigation into the gasification reactivity and structure of agricultural waste chars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, n. 1, p. 250 – 257, 2011. ISSN 0165-2370.
- [95] DANTAS, T. L. et al. Carbon dioxide–nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed. *Chemical Engineering Journal*, v. 169, n. 1–3, p. 11 – 19, 2011. ISSN 1385-8947.