



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**  
**DOUTORADO EM FÍSICA**

**ANTÔNIO JOEL RAMIRO DE CASTRO**

**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE CELULOSE E NANOCELULOSE E  
PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS EM ÚNICA ETAPA**

**FORTALEZA**

**2018**

ANTÔNIO JOEL RAMIRO DE CASTRO

CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE CELULOSE E NANOCELULOSE E  
PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS EM ÚNICA ETAPA

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- C35c Castro, Antonio Joel Ramiro de.  
Carbonização hidrotérmica de celulose e nanocelulose e preparação de compósitos magnéticos em única etapa / Antonio Joel Ramiro de Castro. – 2018.  
212 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Odair Pastor Fereira.
1. Carbonização Hidrotérmica. 2. Carvão hidrotérmico. 3. Biomassa. 4. Compósito magnético. 5. Óxido de ferro. I. Título.

CDD 530

---

ANTÔNIO JOEL RAMIRO DE CASTRO

CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE CELULOSE E NANOCELULOSE E  
PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS EM ÚNICA ETAPA

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em: 07 de dezembro de 2018

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Jose Valdenir da Silveira  
Universidade Federal do Ceará/Campus Sobral  
(UFC/Sobral)

---

Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley  
Universidade Estadual de Londrina (UEL)

À minha filha **Elise**, mesmo na distância penso em você todos os dias, sei que a vida é boa, mas possuí suas duras lições a serem aprendidas, peço perdão por você ter aprendido isso rápido e cedo demais. Mas lhe garanto amor, respeito e apoio para toda a vida. Além disso, tenha a certeza que estou ao seu lado como uma rede de proteção sob este trapézio insano que é a vida.



## AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira pela orientação, acompanhamento desse trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Tobias Rafael Fernandes Neto, coordenador do Laboratório de Sistemas Motrizes (LAMOTRIZ) onde o *template* da tese foi desenvolvido dentro das normas da UFC.

Aos companheiros do Laboratório de Materiais Funcionais Avançados LaMFA, pelas valiosas discussões e momentos de descontração.

Ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Molecular (LEVM) da Universidade Federal do Ceará (UFC), pelas medidas de XRD, FTIR e TGA.

À Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC), pelas medidas de SEM e EDS.

Ao grupo de Magnetismo Experimental da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, coordenado pelo Prof. Dr. João Maria Soares, pelas medidas de VSM e EPR.

Ao grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos da Universidade Estadual de Maringá, coordenado pelo professor Adley Forti Rubira, pela disponibilidade das amostras de nanocelulose.

Ao Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva, meu primeiro orientador e maior incentivador em minha carreira acadêmica. Hoje posso afirmar que sem o seu apoio não seria possível ter vindo estudar em Fortaleza e fazer mestrado e doutorado.

Aos professores do Departamento de Física, pela transmissão de conhecimento e experiências. Em especial, aos professores Paulo de Tarso, Ramos, Nilson e Josué.

*In memoriam* Professor Dr. Josué Mendes Filho pelas discussões, orientações e ensinamentos em geral.

Aos meus grandes amigos Gadelha, Aldilene, Rufino, Capuam, Jorge Luiz, Mocinês, Dilton, Otavio, Rodrigo, Holanda, Gustavo, Aramis, Ismaily, entre outros pelas valiosas discussões, descontrações, solidariedade, por compartilhar felicidade ou tristeza e mostrar que não importa a condição estarão sempre ao meu lado.

A todos que contribuíram para minha formação acadêmica ou como pessoa.

Aos meus pais, irmãos e sobrinhos que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo, por sempre terem entendido que o futuro é feito a partir da constante dedicação no

presente!

Agradeço a todos os professores, por me proporcionarem o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por terem se dedicado a mim, não somente ensinando, mas tornando possível a aprendizagem.

Aos meus estudantes, que me mostram como é valioso aprender enquanto ensina. Aos meus alunos que sempre conseguem me surpreender e me fazem rir nos piores momentos, mostrando a importância do estudo por psicologia reversa.

Ao apoio incondicional de quem desejo compartilhar minhas conquistas e derrotas. Que o futuro nos aguarde em paz, harmonia e felicidade.

Agradeço a CAPES pelo auxílio financeira da bolsa de doutorado, sem o auxílio não seria possível concluir mais esta etapa da minha jornada.

Às agências de fomento (CAPES, CNPq e FUNCAP) que de alguma forma contribuíram pelo suporte financeiro na construção desta tese.

Ao projeto PRONEX FUNCAP/CNPq "Núcleo de Excelência em Estudos Físico-Químicos sob condições Extremas" por suporte financeiro parcial.

"Bonito é dar valor a quem merece, a beleza está dentro de você"(Seu Jorge).

"É preciso força pra sonhar e perceber que a estrada vai além do que se vê"(Los Hermanos).

"Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo e pensar uma coisa diferente"(Roger Von Oech).

"Difícil não é lutar por aquilo que se quer, e sim desistir daquilo que se mais ama. Eu desisti. Mas não pense que foi por não ter coragem de lutar, e sim por não ter mais condições de sofrer"(Bob Marley).

"O principal objetivo da educação é criar pessoas capazes de fazer coisas novas e não simplesmente repetir o que outras gerações fizeram"(Jean Piaget).

"Para uma tecnologia de sucesso, a realidade deve ter prioridade sobre as relações públicas, pois a Natureza não pode ser enganada"(Richard Feynman).

"Na ciência não existe SE, o que existe é uma busca incessante pela resposta à hipótese criada. Em outras palavras, suponha o SE verdadeiro, logo SE elefante comesse barro e defecasse quadrado era a maior fábrica de tijolo do mundo".

(Josué Mendes Filho)

## RESUMO

Carvões hidrotérmicos e compósitos magnético foram preparados por carbonização hidrotérmica (HTC) da nanocelulose, celulose e sal férrico. O estudo do carvão hidrotérmico (HC) preparado a partir da HTC de celulose foi realizado analisando diferentes parâmetros reacionais. O diagrama de Van Krevelen desses carvões HC mostraram que o grau de carbonização é diretamente proporcional à massa inicial, à temperatura e o tempo de reação. Análises de espectroscopia no infravermelho revelaram que o aumento de massa inicial, temperatura e tempo de reação aumenta a intensidade das bandas situadas entre 700 a 900  $cm^{-1}$  atribuídas a ligações  $C-H$  e  $C-C$  de anéis aromáticos. O padrão de difração dos carbonos hidrotérmicos são típicos de carbono amorfo. A morfologia dos carvões HC é irregular e apresenta algumas partículas esféricas de tamanho micrométrico, embebidas na matriz carbonácea. O estudo sistemático da preparação do carvão hidrotérmico obtido a partir da HTC de nanocelulose (HN), avaliando os parâmetros reacionais: temperatura (200 a 260 °C) e pH inicial (3,3 e 12). Análise composicional CHN deste carvão revelaram que o meio reacional atua como agente catalisador (pH ácido) ou retardador (pH básico) das reações de carbonização. Além disso, mostraram que o aumento de temperatura elevou o teor de carbono presente no carvão hidrotérmico, conseqüentemente, aumentando o valor energético de aquecimento (HHV). Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) revelaram que as reações que ocorreram a temperaturas a partir de 230 °C apresentaram produtos com diferentes grupos funcionais hidroxila, ácido carboxílico, álcool, entre outros. Além disso, foi identificado a presença da ligação  $C=C$  por volta de 1580  $cm^{-1}$  atribuída a domínios aromáticos. O padrão de difração de raios-X para as amostras carbonizadas apresentou um halo amorfo próximo de 20° ( $2\theta$ ), indicando que a estrutura do carvão HN é semelhante à carbono amorfo. As isotermas de adsorção-dessorção dos carvões HN foram do tipo II e III com histerese tipo III e revelaram que os mesmos tem áreas superficiais específicas relativamente baixas (entre 19 e 35  $m^2g^{-1}$ ). Compósitos magnéticos (HM) foram preparados em única etapa pela carbonização hidrotérmica de celulose na presença de nitrato de ferro (III). As curvas TGA mostraram que as quantidades de óxido de ferro nos HM variam entre 48 e 82 %. Os espectros FTIR revelaram a presença de bandas típicas da ligação Fe-O situados entre 220 a 470  $cm^{-1}$ . O padrão de difração dos compósitos revelaram que os compósitos magnéticos são formados por hematita e maghemita, resultados confirmados por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Os resultados de magnetometria de amostra vibrante (VSM) indicaram boa resposta magnética. As histereses são características de partículas

ferrimagnéticas. O mecanismo de formação dos compósitos foi sugerido e discutido. O conjunto de resultados discutidos nesta Tese mostraram que o processo HTC é promissor na geração de materiais carbonáceos ou compósitos, possibilita agregar valor à biomassa e aumentar seu potencial de aplicações.

**Palavras-chave:** Carbonização hidrotérmica. Carvão hidrotérmico. Biomassa. Compósito magnético. Óxido de ferro.

## ABSTRACT

Hydrochars and magnetic composites were prepared by hydrothermal carbonization (HTC) of nanocellulose, cellulose and ferric salt. The study of the hydrochar (HC) developed from the cellulose HTC was performed by analysing different reaction parameters. The Van Krevelen diagram of these HC showed that the degree of carbonization is directly proportional to the initial mass, the temperature and the reaction time. Infrared spectroscopy analyses revealed that the initial mass increase, temperature and reaction time increase the intensity of the bands ranging from 700 to 900  $cm^{-1}$  assigned to  $C-H$  and  $C=C$  bonds of aromatic rings. The diffraction pattern of the hydrochar is typical of amorphous carbon. The morphology of the HC is irregular and presents some spherical particles of a micrometric size, embedded in the carbonaceous matrix. A systematic study of the preparation of hydrochar obtained from HTC of nanocellulose (HN) was carried out, evaluating the reaction parameters: temperature (200 to 260 °C) and initial pH (3.3 and 12). CHN compositional analysis of this carbon revealed that the reaction medium acts as a catalyst (acidic pH) or retarder (basic pH) of the carbonization reactions. Also, they showed that the increase in temperature raised the carbon content in the hydrochar, consequently increasing the heating energy value (HHV). Infrared spectroscopy (FTIR) results showed that reactions occurring at temperatures from 230 °C showed products with different functional groups hydroxyl, carboxylic acid, alcohol, among others. Besides, the presence of the  $C=C$  bond was identified at around 1580  $cm^{-1}$  assigned to aromatic domains. The X-ray diffraction pattern for the carbonized samples showed an amorphous halo close to 20° ( $2\theta$ ), indicating that the structure of the carbon HN is similar to amorphous carbon. The adsorption-desorption isotherms of the HN coals were type II and III with type III hysteresis and revealed that they have relatively low specific surface areas (between 19 and 35  $m^2 g^{-1}$ ). Magnetic compounds (HM) prepared in a single step by the hydrothermal carbonization of cellulose in the presence of iron (III) nitrate. The TGA curves showed that the amounts of iron oxide in HM range between 48 and 82 %. FTIR spectra revealed the presence of typical  $Fe-O$  binding bands ranging from 220 to 470  $cm^{-1}$ . The diffraction pattern of the composites showed that the magnetic composites are formed by hematite and maghemite, results confirmed by electronic paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). The results of the vibrating sample magnetometry (VSM) indicated a good magnetic response. Hystereses are characteristic of ferrimagnetic particles. The mechanism of composite formation was suggested and discussed. The set of results presented in this thesis

showed that the HTC process is promising in the generation of carbonaceous or composite materials, it allows to add value to the biomass and to increase its potential of applications.

**Keywords:** Hydrothermal carbonization. Hydrochar. Biomass. Magnetic composite. Iron oxide

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – (a) Produção bibliográfica, (b) citações em carbonização hidrotérmica nas últimas duas décadas. . . . .	28
Figura 2 – Patentes produzidas no tema carbonização hidrotérmica nos últimos 55 anos.	28
Figura 3 – Diagrama de fase <b>P vs T</b> dos tipos de tratamentos hidrotérmicos em função da temperatura e pressão aplicadas. . . . .	33
Figura 4 – O efeito da temperatura de reação e da pressão autogerada, no rendimento do carvão hidrotérmico e no teor de carbono fixo (FC), para a HTC da microcelulose com tempo de residência de 6 h. . . . .	38
Figura 5 – Representação da estrutura de celulose. . . . .	45
Figura 6 – Hidrólise ácida da celulose mostrando a quebra das regiões de baixo ordenamento estrutural. . . . .	46
Figura 7 – Diagrama de Van Krevelen de diferentes produtos sólidos da HTC das biomassas (celulose, palha de trigo e álamo) obtidos em três temperaturas (200, 230 e 260 °C) e para cada temperatura de reação 11 tempos de residência (0, 1/6, 1/3, 2/3, 1, 3/2, 2, 3, 4, 6 e 8 h). O diagrama mostra também as linhas dos diferentes mecanismos de reação e demarca regiões para vários tipo de combustíveis sólidos. . . . .	51
Figura 8 – Superfície de resposta guiada pelos parâmetros do processo HTC. . . . .	52
Figura 9 – (a)-(d) Concentrações dos produtos da HTC da xilose, em experimentos realizados sob a influência de vários metais de transição em diferentes temperaturas de reação.(e)-(h) As concentrações das diferentes moléculas obtidas no processo de HTC de glicose em ambiente com diferentes íons metálicos.	56
Figura 10 – Preparação do compósito C@Co em duas etapas: (I) carbonização hidrotérmica (180 °C por 20 h) da glicose e nitrato de cobalto hexaidratado e (II) tratamento térmico (350 °C por 2,5 h a uma taxa de aquecimento 2 °C/min) do compósito em diferentes atmosferas argônio (Ar), hidrogênio (H <sub>2</sub> ) e ar (N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ). . . . .	57
Figura 11 – Representação esquemática da formação do compósito Co/C através da carbonização hidrotérmica de furfural na presença de acetilacetato de cobalto. . . . .	59
Figura 12 – Representação esquemática da formação do material compósito C/Ni. . . . .	59

Figura 13 – Representação esquemática de preparação de compósitos magnéticos óxido de ferro/carbono óxido de cobalto. . . . .	61
Figura 14 – Representação esquemática de preparação de compósitos magnéticos $ZnFe_2O_4@carbono$ . . . . .	62
Figura 15 – Resumo dos diferentes tipos de comportamento magnético. . . . .	64
Figura 16 – Proposta do mecanismo de formação do carvão hidrotérmico obtido a partir da HTC de celulose. . . . .	66
Figura 17 – Gráficos da variação de pressão e temperatura com o tempo durante o processo de carbonização hidrotérmica. Os dados apresentados são referentes às amostras (a) HM13 e (b) HM16. . . . .	75
Figura 18 – Procedimento experimental aplicado a preparação dos carvões hidrotérmicos. . . . .	76
Figura 19 – Curva VSM típica de um material ferromagnético policristalino de alta permeabilidade. . . . .	83
Figura 20 – Curvas de comparação: (a) pH final e (b) massa recuperada em função da temperatura de reação para reação de HTC realizada com 0,1 g de celulose em 60 mL de água destilada. . . . .	89
Figura 21 – Diagrama de Van Krevelen referente e a biomassas e aos produtos de carbonização hidrotérmica da celulose. . . . .	90
Figura 22 – Curvas de TGA (linha contínua) e DTG (linha pontilhada) para a celulose em atmosfera de nitrogênio. . . . .	92
Figura 23 – Curvas de TGA (linha contínua) e DTG (linha pontilhada) dos carvões hidrotérmicos (HC02 e HC17) nas atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ) e Ar sintético ( $N_2/O_2$ ). . . . .	93
Figura 24 – Espectros FTIR da celulose e dos carvões hidrotérmicos obtidos a 200 (HC18) e 230 °C (HC09) por 4 h e massa inicial de 1 g, respectivamente. . . . .	95
Figura 25 – Espectros FTIR dos produtos sólidos da carbonização hidrotérmica da celulose, preparados com um tempo de reação de 4 h e partindo de 0,1 g nas temperaturas de 200 (HC01), 210 (HC02), 220 (HC03), 240 (HC05), 250 (HC06), 270 °C (HC07), respectivamente. . . . .	97
Figura 26 – Espectros FTIR dos diferentes dos carvões hidrotérmicos HC08, HC17 e HC16 preparados a 230 ° por 4 h, 220 ° por 17 h e 220 ° por 8 h, respectivamente. . . . .	98

Figura 27 – Comparação dos espectros FTIR da celulose com os espectros dos produtos sólidos da HTC da celulose obtidos com tempo de residência (4h) e temperatura de 230 °C, porém utilizando massas inicial diferentes do precursor: 8 g (HC12); 4 g (HC11); 2 g (HC10); 1 g (HC09) e 0,5 g (HC08). . . . .	99
Figura 28 – Difratoogramas de raios-X da celulose e dos carvões hidrotérmicos obtidos nas condições indicadas. . . . .	100
Figura 29 – Imagens SEM da celulose em magnificação de 1000x e 5000x. . . . .	102
Figura 30 – Imagens SEM da amostra HC18, preparada a 200 °C por 4 h com massa inicial de 1 g. Nos aumentos de 500x e 5000x. . . . .	102
Figura 31 – Imagens SEM da amostra HC16, preparada a 220 °C por 8 h partindo de um grama de celulose. . . . .	103
Figura 32 – Imagens SEM da amostra HC10, preparada a 230 °C por 4 h e massa inicial de 2 g. . . . .	103
Figura 33 – Micrografias do carvão hidrotérmico HC11, preparado a 230 °C por 4 h e massa inicial de 4 g. . . . .	104
Figura 34 – Imagens SEM da amostra HC12, preparada a 230 °C por 4 h e massa inicial de 8 g. . . . .	104
Figura 35 – Imagens SEM da amostra HC13, preparada a 230 °C por 4 h, massa inicial de 1 g e isento de agitação. . . . .	105
Figura 36 – Micrográfias do carvão hidrotérmico HC15, preparado a 230 °C por 4 h, massa inicial de 1 g e com agitação de 400 rpm. . . . .	105
Figura 37 – Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> e distribuição de diâmetro de poros dos carvões hidrotérmicos HC09, HC12 obtidos a 230 °C por 4 h, usando 1 e 8 g, respectivamente. . . . .	107
Figura 38 – Fotografias do precursor (NW) e dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica da nanocelulose. . . . .	109
Figura 39 – Diagrama de Van Krevelen para os produtos da HTC da nanocelulose e comparados algumas biomassas e produtos de decomposição natural da matéria orgânica. . . . .	113
Figura 40 – Curvas TG/DTG em atmosfera de N <sub>2</sub> para a nanocelulose. . . . .	114
Figura 41 – (a) Curva TGA e (b) curva DTG para os produtos de carbonização hidrotérmica da nanocelulose. . . . .	116

Figura 42 – Difratoograma de raios-X do precursor (nanocelulose). . . . .	119
Figura 43 – Difratoogramas de raios-X do precursor e dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir da HTC da nanocelulose nas condições indicadas. . . . .	120
Figura 44 – (a) Espectros FTIR dos diferentes carvões hidrotérmicos a partir da decomposição de 0,1 g de nanocelulose nas temperaturas indicadas por 4 h. (b) Evolução da posição dos modos vibracionais em função da temperatura de reação. . . . .	121
Figura 45 – (a) Espectros FTIR dos diferentes carvões hidrotérmicos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de 0,7 g de nanocelulose a 210 (HN1), 230 (HN2) e 250 °C (HN3). (b) Espectros FTIR dos carvões hidrotérmicos obtidos a 230 °C utilizando 0,7 (HN2) e 0,7 g (HN4) de nanocelulose, mas em meios reacionais de KOH (HN4) e sem adição de aditivos (HN8). . . . .	125
Figura 46 – Imagem SEM da nanocelulose. . . . .	126
Figura 47 – Imagens SEM do produto do tratamento hidrotérmico da nanocelulose obtido a 210 °C, 4 h e 0,7 g, em diferentes magnificações. . . . .	127
Figura 48 – Imagens SEM do produto do tratamento hidrotérmico da nanocelulose obtido a 230 °C, 4 h e 0,7 g, em diferentes magnificações. . . . .	127
Figura 49 – Imagens SEM do produto de carbonização hidrotérmica da nanocelulose obtido a 250 °C, 4 h e 0,7 g, em diferentes magnificações. . . . .	128
Figura 50 – (a), (c), (e) e (g) Isotermas de adsorção-dessorção de $N_2$ do precursor e dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica da nanocelulose. (b), (d), (f) e (h) Distribuição de diâmetro de poros calculado pelo método BJH. . . . .	131
Figura 51 – Curvas TGA em atmosfera oxidante (ar sintético) dos diferentes nanocompósitos, preparados através da carbonização hidrotérmica da celulose na presença dos sais de ferro (nitrato de ferro (III), sulfato de ferro (III), sulfato de ferro (II) e amônia) a 220 °C por 17 h e concentração (1 mol de $Fe$ para 5 mols de Carbono). Os pH iniciais e finais das reações estão colocados como <i>Insert</i> . . . . .	133
Figura 52 – Curvas TGA (linha contínua) em atmosfera de ar sintético e o DTG (linha tracejada) do carvão magnético obtido pela HTC da celulose por 230 °C e 24 horas, mas em diferentes concentrações: 0,6 g; 1,2 g; 2,4 g. . . . .	136

Figura 53 – Curvas TGA e DTG em atmosfera oxidante (ar sintético) dos nanocompósitos $Fe_yO_x@C$ , obtidos a 230 °C por 4 h (HM09) e 230 °C por 17 h (HM10). . . . .	140
Figura 54 – Espectros FTIR dos carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose e nitrato de ferro (III) a 230 °C; tempo de residência de 24 h e diferentes massas: HMC (0,0 g); HM17 (0,6 g); HM18 (1,2 g); HM19 (2,4 g)	142
Figura 55 – Deconvolução dos espectros FTIR da amostra HM18, para a região de 130 a 780 $cm^{-1}$ . . . . .	143
Figura 56 – Espectros FTIR dos diferentes carvões magnéticos obtidos nas condições de temperatura e tempo fixos, porém com massa inicial de nitrato de ferro (III) distintas: (I) temperatura de 210 °C e tempo 17 h e massas de nitrato de ferro (III): 3,0 g (HM02), 1,5 g (HM05) e 0,75 g (HM07); (II) temperatura de 210 °C e tempo 4 h, massa de sal férrico: 3,0 g (HM01), 1,5 g (HM04) e 0,75 g (HM06); (III) temperatura de 230 °C e tempo 17 h, massa de nitrato de ferro (III): 3,0 g (HM10), 1,5 g (HM13) e 0,75 g (HM15); (IV) temperatura de 230 °C e tempo 4 h, massa de sal férrico: 3,0 g (HM09), 1,5 g (HM12) e 0,75 g (HM14). . . . .	144
Figura 57 – Espectros FTIR dos diferentes carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose com 2,4 g de nitrato de ferro (III) a 230 °C em diferentes tempos: 0 h; 1 h; 2 h; 3 h; 4 h; 24 h. . . . .	145
Figura 58 – Espectros FTIR dos diferentes carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose com 0,75 g e 3,0 g de nitrato de ferro (III) nos tempos de residência de 4, 17 e 48 h. (I) Temperatura de 230 °C, massas de nitrato de ferro (III) 0,75 g e tempos de reação de: 4 h (HM14), 17 h (HM15) e 48 h (HM16); (II) temperatura de 210 °C, massas de sal férrico 0,75 g e tempos de reação de: 4 h (HM06), 17 h (HM07) e 48 h (HM08); (III) temperatura de 210 °C, massas de nitrato de ferro (III) 3,0 g e tempos de reação de: 4 h (HM01), 17 h (HM02) e 48 h (HM03); (IV) temperatura de 230 °C, massas de sal férrico 3,0 g e tempos de reação de: 4 h (HM09), 17 h (HM10) e 48 h (HM11). . . . .	147

Figura 59 – Espectros FTIR dos diferentes carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose com 1,5 g de nitrato de ferro (III) nas temperaturas e tempos de residência de: 210 °C e 4 h (HM04); 210 °C e 17 h (HM05); 230 °C e 4 h (HM12); 230 °C e 17 h (HM13), respectivamente. . . . .	148
Figura 60 – Espectros FTIR dos carvões magnéticos, para avaliação do parâmetro temperatura (210 e 230 °C), para a reação realizada a 17 h usando 0,75 g. . . . .	149
Figura 61 – Espectro FTIR do carvão magnético (HM09) tratado térmicamente a 600 °C em atmosfera de nitrogênio. . . . .	151
Figura 62 – Difratoogramas de raios-X dos diferentes compósitos magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de nitrato de ferro (III). A relação de massa de ferro para a de carbono é aproximadamente 75 % relacionada a amostra HM19 (2,4 g), 38 % para o carvão magnético HM18 (1,2 g) e 19 % para a amostra HM17 (0,6 g). . . . .	152
Figura 63 – Representação estrutural da (a) hematita, (b) maghemita e (c) magnetita. Estruturas obtidas a partir do arquivo cif da base de cristalografia, com os seguintes números de ICSD 15840, 87119 e 65338, respectivamente. . . . .	152
Figura 64 – Difratoogramas de raios- X dos carvões magnéticos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica da celulose e nitrato férrico, na relação de ferro para carbono de 75 %, em diferentes tempos de reação (0 a 3 h). . . . .	156
Figura 65 – Difratoogramas de raios-X dos diferentes carvões magnéticos, preparados usando diferentes massas ( 0,75, 1,5 e 3,0 g) de nitrato de ferro (III) e os parâmetros tempo e temperatura fixados em: (I) 210 °C por 4 h; (II) 210 °C por 17 h; (III) 230 °C por 4 h; (IV) 230 °C por 17 h. . . . .	157
Figura 66 – Difratoogramas de raios-X dos diferentes carvões magnéticos, preparados a 210 e 230 °C e nos tempos e massas de sal férrico de: (I) 4 h e 3 g; (II) 17 h e 3 g; (III) 48 h e 3 g; (IV) 4 h e 1,5 g; (V) 17 h e 1,5 g; (VI) 4 h e 0,75 g; (VII) 17 h e 0,75 g; (VIII) 48 h e 0,75 g, respectivamente. . . . .	159
Figura 67 – Difratoogramas dos diferentes carvões magnéticos gerados durante 4, 17 e 48 h nas temperaturas e massa de nitrato de ferro (III) de: (I) 210 °C e 3 g; (II) 230 °C e 3 g; (III) 210 °C e 1,5 g; (IV) 230 °C e 1,5 g; (V) 210 °C e 0,75 g; (VI) 230 °C e 0,75 g, respectivamente. . . . .	160

Figura 68 – Comparativo entre os difratogramas de raios-X do tratamento térmico, realizado a 600 °C por uma hora em atmosfera de N <sub>2</sub> do carvão magnético HM09, com o seu precursor. . . . .	161
Figura 69 – Espectro de ressonância paramagnética de elétrons do carvão magnético HM18 obtido a 230 ° por 24 h usando 1,2 g de sal férrico. . . . .	163
Figura 70 – Comportamento dos carvões magnéticos (preparados a 230 °C por 17 h, mas diferentes massas de sal férrico 3,0 (HM10), 1,5 (HM13) e 0,75 g (HM15), respectivamente) na presença de um campo externo. . . . .	165
Figura 71 – Curvas de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H) das amostras indicadas obtidas pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença do sal férrico em diferentes massas: HM17 (0,6 g), HM18 (1,2 g) e HM19 (2,4). . . . .	166
Figura 72 – Curvas de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H) das amostras indicadas obtidas pela carbonização hidrotérmica da celulose com 2,4 g de nitrato de ferro III a 230 °C, mas em diferentes tempos de reação: 0 (HM20); 1 h (HM21); 2 h (HM22) e 4 h (HM24). . . . .	169
Figura 73 – Estudo (a) do efeito da massa do precursor nitrato de ferro (III) e (b) tempo de reação na magnetização de saturação. . . . .	170
Figura 74 – Medidas de <i>Zero-Field-Cooling</i> (ZFC) e <i>Field-Cooling</i> (FC) para a amostra HM19 que tratam a variação da magnetização em função da temperatura . . .	171
Figura 75 – Imagens SEM do carvão magnético, obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de 0,6 g de nitrato de ferro (III) a 230 °C por 24 h. Amostra HM17. . . . .	173
Figura 76 – Imagens SEM do carvão magnético, obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de 1,2 g de nitrato de ferro (III) a 230 °C por 24 h. Amostra HM18. . . . .	173
Figura 77 – Imagens SEM do carvão magnético, obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de 2,4 g de nitrato de ferro (III) a 230 °C por 24 h. Amostra HM19. . . . .	173
Figura 78 – Imagens SEM do carvão magnético, obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de 3,0 g de nitrato de ferro (III) a 230 °C por 4 h. Amostra HM09. . . . .	174

Figura 79 – Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para os diferentes carvões magnéticos:  
(a) HMC; (c) HM17; (e) HM18; (g) HM19. Distribuições de tamanho de poros dos carvões magnéticos (b) HMC; (d) HM17; (f) HM18; (h) HM19. . 176

Figura 80 – Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para os diferentes carvões magnéticos:  
(a) HM10; (c) HM12; (e) HM14; (g) HM03; (i) HM-600. Distribuições de tamanho de poros dos carvões magnéticos (b) HM10; (d) HM12; (f) HM14; (h) HM03; (j) HM-600. . . . . 177

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos finais obtidos pela HTC. Avaliando o rendimento de sólido (RS), recuperação do teor de carbono no sólido rC(S), rendimento de produtos líquidos (RL) e rendimentos gasosos (RG). . . . .	34
Tabela 2 – Análise químicas dos produtos líquidos da HTC usando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). . . . .	37
Tabela 3 – Características composicionais em porcentagens de vários tipos de biomassa.	43
Tabela 4 – Parâmetros reacionais para a carbonização hidrotérmica da celulose e os respectivos nomes das amostras geradas . . . . .	77
Tabela 5 – Parâmetros reacionais para a carbonização hidrotérmica da nanocelulose e as nomenclaturas das respectivas amostras geradas . . . . .	78
Tabela 6 – Parâmetros reacionais para a preparação dos carvões magnéticos e os respectivos nomes das amostras. . . . .	80
Tabela 7 – Recuperação de massa em porcentagem (% R), análise elementar CHN, razões atômicas $O/C$ e $H/C$ , fórmula mínima e valor energético de aquecimento (HHV) dos carvões hidrotérmicos obtido pelo processo HTC da celulose. . . . .	86
Tabela 8 – Resumo das propriedades texturais do carvão hidrotérmico obtido a partir da HTC de celulose: Área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros obtidos por diferentes métodos BET, BJH, MP e t-plot. . . . .	106
Tabela 9 – Rendimento, valor energético de aquecimento, resíduos do TGA a 290 e 800 °C, composição CHN e fórmula mínima dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir da nanocelulose. . . . .	110
Tabela 10 – Resumo das propriedades texturais do carvão hidrotérmico obtido pela carbonização hidrotérmica da nanocelulose: Área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros. . . . .	129
Tabela 11 – Resumo dos cálculos de massa, número de mols e massa prevista do sólido obtido pela carbonização hidrotérmica. . . . .	138
Tabela 12 – Parâmetros do refinamento Rietveld dos difratogramas dos carvões magnéticos e definição das fases de óxido de ferro. . . . .	155
Tabela 13 – Resumo das propriedades magnéticas coercividades (HC), remanência (Mr) e magnetização (M). . . . .	167

Tabela 14 – Propriedades texturais dos carvões magnéticos (área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros) obtidas por diferentes modelos (BET, BJH, MP e t-plot) . . . . .	175
--	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$^{13}\text{C}$ NMR	espectroscopia por ressonância magnética nuclear de carbono 13
$r.C_s$	recuperação em carbono no sólido
BET	método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	método Barrett-Joyner-Halenda
CVD	Deposição de vapor químico
DLS	espalhamento de luz dinâmico
DTG	derivada da análise termogravimétrica
EPR	espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
FC	carbono fixo
FTIR	espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier
HHV	valor energético de aquecimento
HMF	2,5-hidróxi-metil-furfural
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência
HTC	carbonização hidrotérmica
HTG	vaporização hidrotérmica
HTL	liquefação hidrotérmica
MCC	microcelulose
R.G	rendimento em produto gasoso
R.L	rendimento em produto líquido
R.S	rendimento em produto sólido
SEM	microscopia eletrônica de varredura
TGA	análise termogravimétrica
TPI	Terra Preta de Índio
VM	matéria volátil
VSM	magnetometria de amostra vibrante
XPS	espectroscopia de fotoelétrons por raios-X
XRD	difração de raios-X

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	26
<b>1.1</b>	<b>A proposta do trabalho</b>	29
<b>2</b>	<b>CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA: O ESTADO DA ARTE</b>	31
<b>2.1</b>	<b>Um pouco de história</b>	32
<b>2.2</b>	<b>Os produtos da HTC e seus precursores.</b>	32
<b>2.2.1</b>	<i>Produtos da carbonização hidrotérmica</i>	33
<b>2.2.2</b>	<i>Precursos para carbonização hidrotérmica</i>	41
<b>2.2.2.1</b>	<i>Celulose e nanocelulose</i>	44
<b>2.2.2.2</b>	<i>Carvão hidrotérmico obtido a partir HTC de celulose</i>	45
<b>2.3</b>	<b>Parâmetros reacionais</b>	48
<b>2.4</b>	<b>Compósitos à base de carbono</b>	54
<b>2.4.1</b>	<i>Compósitos à base de carbono com propriedades magnéticas</i>	60
<b>2.4.1.1</b>	<i>Propriedades magnéticas de materiais</i>	62
<b>2.5</b>	<b>Mecanismos da reação de carbonização hidrotérmica</b>	64
<b>2.5.1</b>	<i>Considerações sobre o processo HTC</i>	67
<b>2.6</b>	<b>Potencial de aplicação do carvão hidrotérmico</b>	68
<b>2.6.1</b>	<i>Combustível</i>	68
<b>2.6.2</b>	<i>Armazenamento de energia</i>	69
<b>2.6.3</b>	<i>Restauração de solos</i>	69
<b>2.6.4</b>	<i>Catalisadores e/ou suporte para catalisadores</i>	71
<b>2.6.5</b>	<i>Adsorventes</i>	72
<b>2.7</b>	<b>Impactos sócio-econômicos regionais</b>	72
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	74
<b>3.1</b>	<b>Objetivo Geral</b>	74
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	74
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	75
<b>4.1</b>	<b>Obtenção do carvão hidrotérmico</b>	75
<b>4.1.1</b>	<i>Carvão hidrotérmico obtido a partir do processo HTC da celulose</i>	76
<b>4.1.2</b>	<i>Carvão hidrotérmico obtido a partir do processo HTC da nanocelulose</i>	77

<b>4.2</b>	<b>Preparação dos nanocompósitos magnéticos (carvão hidrotérmico/óxido de ferro)</b> . . . . .	<b>78</b>
<b>4.2.1</b>	<i>Tratamento térmico do nanocompósito magnético HM09</i> . . . . .	<b>79</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterizações físico-químicas</b> . . . . .	<b>81</b>
<b>4.3.1</b>	<i>Difração de Raios-X (XRD)</i> . . . . .	<b>81</b>
<b>4.3.2</b>	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> . . . . .	<b>81</b>
<b>4.3.3</b>	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> . . . . .	<b>82</b>
<b>4.3.4</b>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i> . . . . .	<b>82</b>
<b>4.3.5</b>	<i>Análise Elementar CHNS</i> . . . . .	<b>82</b>
<b>4.3.6</b>	<i>Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)</i> . . . . .	<b>82</b>
<b>4.3.7</b>	<i>Isotermas de Adsorção-dessorção de N<sub>2</sub></i> . . . . .	<b>83</b>
<b>4.3.8</b>	<i>Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica(EPR)</i> . . . . .	<b>84</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>5.1</b>	<b>Carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização da celulose</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>5.2</b>	<b>Carbonização hidrotérmica da nanocelulose</b> . . . . .	<b>109</b>
<b>5.3</b>	<b>Carvões hidrotérmicos Magnético</b> . . . . .	<b>132</b>
<b>5.3.1</b>	<i>Avaliação dos sais de ferro na formação de Fe<sub>y</sub>O<sub>x</sub>@C</i> . . . . .	<b>132</b>
<b>5.3.2</b>	<i>Carvão hidrotérmico magnético (Fe<sub>y</sub>O<sub>x</sub>@C)</i> . . . . .	<b>134</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> . . . . .	<b>179</b>
<b>6.1</b>	<b>Perspectivas ou Trabalhos Futuros</b> . . . . .	<b>181</b>
<b>6.2</b>	<b>Trabalhos relacionados direta e indiretamente a tese</b> . . . . .	<b>182</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>184</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade vem sofrendo inúmeras transformações em diversos campos do conhecimento impulsionadas pela revolução Técnico-Científica Informacional, proporcionando novos desafios em nossa forma de pensar, de conhecer, de aprender e de se relacionar (MACHADO, 2010). Um dos aspectos característicos do progresso da civilização humana foi sua dependência no desenvolvimento e aplicações de novos materiais, tornando-os um marco temporal de diferentes etapas da evolução da sociedade (ROSA, 2010; ASSUNÇÃO, 2010).

A relevância dos materiais no desenvolvimento tecnológico tem aumentado significativamente, transformando-os, em muitos casos, em fatores determinantes para a introdução de novas tecnologias e agentes fundamentais do processo de inovação. Uma simples observação de nosso cotidiano revela a importância dos materiais em áreas tão diversas como energia, tecnologias de informação, telecomunicações, saúde, defesa e meio ambiente, entre outras (ASSUNÇÃO, 2010; KRAUSMANN *et al.*, 2009). A partir destas reflexões, viver no século XXI, significa uma forte dependência da produção/geração/aplicabilidade de uma ampla variedade de materiais avançados.

Os recentes desenvolvimentos científicos e tecnológicos, trazem como proposta a possibilidade de geração de novos materiais com características diferenciadas, mas produzidos com insumos originários de fontes sustentáveis, renováveis e abundantes. Esta proposta atende positivamente à necessidade de transição da economia, atualmente, baseada em combustíveis fósseis para uma economia caracterizada por um desenvolvimento sustentável (GALEMBECK, 2013; ASSUNÇÃO, 2010). Este cenário oferece uma miríade de novos conceitos e ferramentas experimentais para a exploração e modernização de novas e antigas estratégias de síntese, desenvolvimento, produção e comercialização de novos materiais (ASSUNÇÃO, 2010; HIERRO, 2008; IPEA, 2010). A produção de materiais avançados a partir de matérias-primas renováveis é um forte instrumento para a eventual solução de um problema global emergente, que é o esgotamento dos combustíveis fósseis e/ou crescentes preocupações ambientais (CHANGE, 2015). Neste contexto, metodologias que utilizam biomassa para a produção de materiais, tem ganhado destaque.

A carbonização hidrotérmica (HTC) é uma das metodologias termoquímicas que utilizam diferentes tipos de biomassa, incluindo resíduos agrícolas, da indústria pesqueira, ou biomacromoléculas em geral para a produção de materiais à base de carbono. A exploração dessas matérias-primas abre novos horizontes para a preparação de materiais carbonáceos. (YANG *et*

*al.*, 2007; SEVILLA; FUERTES, 2009b; FALCO *et al.*, 2011a; KANG *et al.*, 2013a; TITIRICI *et al.*, 2008; SEVILLA; FUERTES, 2009a). Desta forma, a realização de estudos sistemáticos que abordem a influência dos parâmetros reacionais nas características físico-químicas no material produzido (aqui chamado de carvão hidrotérmico) torna-se necessário.

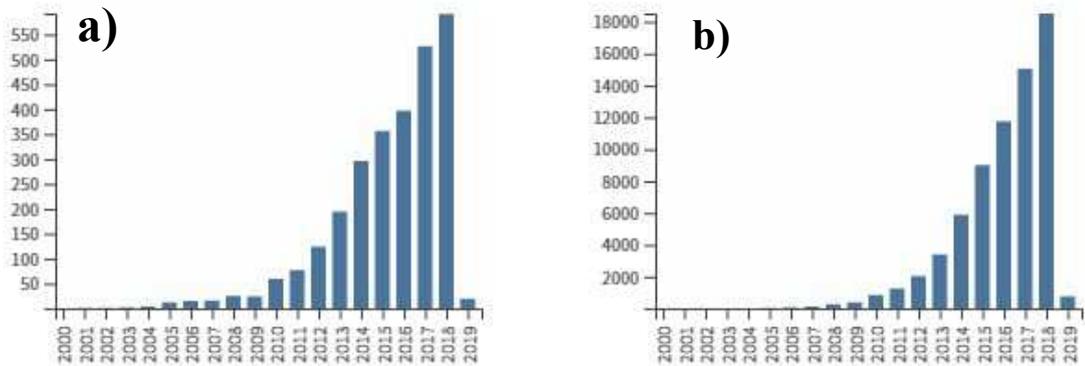
Algumas pesquisas recentes indicam que a HTC oferece um enorme potencial para preparar materiais carbonáceos sob demanda, de acordo com as características desejadas. Dessa forma, a HTC atua na produção de materiais como se fosse um *designer* de carbono (LIBRA *et al.*, 2011; CHILD, 2014). Outra vantagem da carbonização hidrotérmica é a reutilização da água mãe, ou seja, o aproveitamento do fluxo de resíduos líquidos de uma reação em outra. Esta abordagem possibilita a conversão direta de resíduos em materiais com potencial de agregação de valor sem a necessidade do tratamento do resíduo líquido a cada processo (LIBRA *et al.*, 2011; KANG *et al.*, 2013b; WEINER *et al.*, 2014). Do ponto de vista da viabilidade técnica, a HTC pode ser realizada também substituindo-se a água pura por águas de outras fontes como, por exemplo, água do mar e águas residuais advindas das grandes cidades, para ser utilizada como solvente.

O interesse crescente da comunidade científica nas possíveis aplicações dos materiais à base de carbono obtidos a partir da carbonização hidrotérmica pode ser constatado pelos dados mostrados nas Figuras 1 e 2. Do ponto de vista tecnológico (Figura 2), esses materiais podem atuar como carreadores na entrega de drogas, catalisadores, adsorventes ou como componentes de células combustíveis. Além disso, podem desempenhar um importante papel no condicionamento e/ou restauração de solos e em sistemas de armazenamento de energia (LINKS, 2011; LILLIESTR, 2007; SILVA *et al.*, 2007; STEINBEISS *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2010; FUNKE; ZIEGLER, 2010; LI *et al.*, 2011; BUSCH *et al.*, 2013).

Na Universidade Federal do Ceará, o Laboratório de Materiais Funcionais avançados (LaMFA) desenvolve diversos projetos que almejam um melhor entendimento dos mecanismos de reação, da formação dos materiais, das propriedades dos materiais obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de matérias-primas renováveis. Consequentemente, procura-se ajustar as propriedades dos materiais obtidos de acordo com a aplicabilidade e com as demandas locais, como mostrado nos trabalhos abaixo.

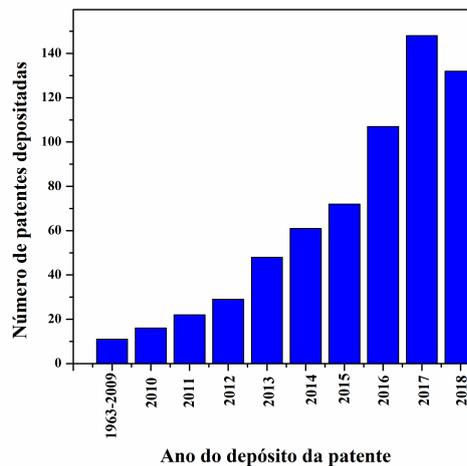
Castro *et al.* (2017) prepararam carvão hidrotérmico a partir da HTC de glicose. O material produzido foi colocado em interação com a proteína ConBr (*Canavalia brasiliensis*), visando a imobilização da biomolécula por interações eletrostáticas e os resultados mostraram

Figura 1 – (a) Produção bibliográfica, (b) citações em carbonização hidrotérmica nas últimas duas décadas.



Fonte: Gráfico gerado pela *web of scienc*, ao utilizar a palavra chave *hydrothermal carbonization*. Pesquisa realizada em dezembro de 2018.

Figura 2 – Patentes produzidas no tema carbonização hidrotérmica nos últimos 55 anos.



Fonte: Gráfico gerado pela *web of scienc - Derwent Innovations Index*, ao utilizar a palavra chave *hydrothermal carbonization*. Pesquisa realizada em dezembro de 2018.

que a estrutura e atividade biológica da proteína permaneceu intacta.

JÚNIOR (2017) preparou compósitos inorgânicos-carbono, compósitos magnéticos à base de carbono hidrotérmico e óxido de ferro e também obteve carvão hidrotérmico contendo nutrientes. O carvão hidrotérmico foi obtido a partir da mistura de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar como precursores de carbono na presença de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), usando a metodologia de carbonização hidrotérmica em condições moderadas. Além disso, também foi mostrada a possibilidade de imobilização dos macronutrientes (P, N, K, Ca e Mg) nos carvões hidrotérmicos, podendo potencialmente ser aplicados como fertilizantes organo-mineral (MELO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2017).

Em outra perspectiva, Fregolente *et al.* (2018) avaliaram as características da água

gerada no processo HTC de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça e analisaram a toxicidade para o ambiente de germinação de sementes de milho, alface e tomate. Foi mostrado que a água concentrada inibiu a germinação das sementes das três culturas. Contudo, quando diluído, estimulou a germinação das sementes de milho e tomate, melhorando o crescimento de raízes e brotos.

Oliveira *et al.* (2018) determinaram as propriedades morfológicas e estruturais da Terra Preta de Índio (TPI). Além disso, os autores identificaram a presença de diversos elementos (Al, C, Ca, Cr, F, Fe, Mg, Mn, Na, O, P, S, Si e Ti) embebidos em uma matrix carbonácea constituída por ligações  $sp^2$ , típica de estrutura grafítica. Desta forma, pode-se projetar que o carvão hidrotérmico contendo nutrientes poderia ser adicionado ao solo visando a melhoria da fertilidade, no seqüestro de carbono e na retenção de água.

## 1.1 A proposta do trabalho

O desafio deste trabalho foi produzir (nano)materiais funcionais à base de carbono (a partir de biomassa (celulose e nanoceulose)), através de um estudo sistemático visando o controle da composição, porosidade e morfologia. Para isso, foi utilizada a técnica de carbonização hidrotérmica, onde buscou-se o entendimento dos parâmetros adequados para as sínteses e os mecanismos de formação. Além disso, dadas as características do carvão hidrotérmico (área superficial, porosidade e natureza química dos poros) possibilita uma avaliação quanto a sua aplicabilidade, por exemplo, como adsorventes.

Pesquisa bibliográfica realizada na plataforma da *web of science* em 12 de dezembro de 2018, utilizando como palavras chaves: *HTC nanocellulose, hydrochar nanocellulose, biochar nanocellulose, nanocellulose char e hydrothermal carbonization nanocellulose*, não foi encontrado nenhum resultado, indicando que até esta data não existem trabalhos na literatura referentes a carbonização hidrotérmica da nanocelulose.

Outro desafio do trabalho foi a produção de compósitos magnéticos, a partir da carbonização hidrotérmica *in situ* de celulose na presença de diferentes sais à base de ferro. A literatura mostra que a preparação destes sistemas envolve metodologias complexas e com várias etapas. A proposta deste trabalho foi sintetizar o compósito, através de única etapa. Neste contexto, foi necessário avaliar alguns parâmetros reacionais tais como: natureza dos precursores para a formação da fase magnética, concentração das espécies, temperatura de reação, tempo de residência, relação entre a massa do precursor da fase magnética e o carbono, por fim o pH

inicial. Este subprojeto foi dividido em duas partes:

- i Preparação de compósito com fase magnética à base de ferro e carvão hidrotérmico. Para tal foi utilizado como precursor da fase magnética os diferentes sais férricos: sulfato de amônio e ferro (II), sulfato de ferro (III) e nitrato de ferro (III). Como precursor do carvão hidrotérmico foi usado a celulose. Em seguida, caracterização dos compósitos permitiu a otimização do processo e escolha do melhor sal (nitrato de ferro (III)), visando a atividade magnética e a não lixiviação dos íons de ferro;
- ii Preparação de diferentes compósitos com fase magnética e carvão hidrotérmico. Para tal foi utilizado como precursor nitrato de ferro (III) e celulose. Além disso, as características estruturas, morfológicas, texturais, magnéticas e espectroscópicas do carvão magnético foram avaliadas de acordo com os parâmetros reacionais: concentração molar de nitrato de ferro (III), o pH inicial, tempo de residência e temperatura de reação.

## 2 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA: O ESTADO DA ARTE

A carbonização hidrotérmica de biomassa mimetiza a formação natural da turfa e do carvão. A escala de tempo da formação natural destes materiais é de milhões de anos, enquanto que a HTC realiza esta formação em horas ou dias<sup>1</sup>. O método HTC possui uma operacionalidade relativamente mais simples quando comparada a outros métodos. Além disso, dependendo das condições hidrotérmicas, os precursores podem sofrer modificações na sua solubilidade, suas partes cristalinas podem ser fundidas e as interações físico-químicas entre o reagente e o solvente podem ser aceleradas (JENSEN, 2013). De maneira geral, o processo ocorre a partir de um precursor (ex: biomassa) de carbono colocado em um reator selado/fechado (autoclave), utilizando a água como solvente. Isto elimina a necessidade de secagem do precursor e o consumo adicional de energia para tal procedimento. Esta etapa é uma grande desvantagem em relação a outros métodos de preparação de materiais carbonáceos tais como: Deposição de vapor químico (CVD), ablação a laser, pirólise de biomassa, entre outros. No processo HTC, o reator é aquecido até a temperatura desejada, conseqüentemente, ocorre a formação de vapor de água que eleva a pressão interna (pressão autogerada). Vale ressaltar, que a pressão depende fortemente dos parâmetros termodinâmicos do sistema (temperatura e volume). Em alguns equipamentos é possível modificar a pressão inserindo ou retirando gases e, dessa forma, ter um controle nos parâmetros reacionais, tais como: pressão, temperatura, tempo de residência, pH inicial, volume de solvente e massa inicial do precursor (BREWER, 2012; KANG *et al.*, 2012; LYNAM *et al.*, 2012; WOHLGEMUTH, 2012; CASTRO, 2013; JENSEN, 2013).

O processo HTC é espontâneo e exotérmico, sendo que a grande maioria dos átomos de carbono dos precursores constituirão parte do produto final. Além disso, o processo HTC é uma metodologia de baixo custo e ambientalmente adequada para a produção de materiais funcionais à base de carbono a partir de biomassa e/ou biomoléculas advindas da biomassa, podendo ser facilmente escalonada para a produção industrial. Os mecanismos das reações envolvidas no processo HTC, provavelmente, são desidratação, descarboxilação e/ou polimerizações. Contudo, ainda não há um mecanismo claro de como o processo ocorre por completo (CASTRO, 2013; KRUSE; KARLSRUHE, 2012; WOHLGEMUTH, 2012; CHILD, 2014; JOHNSON, 2012; KAMBO; DUTTA, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2013; FUNKE; ZIEGLER, 2010). Estudar os parâmetros reacionais faz-se necessário para entender também o mecanismo de formação do carvão hidrotérmico.

---

<sup>1</sup> <https://titiricigroup.org/research/hydrothermal-carbonization/>

## 2.1 Um pouco de história

O conceito de carbonização hidrotérmica foi introduzido por Friedrich Bergius em 1913, ao descrever a transformação hidrotérmica da celulose em um material carbonáceo parecido com a estrutura do carvão mineral. O processo que Bergius desenvolveu envolve a geração de materiais tipo carvão liquefeito para produzir biocombustíveis. Em 1931, Bergius e Carl Bosch foram laureados com o prêmio Nobel de Química, em reconhecimento pela contribuição científica na sua invenção e desenvolvimento de métodos químicos para a preparação de materiais em altas pressões. Na verdade, Bergius priorizou o produto final da HTC da celulose para a conversão da mesma em combustível à base de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos (Friedrich Bergius, 1932). Enquanto que na época, o produto sólido ficou diretamente vinculado a academia como uma forma de obter um novo material carbonáceo, semelhante ao carvão natural. Atualmente o foco da HTC migrou da produção de biocombustíveis para a geração de materiais à base de carbono. Tais materiais apresentam uma diversidade de grupos funcionais na superfície e possui um vasto potencial de aplicações (TITIRICI *et al.*, 2007a; TITIRICI *et al.*, 2008; TITIRICI; ANTONIETTI, 2010).

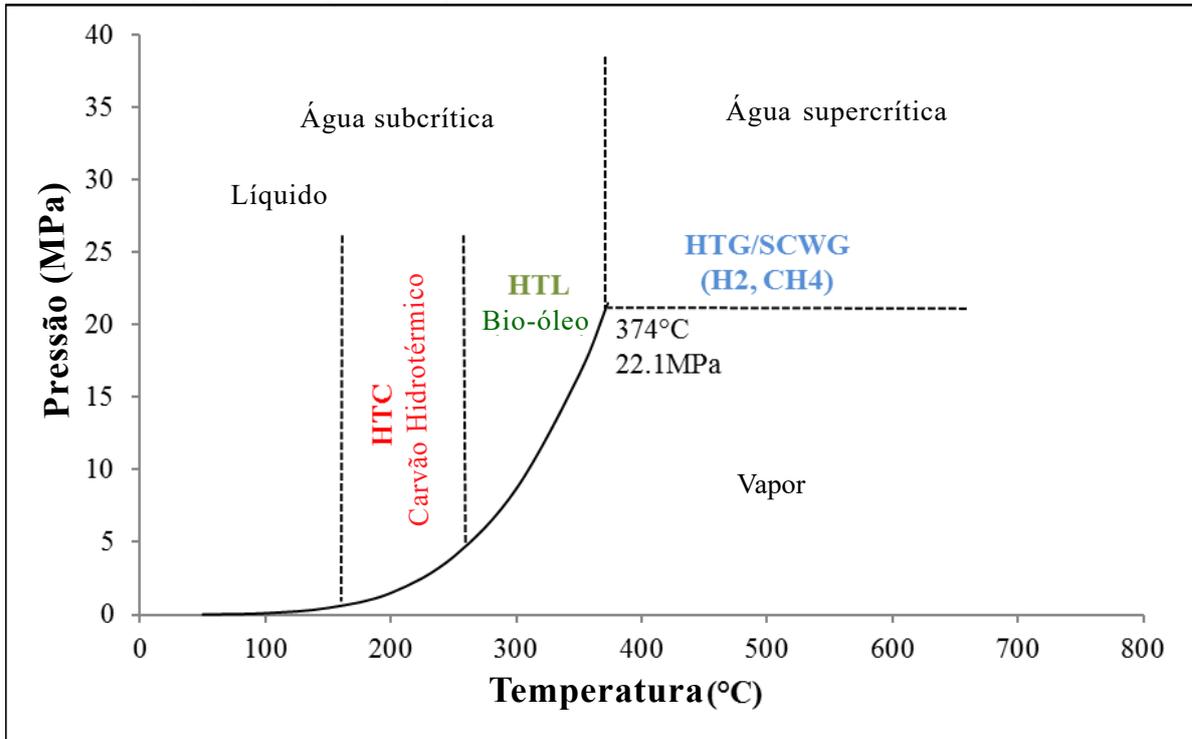
## 2.2 Os produtos da HTC e seus precursores.

O produto final do processo HTC é constituído por um sólido (carvão hidrotérmico), um líquido (bio-óleo em água e água de processo) e por pequenas frações de gases (principalmente  $CO_2$  e  $CH_4$ ). Os produtos finais (sólidos, líquidos e gasosos) podem ser valorizados de acordo com os tipos de carbonização hidrotérmica, como mostra a Figura 3 e dependem dos parâmetros temperatura e pressão. De acordo com a elevação da severidade das condições reacionais, o processo de tratamento hidrotérmico de biomassa pode ser classificado como:

1. Tratamento Hidrotérmico ou Carbonização Hidrotérmica (HTC) (XIAO *et al.*, 2012; SEVILLA; FUERTES, 2009b; TITIRICI *et al.*, 2008; KAMBO; DUTTA, 2015);
2. Liquefação hidrotérmica (HTL) (ASGHARI; YOSHIDA, 2006; PINKOWSKA *et al.*, 2011; ROBBIANI, 2013; CHILD, 2014; REZA, 2011; KAMBO; DUTTA, 2015);
3. Vaporização hidrotérmica (HTV) ou vaporização hidrotérmica (HTG), ou água super crítica gaseificada (SCWG) (ADSCHIRI *et al.*, 2001; PARK *et al.*, 2009; HAYASHI; HAKUTA, 2010; ROBBIANI, 2013; CHILD, 2014; REZA, 2011; KAMBO; DUTTA, 2015).

As técnicas HTG e liquefação hidrotérmica (HTL) são utilizadas principalmente na produção de combustíveis líquidos e/ou gasosos e não serão discutidas neste trabalho, uma vez que o foco do trabalho é a obtenção do material sólido (carvão hidrotérmico).

Figura 3 – Diagrama de fase **P vs T** dos tipos de tratamentos hidrotérmicos em função da temperatura e pressão aplicadas.



Fonte: Adaptado de Kambo e Dutta (2015).

### 2.2.1 Produtos da carbonização hidrotérmica

A Tabela 1 mostra a distribuição de rendimentos aproximados dos produtos finais da HTC, na forma sólida, líquida e gasosa, para as diferentes das condições de reação e precursores usados. Como pode ser visto, a análise concentra-se fortemente em medições de produtos sólidos e muitas vezes, não incluem valores para produtos líquidos ou gasosos. Dessa forma, os balanços de massa estão incompletos ou simplesmente foi focado no carbono sólido final. Apesar desta deficiência, algumas observações podem ser realizadas sobre as características dos produtos.

Para a criação da Tabela 1 utilizou-se as seguintes equações (HOEKMAN *et al.*, 2011; KANG *et al.*, 2012; CHILD, 2014; WIEDNER *et al.*, 2013a; RAMKE *et al.*, 2009; BERGE *et al.*, 2011);

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos finais obtidos pela HTC. Avaliando o rendimento de sólido (R.S), recuperação do teor de carbono no sólido rC(S), rendimento de produtos líquidos (R.L) e rendimentos gasosos (R.G).

Precursor	T (°C)	t (h)	% R.S	% r.C (S)	% R.L	% R.G	Referências
<i>Madeira de álamo</i>	180	8	89,9	101,8			(WIEDNER <i>et al.</i> , 2013a)
<i>Madeira de álamo</i>	210	8	66,9	86,0			(WIEDNER <i>et al.</i> , 2013a)
<i>Madeira de álamo</i>	230	8	51,9	76,0			(WIEDNER <i>et al.</i> , 2013a)
<i>Bagaço de azeitona</i>	180	8	75,4	89,3			(WIEDNER <i>et al.</i> , 2013a)
<i>Bagaço de azeitona</i>	210	8	63,3	83,1			(WIEDNER <i>et al.</i> , 2013a)
<i>Bagaço de azeitona</i>	230	8	49,0	67,6			(WIEDNER <i>et al.</i> , 2013a)
<i>Palha de trigo</i>	180	8	80,1	91,9			(WIEDNER <i>et al.</i> , 2013a)
<i>Palha de trigo</i>	210	8	54,6	70,4			(WIEDNER <i>et al.</i> , 2013a)
<i>Palha de trigo</i>	230	8	53,7	75,0			(WIEDNER <i>et al.</i> , 2013a)
<i>Pó de madeira</i>	225	20	57±5	87			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>Pó de madeira</i>	245	20	55±5	85,4			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>Pó de madeira</i>	265	20	51±5	86,3			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>Lignina</i>	225	20	59±5	84,1			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>Lignina</i>	245	20	54±5	82,6			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>Lignina</i>	265	20	52±5	80,5			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>Celulose</i>	225	20	54±3	83,6			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>Celulose</i>	245	20	52±3	85			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>Celulose</i>	265	20	48±3	83,4			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>D-xilose</i>	225	20	50±3	85,5			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>D-xilose</i>	245	20	49±3	85,7			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>D-xilose</i>	265	20	47±3	85,2			(KANG <i>et al.</i> , 2012)
<i>R. papel</i>	250	20	50	79,7	35±10	15	(BERGE <i>et al.</i> , 2011)
<i>R. alimentos</i>	250	20	70±5	102	20	10	(BERGE <i>et al.</i> , 2011)
<i>R. sólidos urbanos</i>	250	20	70±5	82,3	25±1	5±2	(BERGE <i>et al.</i> , 2011)
<i>R digestão anaeróbia</i>	250	20	50±5	42,6	30±5	5±5	(BERGE <i>et al.</i> , 2011)
<i>R. orgânicos</i>	180	12	79,4		19	6,1	(RAMKE <i>et al.</i> , 2009)
<i>Mudas verdes</i>	180	12	75,3		19,7	5,0	(RAMKE <i>et al.</i> , 2009)
<i>Biogás de chorume</i>	180	12	72,2		22,1	5,7	(RAMKE <i>et al.</i> , 2009)
<i>Palha</i>	180	12	75,4		19,7	4,9	(RAMKE <i>et al.</i> , 2009)
<i>Lasca de Madeira</i>	180	12	82,9		14,1	3,0	(RAMKE <i>et al.</i> , 2009)
<i>Pinus taeda</i>	215	1/2	69,1	76,92	16,3	N/A	(HOEKMAN <i>et al.</i> , 2011)
<i>Pinus taeda</i>	235	1/2	63,7	78,67	16,1	7,9	(HOEKMAN <i>et al.</i> , 2011)
<i>Pinus taeda</i>	255	1/2	50,3	71,5	27,7	8,5	(HOEKMAN <i>et al.</i> , 2011)
<i>Pinus taeda</i>	275	1/2	50,9	72,77	30,4	10,7	(HOEKMAN <i>et al.</i> , 2011)
<i>Pinus taeda</i>	295	1/2	50,1	74,62	29	11,8	(HOEKMAN <i>et al.</i> , 2011)
<i>Pinus taeda</i>	255	1/12	57,7	73,74	22,5	5,5	(HOEKMAN <i>et al.</i> , 2011)
<i>Pinus taeda</i>	255	1/6	55,5	71,3	24,3	5,8	(HOEKMAN <i>et al.</i> , 2011)
<i>Pinus taeda</i>	255	1	52,1	76,4	15,4	9,5	(HOEKMAN <i>et al.</i> , 2011)

Fonte – Elaborado pelo autor, tomando como base as referências citadas.

i Para rendimento em produto sólido (R.S)

$$R.S = \frac{\text{Massa do carvão hidrotérmico}}{\text{massa do precursor}} \times 100; \quad (2.1)$$

ii Para a recuperação em carbono no sólido (r.C<sub>s</sub>)

$$r.C_s = \frac{\% \text{ de carbono no carvão hidrotérmico}}{\% \text{ de carbono no precursor}} \times (R.S). \quad (2.2)$$

iii Para o rendimento em produto líquido (R.L)

$$R.L = \frac{\text{Massa do produto líquido de HTC}}{\text{massa do precursor}} \times 100; \quad (2.3)$$

iv Para o rendimento em produto gasoso (R.G)

$$R.G = \frac{\text{Massa de produto gasoso da HTC}}{\text{massa do precursor}} \times 100; \quad (2.4)$$

Os rendimentos gasosos relatados na Tabela 1 variam significativamente para as reações HTC. O  $CO_2$  é o principal produto gasoso liberado durante HTC, embora  $CO$ ,  $CH_4$  e  $H_2$  e outros hidrocarbonetos gasosos também foram observados (BERGE *et al.*, 2011; HOEKMAN *et al.*, 2011; KNEZEVIC *et al.*, 2009; KNEZEVIE, 2009).

Em geral, a elevação de temperatura de reação aumenta o rendimento gasoso e diminui o rendimento sólido. A descarboxilação, uma reação que pode ser a causa da liberação de dióxido de carbono, resulta na diminuição da razão atômica O/C no produto sólido. Além disso, estudos mostram a elevação nos rendimentos de  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2$  com o aumento da temperatura de reação, que resulta na diminuição da razão atômica H/C no produto sólido. Tais observações sugerem que a medição de produtos gasosos, principalmente,  $CO_2$  e  $CH_4$ , tem potencial para fornecer um parâmetro de controle do processo e, assim, obter informações sobre o progresso da reação (BERGE *et al.*, 2011; HOEKMAN *et al.*, 2011; KNEZEVIC *et al.*, 2009; KNEZEVIE, 2009). Atualmente, não há nenhuma menção na literatura da possível captura e uso de produtos gasosos, embora tal possibilidade exista.

No produto líquido (chamado de água de processo ou de água mãe) produzido durante o processo de HTC, observa-se a presença de ácidos orgânicos, fenóis e compostos derivados do furano (ácido acético, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido levulínico e 2,5-hidróxi-metil-furfural (HMF) que são formados através da degradação dos polímeros/carboidratos da biomassa (TITIRICI *et al.*, 2008; SEVILLA; FUERTES, 2009b; KNEZEVIC *et al.*, 2009; FUNKE; ZIEGLER, 2010; HOEKMAN *et al.*, 2011; BERGE *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2012).

Alguns produtos secundários do HTC são importantes em processos industriais, por exemplo, ácidos levulínicos que é usado na fabricação de produtos químicos e materiais de alto valor agregado. O 2,5-HMF é um importante produto químico que possui potencial para substituir produtos à base de petróleo, sendo utilizado para a fabricação de 2,5-dimetilfurano (DMF) (biocombustível líquido superior ao etanol). Ambos produtos, ácido levulínicos e 2,5-HMF, foram identificados como *top 12 de valor agregado de produtos químicos a partir de biomassa* (T.; G, 2004; HOLLADAY *et al.*, 2007; ALVES *et al.*, 2011; DONATE, 2014; BEVILAQUA, 2010; FERREIRA *et al.*, 2013; LU *et al.*, 2013; RODRIGUES, 2011). A identificação, recuperação e caracterização destes compostos intermediários de alto valor comercial pode tornar-se uma plataforma potencial para as indústrias de biorrefinaria.

O solvente possui várias funções no processo HTC como, por exemplo, o meio de transferência de calor, dissolução dos precursores e reagente. Industrialmente, grandes quantidades de água são consumidas durante a degradação de biomassa, como, por exemplo, no processo de autohidrólise de biomassa aplicada no pré-tratamento para biorrefinarias (TEIXEIRA, 2013). Contudo, a água mãe poderia ser reutilizada como solvente, em reações de carbonização hidrotérmica, subsequentes (KAMBO; DUTTA, 2015; MAKELA *et al.*, 2018; STEMANN *et al.*, 2013; WEINER *et al.*, 2014). Além disso, este procedimento fornece uma ampla gama de benefícios, tais como:

1. Redução do volume de água residual, diminuindo o custo com tratamento de resíduos da própria reação (KAMBO; DUTTA, 2015);
2. Formação de ácidos orgânicos na água mãe como, por exemplo, o ácido acético, que pode catalisar a reação e simultaneamente reduzir a temperatura de carbonização, diminuindo o custo energético (STEMANN *et al.*, 2013; KAMBO; DUTTA, 2015);
3. Melhora do rendimento no produto sólido, o teor em carbono no carvão hidrotérmico e o níveis de desidratação (STEMANN *et al.*, 2013);
4. A mudança de escala do laboratório para a indústria torna-se mais viável, pelo fato de não utilizar água pura/destilada/deionizada em cada reação, o que elevaria os custos (KAMBO; DUTTA, 2015).

No entanto, é recomendado um certo cuidado nos casos nos quais a biomassa contém níveis elevados de metais pesado, uma vez que estes metais podem acumular-se na água do processo de recirculação.

As condições do processo HTC tem efeito relevante sobre a natureza e o rendimento de produtos líquidos. Tal fato, é uma prova da natureza complexa do processo. A quantidade do subproduto dissolvido no meio aquoso, frequentemente designados por carbono orgânico total, diminui à medida que a severidade de reação é intensificada. Quando a reação ocorre em condições menos severas, diminuem os níveis de ácidos orgânicos, mas os níveis de precipitados sob a forma de açúcares são relativamente elevados (LU *et al.*, 2013; REZA *et al.*, 2014b; CHILD, 2014). Isto se deve à sensibilidade da reação em relação a temperatura, que aumenta ou diminui exponencialmente os níveis de desidratação e descarboxilação. Para temperaturas mais elevadas e tempos de residência mais longos, ocorre aumento na formação de água-mãe, devido à desidratação e, provavelmente, ocorre um aumento nos níveis de ácidos orgânicos.

Lu *et al.* (2013) realizaram a HTC da celulose e mostraram que para reações a 225

°C o teor de carbono na fase líquida aumenta, sob a forma de glicose, HMF e alguns ácidos orgânicos. Estes autores também indicaram que a glicose é o produto intermediário da HTC da celulose. Por outro lado, o HMF é o produto de desidratação da glicose. Além disso, mostraram que açúcares e fenóis aromáticos estão presentes em temperaturas mais elevadas, mas em baixas concentrações.

Reza *et al.* (2014b) realizaram a carbonização hidrotérmica de silagem de milho e analisaram os produtos na fase líquida usando HPLC. Os resultados das análises químicas dos produtos líquidos estão dispostos na Tabela 2. Estes autores, mostraram que a intensificação da severidade de reação, diminui os níveis de açúcares no produto líquido e os teores de ácidos orgânicos, mas eleva o grau de grupos fenóis, possivelmente, devido à intensificação da aromatização. Observaram que a hidrólise da biomassa, sem que ocorra desidratação severa, é evidenciada pela formação de alto níveis de açúcares em baixas temperaturas e baixos tempos de residência.

Tabela 2 – Análise químicas dos produtos líquidos da HTC usando HPLC.

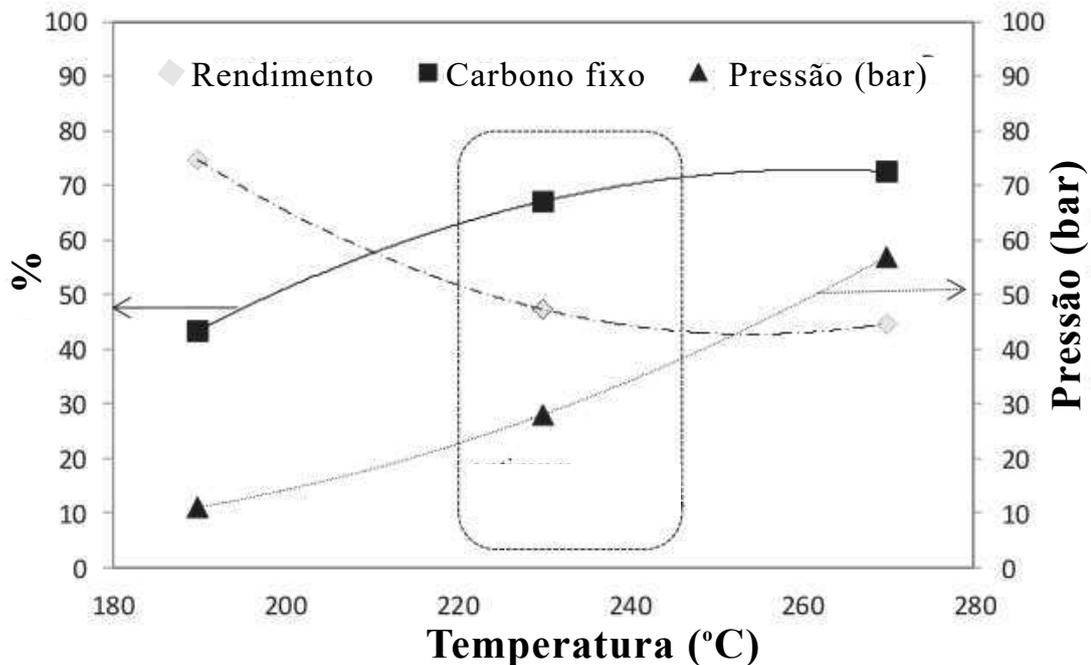
T (°C)	t (min)	Glicose (mg/l)	Xilose (mg/l)	sacarose (mg/l)	ácido láctico (mg/l)	ácido fórmico (mg/l)	ácido acético (mg/l)	HMF (mg/l)	Furfural (mg/l)	fenóis (mg/l)
200	20	3330.0	2010.0	3180.0	4620.0	335.0	1340.0	1335	1382	23
200	60	2767.0	0.0	587.0	6468.0	4240.0	1787.0	4343	1302	45
200	180	150.0	80.0	425.0	6116.0	5062.0	1500.0	2120	646	48
200	360	152.0	0.0	421.0	4985.0	4871.0	1923.0	917	285	67
250	20	85.0	101.0	407.0	5578.0	1918.0	1998.0	1707	698	108
250	60	112.0	0.0	372.0	4999.0	3616.0	2122.0	571	203	139
250	180	0.0	0.0	458.0	4863.0	2728.0	300.0	0	8	109
250	360	0.0	0.0	416.0	4296.0	2611.0	500.0	0	12	91
230	60	227.0	127.0	691.0	9133.0	600.0	3852.0	2419	775	172

Fonte – Adptado de Reza *et al.* (2014b)

Assim como o rendimento, a natureza química e a estrutura do carvão hidrotérmico são fortemente influenciados pelos parâmetros reacionais (tempo e temperatura), assim como, pelas características do precursor. As características estruturais e químicas do carvão hidrotérmico tem atraído bastante atenção nos últimos anos, aliado ao seu potencial de aplicações. O carvão hidrotérmico, geralmente, apresenta estrutura amorfa quando o precursor é totalmente decomposto. Sua composição apresenta teor de carbono superior ao da matéria-prima e redução nos níveis de hidrogênio e oxigênio, evidenciando a ocorrência das reações responsáveis pela desidratação e descarboxilação. O maior teor em carbono fixo e menores razões atômicas  $H/C$  e  $O/C$  aumentam a densificação de energia e maior estabilidade térmica, como observado por alguns autores (FUNKE; ZIEGLER, 2010; SEVILLA; FUERTES, 2009a; FUERTES *et al.*, 2010; LU; BERGE, 2014).

O rendimento em massa (razão entre massa inicial do precursor e a massa recuperada do produto sólido da HTC) do carvão hidrotérmico, geralmente varia entre 40 e 80 %. Paul *et al.* (2013) realizaram um estudo sistemático do rendimento e do FC no carvão hidrotérmico obtido pela HTC da microcelulose (MCC) em diferentes temperaturas de reação e tempo de residência de 6 h. Com base nesse estudo, mostraram que a curva de rendimento (Figura 4) (da conversão da MCC em carvão hidrotérmico) depende assintoticamente da temperatura, enquanto que a pressão pode ser ajustada por uma função quadrática. O aumento de temperatura e, conseqüentemente, no valor de pressão não conduz a um aumento proporcional do teor de FC. Da perspectiva da eficiência econômica, existe uma tendência de minimizar a pressão e o tempo de reação. Portanto, a escolha das condições experimentais adequadas permitiria a otimização do processo.

Figura 4 – O efeito da temperatura de reação e da pressão autogerada, no rendimento do carvão hidrotérmico e no teor de FC, para a HTC da microcelulose com tempo de residência de 6 h.



Fonte: Adaptado de Paul *et al.* (2013).

O carvão hidrotérmico obtido a partir da HTC de carboidratos comumente apresenta morfologia esférica e partículas de tamanho micrométricos. Quando o precursor é uma biomassa bruta, a morfologia das partículas, geralmente, não é esférica, mas pode apresentar a formação de pequenas esferas na superfície do carvão hidrotérmico, devido à presença de carboidratos na biomassa. Portanto, o controle da matéria-prima e dos parâmetros reacionais do processo podem formar um carvão hidrotérmico com diferentes morfologias (FUERTES *et al.*, 2010; TITIRICI *et*

*al.*, 2008; ROMÁN *et al.*, 2012; FALCO *et al.*, 2011a; WOHLGEMUTH *et al.*, 2012a; KANG *et al.*, 2012; UNUR *et al.*, 2013; CASTRO, 2013; UNUR, 2013; KANG *et al.*, 2013b).

Titirici *et al.* (2008) obtiveram diferentes carvões hidrotérmicos a partir da HTC (180 °C por 24 h) de uma variedade de precursores (HMF, furfural, glicose, xilose, maltose, sacarose, amilopectina e amido). Os autores compararam a estrutura química e a morfologia dos carvões hidrotérmicos obtidos. Os resultados apontaram que todos os açúcares na forma de hexoses, possuem como intermediário o HMF, formando material carbonáceo de composição (variando de 64,15 a 68,60 % em C, 3,90 a 4,77 % em H e 27,31 a 30,97 % em O). Os carvões hidrotérmicos obtidos apresentaram toda morfologia na forma de partículas esféricas de tamanho micrométrico e/ou aglomerados de esferas e/ou esferas interconectadas, semelhante ao carvão hidrotérmico formado pela carbonização hidrotérmica direta do HMF. Mesmo para moléculas precursoras mais complexas (amilopectina, amido), a morfologia das partículas também foi esférica, porém com microsferas de tamanhos diferentes.

Falco *et al.* (2011a) avaliaram a influência da temperatura na morfologia e nas propriedades químicas do carvão hidrotérmico obtido pela HTC de glicose, celulose e palha de centeio. O carvão hidrotérmico obtido pela HTC de glicose, apresentou partículas esféricas de tamanho micrométrico. Contudo, temperaturas mais altas (na faixa de 260 °C) levaram à formação de partículas de maior tamanho médio e mais homogêneas, ou seja, com distribuição de tamanho mais estreita. Por outro lado, a morfologia dos produtos de HTC da celulose se mostraram dependentes da temperatura. Para temperaturas de processamento baixas (menor que 210 °C), a celulose resiste ao tratamento hidrotérmico e a morfologia não é modificada em relação ao precursor, com as partículas mantendo forma de fibras de tamanho micrométrico. Porém, mediante o aumento da temperatura de reação (maior do que 220 °C), começa a ocorrer a formação de partículas esféricas, semelhante aos materiais obtidos pela HTC da glicose, mas com distribuição de tamanho irregular. O carvão hidrotérmico, obtido pela HTC da palha de centeio, apresentou características semelhantes aqueles obtido pela HTC da celulose, ou seja, sua morfologia inicial não é modificada pelo processamento a baixas temperaturas. Porém, com o aumento da temperatura de reação, a morfologia do precursor foi parcial ou totalmente destruída, formando inicialmente partículas esféricas na superfície das fibras.

Sevilla e Fuertes (2009a) mostraram que o produto sólido da carbonização hidrotérmica de sacarídeos (glicose, sacarose e amido) possui morfologia esférica, sendo o diâmetro dessas esferas ajustado de acordo com os parâmetros reacionais. Foi constatado que independen-

temente do tipo de sacarídeo, ao aumentar a temperatura da reação, a concentração do precursor ou o tempo de residência ocorre um aumento no diâmetro médio das micropartículas. No entanto, sob condições operacionais semelhantes, o diâmetro das microesferas altera-se em função do precursor. Assim, o diâmetro médio depende do número de espécies decompostas ou geradas a partir dos diferentes sacarídeos durante o tratamento hidrotérmico. Geralmente, sendo maior para o caso do amido e sacarose, devido à sua natureza de polissacárido e dissacárido, respectivamente. Observaram também que para temperaturas de reação superiores a 230 °C e em curtos tempos de residência (até 1 h) as esferas coalesceram dando origem a uma morfologia tipo "amendoim".

O carvão hidrotérmico, normalmente, apresenta núcleo hidrofóbico e superfície hidrofílica, ou seja, estes materiais carbonáceos expõem propriedades químicas diferenciadas no núcleo e na superfície (SEVILLA; FUERTES, 2009b). Possivelmente, este fato é devido ao oxigênio presente no núcleo de partículas pertencer a grupos funcionais menos reativos (por exemplo, éter, quinona, pirona), enquanto que na superfície o oxigênio pertence a grupos mais reativos (hidroxilas, carbonilas, esteres ácidos, carboxílicos, etc). Entretanto, o aumento do tempo de reação irá acarretar numa diminuição dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão hidrotérmico e, dessa forma, deixará o material mais hidrofóbico. Estas observações mostram que os materiais carbonáceos podem ser manipulados a nível estrutural e composicional (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Desta forma, tal material pode ser utilizado para diversas aplicações como, por exemplo, para aumentar a capacidade de retenção de água no solo (SEVILLA; FUERTES, 2009a; SEVILLA; FUERTES, 2009b).

No entanto, Sevilla e Fuertes (2009b) realizaram um estudo sistemático da carbonização hidrotérmica da celulose, variando os parâmetros temperatura (200, 210, 230 e 250 °C), tempo de residência (2 e 4 h), massa (2 a 16 g) e razão (volume de solução/volume autoclave) de 0,3, com o objetivo de avaliar os mecanismos de formação, juntamente com as modificações morfológicas do carvão hidrotérmico. Revelaram que a morfologia do precursor foi quase totalmente destruída quando o material foi gerado a 220 °C por 4 h e, usando a razão massa do precursor por volume de água de 40 g/L, observaram que as partículas de carvão hidrotérmico são esféricas e possuem diâmetro micrométrico. De outro ponto de vista, Kang *et al.* (2012) revelaram a topografia do carvão hidrotérmico, obtido pela HTC da celulose a 225, 245 e 265 °C por 20 h e utilizando concentração de aproximadamente 330 g/L, mostraram que a morfologia inicial da celulose foi mantida, porém ocorre a formação de esferas na superfície. Estes trabalhos propuseram que as reações envolvidas na formação do carvão hidrotérmico seriam:

1. hidrólise de cadeias de celulose;
2. desidratação e fragmentação em produtos solúveis dos monômeros que foram formados a partir da hidrólise;
3. polimerização ou condensação dos produtos solúveis;
4. aromatização, geração de carbono aromático;
5. nucleação;
6. crescimento dos núcleos assim formados por difusão.

Em geral, para a realização de um estudo sistemático da carbonização hidrotérmica em uma determinada biomassa, é necessário uma avaliação da influência dos parâmetros reacionais numa visão geral e específica. Uma das vantagens do processo HTC é a conversão deste precursor em um produto com teor de contaminantes insignificantes, isto é, a necessidade de novos tratamentos para a retirada de contaminantes é descartada. Diferentes matérias-primas, podem ser utilizados como precursores da carbonização hidrotérmica, desde moléculas isoladas ou biomoléculas, como glicose, sacarose, amido, celulose, entre outras, até biomassa bruta mais complexa, como resíduos agrícolas: batata-doce, pó de café, lodo fecal, bambu, madeira, entre outros (LIU *et al.*, 2018).

### **2.2.2 Precursores para carbonização hidrotérmica**

Resíduos de biomassa podem ser encontrados em abundância em diversas atividades agrícolas, pesqueiras ou urbana, como extração de óleo, produção álcool e biodiesel, colheita de diferentes tipos de cereais, coleta de lixo, etc. Historicamente, os resíduos de biomassa costumam ter um valor de mercado muito baixo e o seu potencial tem sido muitas vezes esquecido. A biomassa vegetal é composta, principalmente, por estrutura de carbono que pode ser transformada em materiais carbonáceos com alto valor agregado (TANG *et al.*, 2018).

Na carbonização hidrotérmica, as características da matéria-prima (composição química, fração volátil, fração de biocombustível, teor de umidade, tamanho de partícula, teor energético e cristalinidade) podem afetar significativamente a eficiência de conversão e as características do carvão hidrotérmico (vide Tabela 3 e Figura 7). Para cada tipo de biomassa é essencial a realização de estudos sistemáticos para conhecer a temperatura e o tempo necessários para conversão e, assim, avaliar a aplicabilidade do produto (FAKKAEW *et al.*, 2015; SEVILLA; FUERTES, 2009b; ZHAO *et al.*, 2010; WOHLGEMUTH *et al.*, 2012a; OLIVEIRA *et al.*, 2013; WIEDNER *et al.*, 2013a; KANG *et al.*, 2013a; KANG *et al.*, 2012).

A Tabela 3 mostra o perfil de diferentes biomassas através de análise aproximadas de umidade, FC, matéria volátil (VM) e das cinzas. Através da análise elementar CHN obteve-se também as porcentagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio e através destas informações, os valores de oxigênio e do valor energético de aquecimento (HHV) foram calculados. As equações abaixo mostram o cálculo de umidade (relativa a quantidade de água absolvida), VM (hidrocarbonetos e outros gases), FC e HHV (VASSILEV *et al.*, 2010; NIZAMUDDIN *et al.*, 2017):

$$Umidade = \frac{massa\ inicial - massa\ úmida}{massa\ inicial} \times 100 \quad (2.5)$$

$$VM = \frac{massa\ úmida - massa\ voltil}{massa\ inicial} \times 100 \quad (2.6)$$

$$FC = 100 - (umidade + VM + cinzas) \quad (2.7)$$

$$HHVI = 0,196(FC) + 14,119 \quad (2.8)$$

$$HHVII = 0,312(FC) + 0,1534(VM) \quad (2.9)$$

Os principais componentes da biomassa são celulose, hemiceluloses e lignina. Cada componente apresenta um comportamento variado durante a HTC. Portanto, a formação do carvão hidrotérmico depende dos teores destes componentes presentes na biomassa, que pode ser observado nas diferenças de composição, estrutura, morfologia, área superficial, rendimento, HHV, entre outras (NIZAMUDDIN *et al.*, 2017).

Tabela 3 – Características composicionais em porcentagens de vários tipos de biomassa.

Tipo de Biomassa	Análise aproximada			Análise quantitativa			Valor de aquecimento	
	FC	VM	cinzas	C	H	O	HHV I	HHV II
Casca de arroz	16.95	61.81	21.24	38.5	5.2	34.61	17.44	14.77
C. de sementes de sal	28.06	62.54	9.4	48.12	6.55	35.93	19.62	18.35
Casca de Oliveira	18.4	77.5	4.1	49.9	6.2	42.0	19.23	18.93
Casca de avelã	28.3	69.3	1.4	52.9	5.6	42.7	19.67	19.46
Casca de castanha	22.2	76.1	1.7	49.15	5.7	42.8	18.47	18.60
Casca de nozes	18.78	79.98	1.2	49.81	5.64	42.94	17.80	18.13
Casca de coco	22.1	77.19	0.71	50.22	5.7	43.37	18.45	18.74
Casca de pistachio	16.84	82.03	1.13	48.79	5.91	43.41	17.42	17.84
Casca de amendoim	21.6	72.7	5.7	48.59	5.64	39.49	18.35	17.89
Chaparral	18.68	75.19	6.13	46.9	5.08	40.17	17.78	17.36
M. de abeto vermelho	29.3	70.2	1.5	51.9	6.1	40.9	19.86	19.91
M. de Árvore-do-céu	24.8	73.5	1.7	49.5	6.2	41	18.98	19.01
Madeira de Fagus	24.6	74	0.4	49.5	6.2	41.2	18.94	19.03
Madeira de bambu	11.24	86.8	1.95	48.76	6.32	42.77	16.32	16.82
Madeira vermelha	19.92	79.72	0.36	50.64	5.98	42.88	18.02	18.44
Madeira casuarina	19.58	78.58	1.83	48.5	6.24	43.12	17.96	18.16
Madeira de nim	12.19	85.86	1.93	48.26	6.27	43.46	16.51	16.97
Madeira de subabul	18.52	81.02	1.2	48.15	5.87	44.75	17.75	18.21
Casca de madeira	31.8	66.6	1.6	53.1	6.1	40.6	20.35	20.14
Lascas de madeira	23.5	76.4	0.1	48.1	5.99	45.74	18.73	19.05
Caroço de pêssego	19.8	79.1	1.1	49.14	6.34	43.52	18.00	18.31
Espinhos de pinheiros	26.12	72.38	1.5	48.21	6.57	43.72	19.24	19.25
Fibra de coco	26.6	70.6	2.8	46.43	5.49	43.78	19.33	19.13
Pó de coco	29.7	66.58	3.72	50.29	5.05	39.63	19.94	19.48
Espiga de milho	11.5	87.4	1.1	49	5.4	44.5	16.37	17.00
Resíduos de chá	13	85.5	1.5	48	5.5	44	16.67	17.17
Castanheira	20.3	79.6	0.1	47.1	4.9	47.7	18.10	18.54
Casca de girassol	19.8	76.2	4	47.4	5.8	41.3	18.00	17.87
Palha de arroz	15.55	61.1	15.25	38.52	6.13	39.28	17.17	14.22
Palha de trigo	14.96	63.96	12.45	42.11	6.53	40.51	17.05	14.48
Palha de milho	14.83	62.74	13.12	42.69	6.16	42.69	17.03	14.25
Soja	15.62	68.95	6.08	43.16	6.9	44.76	17.18	15.45
Pé de algodão	18.57	67.63	6.41	46.1	6.85	43.35	17.76	16.17
Casca de algodão	20.74	62.16	6.88	44.54	6.6	46.66	18.18	16.01
Talo de amendoim	15.66	66.67	9.12	40.28	7.18	42.47	17.19	15.11
Lodo de esgoto	7	44.6	41.5	52	6.3	32.1	15.49	9.03
Pé de feijão	18.9	68.44	5.03	42.16	6.13	45.28	17.82	16.40
Salgueiro	15.55	69.2	6.17	46.79	7.1	40.6	17.17	15.47
Seringueira	18.3	62.92	9.9	48.69	7.29	39.03	17.71	15.36
Pinheiro	14.45	76.5	0.89	49.41	7.67	42.19	16.95	16.24
Palmeira	18.29	68.68	5.28	48.14	7.88	39.84	17.70	16.24
Vidoeiro	13.68	74.91	2.36	48.32	8.36	40.6	16.80	15.76
Carvão	43.6	2.4	8.3	81.5	4	3.3	22.66	13.97
B. de cana-de-açúcar	15.0	-	11.3	44.8	5.4	39.6	16.57	16.91
R. de madeira urbana	12.5	52.56	4.08	33.22	3.84	27.04	17.30	14.8
Serragem	9.34	55.03	0.69	32.06	3.86	27.04	17.27	17.63

### 2.2.2.1 Celulose e nanocelulose

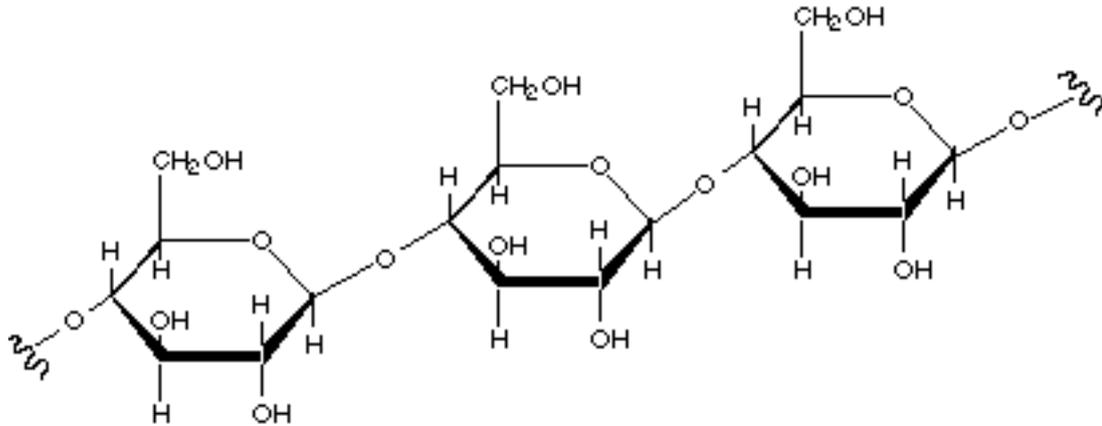
A celulose, biopolímero mais abundante na Terra, está presente numa variedade de espécies, incluindo plantas, animais e algumas bactérias. É o principal constituinte de plantas e um importante precursor para ser avaliado como substituinte de materiais obtido a partir de fontes não renováveis (Abdul Khalil *et al.*, 2014; REHMAN *et al.*, 2014; OKSMAN *et al.*, 2011).

A celulose é um polímero linear de elevada massa molecular, formado por ligações intermolecular  $\beta - 1 - 4$ -glicosídicas. Algumas características da celulose são listadas abaixo:

- i Fórmula molecular:  $(C_6H_{12}O_5)_n$  (vide Figura 5 para visualizar sua estrutura);
- ii O número de unidades glicose em uma cadeia polimérica varia entre 15 e 15000, apresentando valor médio de 3000 unidades;
- iii As fibras de celulose podem apresentar áreas com configuração ordenada, rígida e inflexível (celulose cristalina) e áreas de estruturas flexíveis (celulose amorfa);
- iv Insolúvel em água;
- v Hidrolisável em ácidos fortes;
- vi Formam ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular. As ligações intramoleculares são agentes da rigidez da celulose, enquanto as intramoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal (AITI *et al.*, 2018);
- vii Oxidável por  $Cl_2$ ,  $NaOH$ ,  $O_2$ , entre outros;
- viii Forma novos compostos ( por exemplo, celulose alcalina, celulose ácida, celulose amoniacal, celulose aminada e celulose salina) via reação das hidroxilas com grupos de adição (CASTRO, 2009; AITI *et al.*, 2018);
- ix Forma novos compostos orgânicos (por exemplo, metilcelulose, etilcelulose, carboximetilcelulose, hidroximetilcelulose, nitrato de celulose e estéres de celulose) via substituição das hidroxilas (CASTRO, 2009).

A nanocelulose é um termo cunhado para retratar a celulose com pelo menos uma dimensão nanométrica. A nanocelulose é obtida por diferentes métodos tendo como precursor a celulose microcristalina. Recentemente, as nanofibras de celulose têm recebido considerável atenção, devido à sua baixa expansão térmica, alta razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro), propriedades mecânicas e ópticas superiores à celulose. Além disso, a nanocelulose pode ser utilizada no aprimoramento dos materiais convencionais ou em aplicação nas indústrias farmacêutica, alimentícia, automobilística, papelaria, áreas médicas e produção de compósitos, entre outras possibilidades (Abdul Khalil *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2013; GONZALEZ *et al.*,

Figura 5 – Representação da estrutura de celulose.



Fonte: Adaptado de Nishiyama et al. (NISHIYAMA *et al.*, 2002)

2014; HAAFIZ *et al.*, 2014; GASPAR *et al.*, 2014; OKSMAN *et al.*, 2011; REHMAN *et al.*, 2014; OKSMAN *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2009; GOPINATH *et al.*, 2018; KHALIL *et al.*, 2016; VIEIRA, 2018).

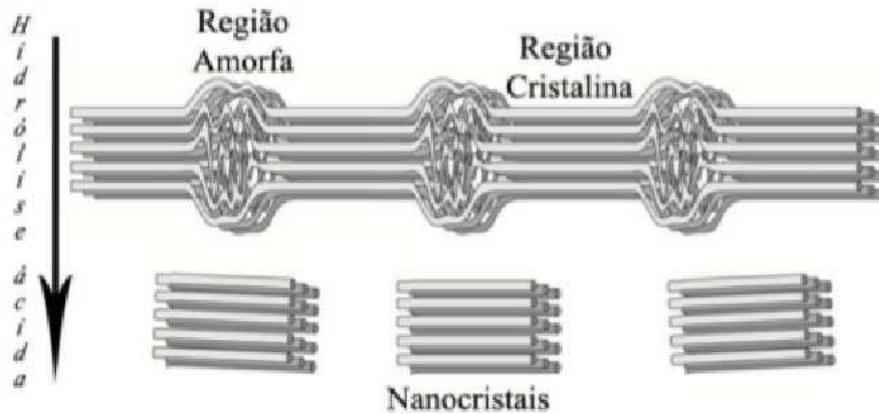
A nanocelulose pode ser produzida a partir de métodos químicos, físicos e biológicos. Um procedimento usual é o tratamento ácido da celulose ou a hidrólise ácida, que é utilizado para quebrar as microfibras em nanocristais (vide Figura 6). Os íons hidrônio atacam as regiões amorfas (baixo ordenamento estrutural) das microfibras, de menor densidade e maior área de contato devido à desorganização estrutural causando uma clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, liberando a região cristalina que possui domínios de tamanho nanométrico (SÈBE *et al.*, 2012; RUSLI *et al.*, 2011; SPAGNOL, 2013; Abdul Khalil *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2009; VIEIRA, 2018).

O ácido sulfúrico é comumente utilizado para hidrólise ácida da celulose. A repulsão eletrostática entre os nanocristais, causada pela carga superficial negativa obtida da substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfatos, após hidrólise (levando a uma solução coloidal estável de nanocelulose) (Abdul Khalil *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2009).

#### 2.2.2.2 Carvão hidrotérmico obtido a partir HTC de celulose

Sevilla e Fuertes (2009b) analisaram a influência da temperatura (200-250 °C), da concentração (40, 160 e 320 g/L) e do tempo (2 e 4 h) na formação do produto da HTC da celulose. O material obtido foi caracterizado por diferentes técnicas físico-químicas, tais como: difração de raios-X (XRD); microscopia eletrônica de varredura (SEM); análise termogravimétrica

Figura 6 – Hidrólise ácida da celulose mostrando a quebra das regiões de baixo ordenamento estrutural.



Fonte: Retirado de Spagnol (2013).

(TGA); espectroscopia Raman; espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); análise elementar CHNS; espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS); e isoterma de adsorção de  $N_2$  obtendo a área superficial específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição de tamanho de poros pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Através dos resultados obtidos, os autores propuseram um mecanismo de formação para o carvão hidrotérmico (vide Figura 16) e mostraram que o tratamento hidrotérmico realizado a 220 °C por 4 h leva à obtenção de um carvão de estrutura amorfa, que apresenta grupos carboxilas na superfície e domínios aromáticos no interior das partículas. Além disso, indicaram que a temperatura diminui o rendimento em massa e aumenta o teor de FC, enquanto o aumento de tempo de residência eleva o rendimento e o teor de FC (faixa de 40 a 72 %, dependendo dos parâmetros reacionais). Foram obtidas partículas de morfologia esféricas com tamanho micrométrico. A concentração da celulose não influenciou a estrutura química e morfológica do carvão hidrotérmico. No entanto, foram poucos ensaios variando a concentração de celulose.

Falco *et al.* (2011a) realizaram uma comparação estrutural e morfológica dos carvões hidrotérmicos obtidos pela HTC de diferentes biomassas (glicose, celulose e lignocelulose) com o tempo de residência de 24 h e temperaturas que variaram entre 120 a 280 °C. Os carvões hidrotérmicos obtidos foram caracterizados por FTIR, SEM, XRD, análise elementar CHNS e espectroscopia por ressonância magnética nuclear de carbono 13 ( $^{13}C$  NMR). O produto líquido de HTC foi examinado por espalhamento de luz dinâmico (DLS). Estes autores sugeriram que a celulose foi carbonizada a 200 °C, devido a presença (de sinais atribuídos as ligações C=C-C e

O-C=C) no espectro NMR.

Kang *et al.* (2012) avaliaram os carvões hidrotérmicos obtidos a partir de HTC de diferentes biomassas (lignina, celulose, xilose e pó de madeira). Os carvões hidrotérmicos foram obtidos em 225, 250 e 275 °C por 20 h usando 333,33 g/L de biomassa em relação a água. Tais carvões foram caracterizados por análise elementar CHNS, TGA, FTIR e SEM. Caso o precursor seja insolúvel em água, os resultados indicaram que a carbonização hidrotérmica de biomassa ocorre de fora para dentro, ou seja, ocorre inicialmente na superfície das partículas e vai penetrando para o interior. Para o carvão hidrotérmico obtido pela HTC de celulose a 225 °C, não ocorreram modificações químicas e estruturais significativas. O material final ainda apresentou uma morfologia com aspecto fibroso similar ao seu precursor, o que difere dos artigos apresentados anteriormente. Além disso, a curva DTA mostra uma mudança calorimétrica e esta modificação não é discutida com profundidade.

Lu *et al.* (2014) avaliaram a influência da adição de aditivos (ácidos, básicos e salinas) na HTC da celulose a 250 °C e tempos de residência variando de 0,5 a 3,0 h. Foram usados ácidos *HCl*, *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* e ácido acético, e bases *NaOH* e *Ca(OH)<sub>2</sub>*, e sais *NaCl* e *CaCl<sub>2</sub>*. Os carvões hidrotérmicos obtidos foram avaliados quanto a composição por análise elementar CHNS. Tal análise revelou que o aumento no grau de carbonização é independente do agente aditivo e é função do aumento de tempo de reação.

Simsir *et al.* (2017) realizaram a carbonização hidrotérmica de diferentes biomassas (glicose, celulose, quitosana e quitina) a 200 °C, em diferentes tempos de residência (6, 12, 24, 30, 36 e 48 h) e com massa inicial de 1,5 g. Os autores mostraram que maiores tempos levam a uma diminuição do rendimento, elevam os teores de valor energético de aquecimento (HHV) e de FC. Além disso, indicaram que a morfologia do produto de HTC da celulose e da glicose era formada por partículas esféricas de tamanho micrométrico e que com o aumento do tempo de residência a distribuição de tamanho das das partículas tornou-se mais uniforme. No entanto, a morfologia do produto de HTC da quitosana era formada por placas densas e agregadas. Os autores também indicaram que os grupos nitrogenados presentes na quitina são mais estáveis termicamente do que na quitosana e as condições experimentais não foram suficientes para a formação do carvão hidrotérmico tendo como precursor a quitina. Uma análise crítica dos trabalhos apresentados revela que o carvão hidrotérmico obtido pela HTC de celulose ainda possui algumas questões em aberto, como por exemplo: a influência da agitação nos produtos da carbonização hidrotérmica; as divergências em relação a adição de ácidos ou bases no meio reacional; o papel destes aditivos;

e o papel da variação de massa inicial de celulose nas propriedades físico-químicas do carvão hidrotérmico; entre outras. Portanto, faz-se necessário um estudo sistemático sobre a influência desses fatores nos produtos da HTC da celulose. Questões que esta Tese irá explorar.

### 2.3 Parâmetros reacionais

As propriedades físico-químicas dos carvões hidrotérmicos dependem dos parâmetros reacionais. Logo, faz-se necessário um mapeamento das características físico-químicas dos carvões obtidos a partir de quaisquer precursores, sempre que os parâmetros reacionais sejam alterados. Nesse contexto, Fakkaew *et al.* (2015) estudaram o carvão hidrotérmico gerado pela HTC de lodo fecal e determinaram que as condições ótimas para a carbonização (maior teor de carbono fixo no produto sólido) ocorreu a 215 °C e tempo de residência de 100 min.

Zhao *et al.* (2010) obtiveram um material carbonáceo dopado com nitrogênio via HTC de quitosana e D(+)-glucosamina. Estes autores mostraram que a temperatura necessária para a reação de carbonização dessa biomassa foi 180 °C. Enquanto, Wohlgemuth *et al.* (2012a) realizaram a carbonização hidrotérmica de glicose na presença precursores L-cistínea e S-(2-etenil)-L-cistínea e produziram em única etapa carvão hidrotérmico com heteroátomos (enxofre e nitrogênio).

A formulação matemática de decomposição da biomassa, basicamente, obedece a expressão de *Arrhenius* apresentado pela equação 2.10;

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \exp\{-E_a/RT\} \cdot f(\alpha) \quad (2.10)$$

onde  $\alpha$  é o grau de conversão em sólido,  $t$  é o tempo de residência da reação,  $A$  é o fator de pré-exponencial (constante de normalização),  $E_a$  é a energia de ativação da reação,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. A função  $f(\alpha)$  depende do mecanismo de reação. Assim, a solução da equação 2.10 depende do modelo adotado para a função  $f(\alpha)$ . Este modelo pode ser linear, polinomial, discreto (transformar  $f(\alpha)$  em uma distribuição), entre outros. O grau de conversão  $\alpha$  é definido como sendo:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} = \frac{v}{v_f} \quad (2.11)$$

onde  $m_0$  é massa inicial do precursor,  $m_f$  é a massa do carvão hidrotérmico,  $m$  é a massa de sólido a qualquer momento,  $v_f$  é volume total de matéria volátil e  $v$  volume de matéria volátil

em qualquer instante. Este modelo mostra que a temperatura e o tempo de residência aceleram a velocidade de reação, devido a intensificação da hidrólise e da desidratação (LIBRA *et al.*, 2011).

A temperatura também altera as propriedades do solvente utilizado como, por exemplo, a viscosidade. Além disso, o aumento da temperatura de reação permite uma penetração mais fácil e rápida do solvente nos poros da biomassa, o que, conseqüentemente, aumenta/acelera a decomposição (LIBRA *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2015).

O aumento de temperatura de preparação do carvão hidrotérmico provoca: diminuição das razões O/C e H/C; diminuição do rendimento em massa; elevação da densificação de energia e a eficiência em recuperação de energia; aumento do teor de carbono fixo; redução da quantidade de matéria volátil; e aumento da aromatização do carvão hidrotérmico (FALCO *et al.*, 2011a; SEVILLA; FUERTES, 2009b).

Falco *et al.* (2011a) obtiveram carvões hidrotérmicos a partir da HTC de celulose, glicose e lignocelulose. Revelaram que independente do precursor, maiores temperaturas promoveram menores rendimentos e maiores teores de carbono fixo. Expuseram ainda que a temperatura, mesmo em condições de processamento moderadas, atua como um parâmetro eficaz na conversão de biomassa, além de permitir um ajuste tanto da natureza química quanto da morfologia do material carbonáceo gerado. Lu *et al.* (2013) produziram carvão hidrotérmico a partir da HTC da celulose e avaliaram os parâmetros reacionais tempo de residência e temperatura de reação nas propriedades químicas do material formado. Mostraram que o aumento de temperatura pode diminuir a fixação de carbono, pois aumenta a quantidade de  $CO_2$  e  $CH_4$  liberada no processo. Resultado semelhante foi obtido por Gao *et al.* (2012) para a HTC de celulose variando os tempos de residência (5 min a 2 h) e temperaturas de reação (200 - 400 °C). Os autores avaliaram o comportamento das fases líquida e gasosa dos produtos de carbonização em função dos parâmetros de preparação e observaram o mesmo comportamento discutido anteriormente para a formação do carvão hidrotérmico com o aumento de temperatura. Além disso, determinaram a temperatura ideal para o favorecimento da produção de líquido, por volta de 250 °C, e de produtos gasosos, em torno de 350 °C.

A HTC da biomassa bruta (*Salix psammophila*) também revelou que o aumento de tempo de residência e temperatura de reação eleva a estabilidade térmica e, conseqüentemente, a densificação em energia, devido o aumento do grau de aromatização do produto final (ZHU *et al.*, 2015). Os autores mostraram também que, em geral, o carvão hidrotérmico derivado

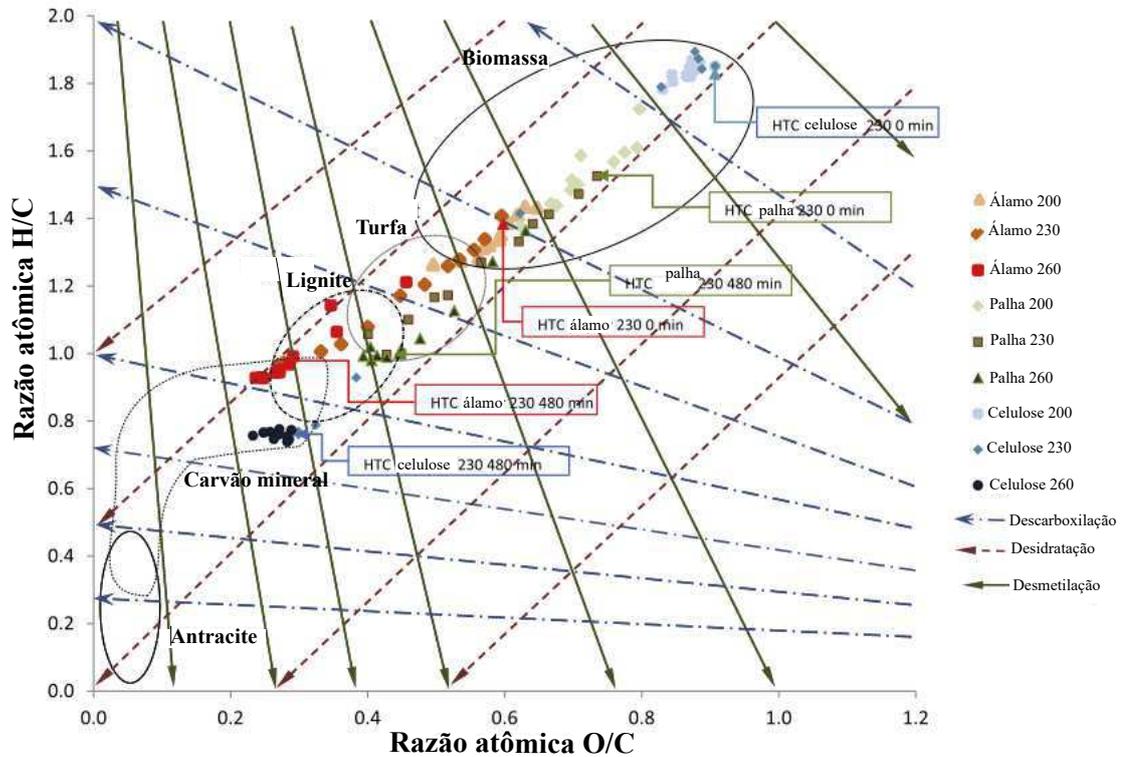
do processo HTC, em menores temperaturas e tempo de residência possui alta porosidade. Tal estudo fornece uma nova possibilidade de modelagem na preparação de carvão hidrotérmico via HTC visando aplicações dependentes de elevada porosidade. Tempos de permanência mais longos, geralmente, aumentam a severidade de reação (elevação do teor de carbono fixo), ou seja, intensifica o grau de carbonização. Além disso, observa-se que o tempo de residência mais longo eleva o rendimento em massa do carvão hidrotérmico. Tal observação deve-se, provavelmente, à complementação da reação envolvendo moléculas solubilizadas na fase líquida, levando a maior precipitação dos sólidos insolúveis (ZHU *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2013; REZA *et al.*, 2014; CHILD, 2014; ZHANG *et al.*, 2015; FALCO *et al.*, 2011b; REZA *et al.*, 2014b).

Reza *et al.* (2014) estudaram os efeitos da temperatura e do tempo de residência nos produtos de HTC de biomassas (celulose microcristalina, palha de trigo e biomassa lenhosa (álamo), vide Figura 7. Tal diagrama mostra que a mudança composicional do carvão hidrotérmico, obtido pela HTC da celulose a 200 °C, não é significativa em comparação ao precursor. Por outro lado, para a reação realizada a 230 °C e em tempos de residência superiores a 2 h, o grau de desidratação foi intensificado, ou seja, aumenta o teor de carbono e diminuiu o teor de oxigênio. Com base nos trabalhos citados, observa-se que o controle do tempo de residência e da temperatura durante a conversão de biomassa é fundamental para a regulação da velocidade global da reação.

Kannan *et al.* (2017) mostraram por análise fatorial que os parâmetros temperatura e tempo de residência foram os que mais afetaram o processo HTC de biomassa (resíduo de peixe), quando considerado o rendimento do carvão hidrotérmico. O gráfico da superfície de resposta (vide Figura 8) indicou a presença de declives para ambos os fatores (temperatura e tempo), sugerindo que o rendimento do carvão hidrotérmico seria afetado por ambos. Dessa forma, mostraram que o rendimento do carvão hidrotérmico aumenta com o aumento da temperatura e do tempo até certo ponto e, em seguida, o rendimento do carvão hidrotérmico diminui com o aumento adicional da temperatura e do tempo de residência. Adicionalmente, a partir da superfície de resposta determinaram um modelo matemático que relaciona os parâmetros tempo (t) e temperatura (T) com o rendimento do carvão hidrotérmico (vide equação 2.12);

$$\text{Rendimento (\%)} = 4,1662T + 0,6413t - 0,0031Tt - 0,110T^2 - 0,102t^2 - 377,1 \quad (2.12)$$

Figura 7 – Diagrama de Van Krevelen de diferentes produtos sólidos da HTC das biomassas (celulose, palha de trigo e álamo) obtidos em três temperaturas (200, 230 e 260 °C) e para cada temperatura de reação 11 tempos de residência (0, 1/6, 1/3, 2/3, 1, 3/2, 2, 3, 4, 6 e 8 h). O diagrama mostra também as linhas dos diferentes mecanismos de reação e demarca regiões para vários tipo de combustíveis sólidos.

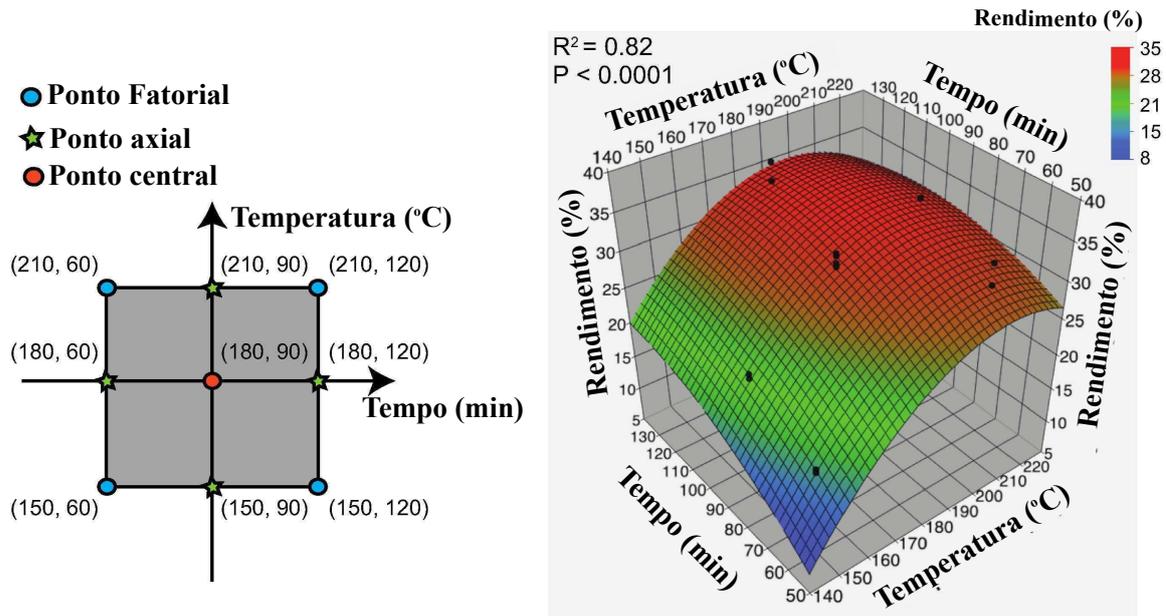


Fonte: Adaptado de Reza *et al.* (2014)

A presença de ácidos no meio reacional gera um impacto significativo nas propriedades físico-químicas dos materiais obtidos, como também na velocidade/severidade da reação. O tipo de ácido utilizado desempenha um papel crucial. Pequenas quantidades de ácidos fortes, por exemplo, geralmente catalisa a desidratação. Deve-se notar também, que valores extremos de pH tende a resultar em razões atômicas  $H/C$  mais elevadas no carvão hidrotérmico. Efeitos das condições ácidas ou básicas em outras reações, tais como a descarboxilação e polimerização, são em grande parte desconhecidos. Portanto, para a HTC as condições ácidas aumentam a velocidade global e/ou a severidade da reação (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

Reza *et al.* (2015a) mostraram a influência das condições ácidas (ácido acético) e básicas (KOH) nos produtos de carbonização hidrotérmica da palha de milho e indicaram as mudanças na composição do carvão hidrotérmico, bem como nos componentes químicos da "água-mãe". Verificaram que independente das condições iniciais, a "água-mãe" sempre apresentou pH ácido. A hemicelulose e a celulose foram menos reativas na água em meio

Figura 8 – Superfície de resposta guiada pelos parâmetros do processo HTC.



Fonte: Adaptado de Kannan *et al.* (2017)

reacional básico, mas a lignina seguiu o caminho oposto. O carvão hidrotérmico obtido em meio reacional ácido apresentou maior área superficial, volume e tamanho de poros, porém o oposto ocorreu para uma reação conduzida em meio básico. Além disso, mostraram que o meio reacional básico no processo HTC levou à formação relativamente maior de açúcares, menos derivados furênicos e menos ácidos orgânicos.

Lu *et al.* (2014) analisaram a influência da qualidade da água e do pH inicial na reação de carbonização hidrotérmica da celulose. Mostraram que as reações realizadas em meio ácido diminuem o rendimento, aumenta o grau de dissolução da celulose, o que alterou a composição do produto de HTC, resultando na elevação do teor de carbono fixo. Entretanto, mostraram que bases fortes possuem influência similar a dos ácidos fortes, ou seja, a modificação do pH inicial diminui o rendimento, além de elevar do teor de carbono fixo e aumentar o grau de dissolução da celulose. De modo análogo, Rather *et al.* (2017) analisaram o efeito do ácido acético, *KOH* e *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* na carbonização hidrotérmica de *Ceratophyllum demersum* e mostraram um aumento no teor de carbono, diminuição no rendimento em massa do carvão hidrotérmico e maior densificação de energia HHV, quando tais aditivos foram usados no meio reacional.

A pressão utilizada nas reações de carbonização hidrotérmica, tem um efeito positivo de aumentar a densidade do solvente. Conseqüentemente, levando a maior taxa de extração e de-sintegração da biomassa. Isso ocorre porque o meio de alta densidade infiltra-se suficientemente nos fragmentos da biomassa. A reação dentro do reator é afetada pela pressão de acordo com o

princípio de *Le Chatelier*, ou seja, para os sistemas que atingiram o equilíbrio químico, as reações opostas ocorrem em velocidades iguais. Portanto, qualquer mudança que altere a velocidade de uma das reações causa uma perturbação nesse equilíbrio. Assim, o princípio de *Le Chatelier* propicia um modo de prever a influência que os fatores perturbadores têm sobre os sistemas em equilíbrio, sendo válido para todos os tipos de equilíbrios dinâmicos. As perturbações que desordenam o equilíbrio químico podem ser causadas devido às variações de concentração, de pressão e de temperatura. O equilíbrio da reação da HTC sofre um deslocamento para as fases sólida ou líquida com o crescimento da pressão autogerada (FUNKE; ZIEGLER, 2010; NIZAMUDDIN *et al.*, 2017; AKHTAR; AMIN, 2011). Um exemplo disso é a desidratação (formação de  $H_2O$ ) e a descarboxilação (liberação de  $CO_2$  ou ácidos orgânicos), que diminuem a cadeia da biomassa. Como citado por Li *et al.* (2018), a celulose possui como produto intermediário a glicose, que em seguida é convertida em HMF. Além disso, os produtos gasosos podem ser convertidos à fase líquida, pelo mecanismo de condensação. Entretanto, apenas o aumento de pressão em si não é suficiente para a formação do carvão hidrotérmico.

A proporção de biomassa em relação ao solvente, isto é, a carga sólida suspensa em água, a pressão autogerada ou a elevação/diminuição da pressão pela inserção/retirada de gases e a solubilidade do precursor também são parâmetros da carbonização hidrotérmica. Contudo, estudos sistemáticos referentes a estes parâmetros na literatura são escassos. De modo análogo, estudo sistemático do efeito da agitação durante o processo HTC não foi encontrado. Assim, a avaliação das modificações estruturais, morfológicas e composicionais frente aos parâmetros supramencionados ainda precisa ser realizado.

A utilização de catalisadores pode aumentar consideravelmente a velocidade de hidrólise da biomassa. Entretanto, a natureza dos catalisadores podem influenciar no mecanismo da reação de carbonização. Em geral, os catalisadores ácidos são os mais eficazes para a hidrólise, enquanto os catalisadores básicos favorecem a formação de óleo (NIZAMUDDIN *et al.*, 2017). Assim, o uso de catalisador pode ser inserido no contexto de *design* do carvão hidrotérmico ou na aceleração da velocidade global de reação afetando sua severidade ou melhorando o rendimento da conversão em massa do carvão hidrotérmico. Karagoz *et al.* (2005) estudou o efeito de  $RbOH$  e  $CsOH$  (catalisadores básicos) na HTC da madeira de pinheiro e observaram que o produto líquido aumentou à medida que o sólido foi reduzido. A difusão do catalisador na biomassa pode facilitar a conversão dos compostos com maior estabilidade térmica como, por exemplo, a lignina e a celulose, diminuindo a temperatura de formação do carvão hidrotérmico durante o

processo HTC e afetando o grau de carbonização do produto final (NIZAMUDDIN *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2013).

## 2.4 Compósitos à base de carbono

Compósitos, normalmente, são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que apresentam propriedades complementares, dando origem a um novo material com propriedades diferenciadas daquelas dos materiais que lhe deram origem. Recentemente, vem aumentando o interesse em compósitos do tipo óxido metálico@carbono micro@nanoestruturados, sendo motivado pelo seu vasto potencial de aplicações como adsorventes, catálise, armazenamento de energia, entre outras. A HTC é uma técnica promissora na preparação de compósitos metal@carbono, devido a sua praticidade, baixo custo, além de estar inserida em um conceito sustentável. Um desafio na preparação de compósitos via HTC é o conceito de projetar materiais com características específicas, embora muitas pesquisas relatem que através do ajuste das condições experimentais, tais como, temperatura, tempo, pH, solventes, *templates*, entre outros, é possível projetar estes materiais (CHEN *et al.*, 2015; DING *et al.*, 2012; DAI *et al.*, 2014; ABDELAAL; HARBRECHT, 2015; TITIRICI *et al.*, 2006; HU *et al.*, 2010).

O produto sólido da HTC pode ser modificado com a adição de íons metálicos ou partículas de óxidos metálicos, levando a formação de compósitos. Estes sólidos, geralmente, são obtidos de forma *in situ*: o sal metálico ou a partícula de óxido metálico é inserido junto com a biomassa e dissolvido/suspenso em água para depois a suspensão será submetida ao processo de carbonização. Adicionalmente a preparação também pode ser *ex situ*. Neste caso o carvão hidrotérmico é inicialmente produzido para depois por adsorção os íons metálicos ou as partículas são levados à superfície do carvão hidrotérmico. No processo *in situ*, ao adicionar o sal metálico juntamente com o precursor, geralmente, o íon metálico fica na superfície, enquanto que a utilização da (nano)partícula de óxido metálico, de morfologia preestabelecida, normalmente, atua como molde/*template* para nucleação do carvão hidrotérmico. Tal *template* é recoberto de carbono, principalmente, quando o precursor é solúvel em água. Os cátions metálicos ou as partículas de óxidos de metais também podem catalisar a reação de HTC, reduzindo a energia utilizada no processo e possibilitando a obtenção de um material carbonáceo de propriedades comparadas aqueles obtidos em processo HTC, sem agentes catalíticos, porém com menor temperatura e/ou tempo. Além disso, a morfologia e a porosidade do produto sólido da HTC

pode ser controlada via complexação de metais (ZHU; DIAO, 2011; ZHU *et al.*, 2016; QIAN *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2004). Zhou *et al.* (2014) realizaram a carbonização hidrotérmica de acetil acetato de cobalto na presença de furfural e mostraram a formação de um produto com morfologia tipo "couve-flor". Além disso, revelaram que a morfologia foi influenciada pela temperatura, tempo e concentração de cobalto.

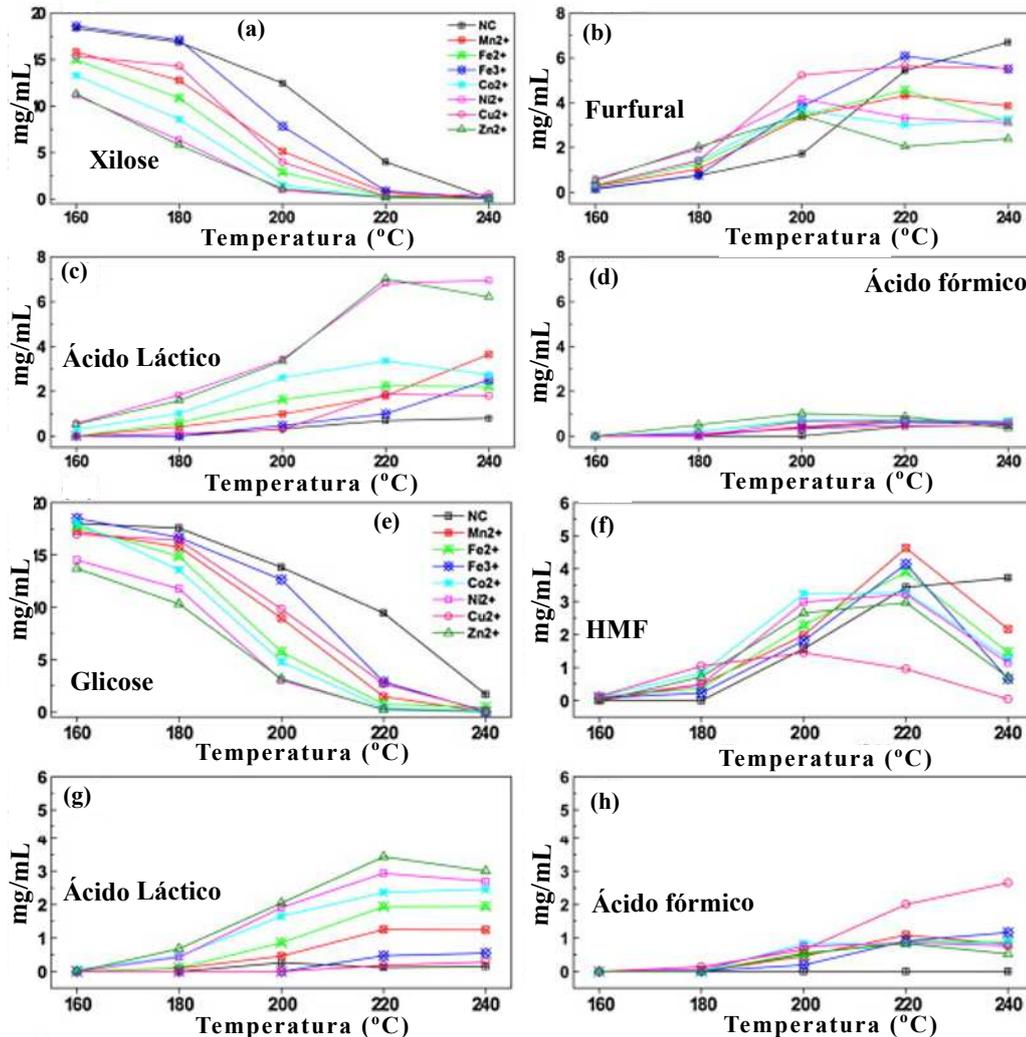
Cao *et al.* (2015) realizaram experimentos de HTC com diferentes biomassas (celulose, glicose e xilose) e avaliaram o efeito da adição de sulfatos de metais de transição como catalisadores para as reações de hidrólise e desidratação. A Figura 9 mostra um comparativo da conversão de xilose durante a carbonização hidrotérmica quando os diferentes metais de transição foram adicionados ao meio reacional, em função da temperatura, bem como a conversão da glicose no processo HTC, usando os diferentes sulfatos metálicos. Os resultados foram comparados com aqueles sem a adição de metais. Os autores sugeriram que a adição dos metais de transição catalisou a reação HTC. Assim, estes sais podem ser usados para reduzir o custo energético da reação, ou seja, diminuir a temperatura da reação e a pressão autogerada sem alterar a estrutura química do produto final.

Qian *et al.* (2006) realizaram a síntese de compósitos à base de  $Te@C$  com morfologia controlada via carbonização hidrotérmica *in situ* de glicose e telúrio. A síntese foi realizada em duas etapas: primeiro sintetizaram os nanocabos de telúrio com diâmetros nanométricos via método solvotérmico, e depois realizaram tratamento hidrotérmico dos nanocabos de telúrio com a glicose, obtendo o compósito. Tal material apresentou morfologia de nanofibras com diâmetro de 50 nm, sendo formados por telúrio (centro) recoberto de carvão hidrotérmico.

Wu *et al.* (2015) prepararam compósito à base de  $C@Co$  via carbonização hidrotérmica *in situ*, partindo de uma solução de nitrato de cobalto e glicose, formando partículas esféricas de tamanho micrométrico, mas que possuem núcleo carbonáceo e superfície recoberta por nanopartículas de óxido de cobalto (vide Figura 10). Ao realizar o tratamento térmico em atmosfera de argônio, formou-se um material híbrido ( $C@Co_3O_4$ ) com o núcleo formado por carbono e a superfície por óxido de cobalto. Quando o tratamento térmico foi realizado em atmosfera de hidrogênio formou-se um compósito  $C@Co_3O_4$  de morfologia tipo esfera oca, onde na casca encontrou-se o carbono e o óxido de cobalto. Entretanto, ao realizar o tratamento em ar, o carvão hidrotérmico foi eliminado, permanecendo apenas o óxido de cobalto com morfologia esférica.

Zhou *et al.* (2014) prepararam compósitos por metodologia *ex situ* em três etapas:

Figura 9 – (a)-(d) Concentrações dos produtos da HTC da xilose, em experimentos realizados sob a influência de vários metais de transição em diferentes temperaturas de reação.(e)-(h) As concentrações das diferentes moléculas obtidas no processo de HTC de glicose em ambiente com diferentes íons metálicos.

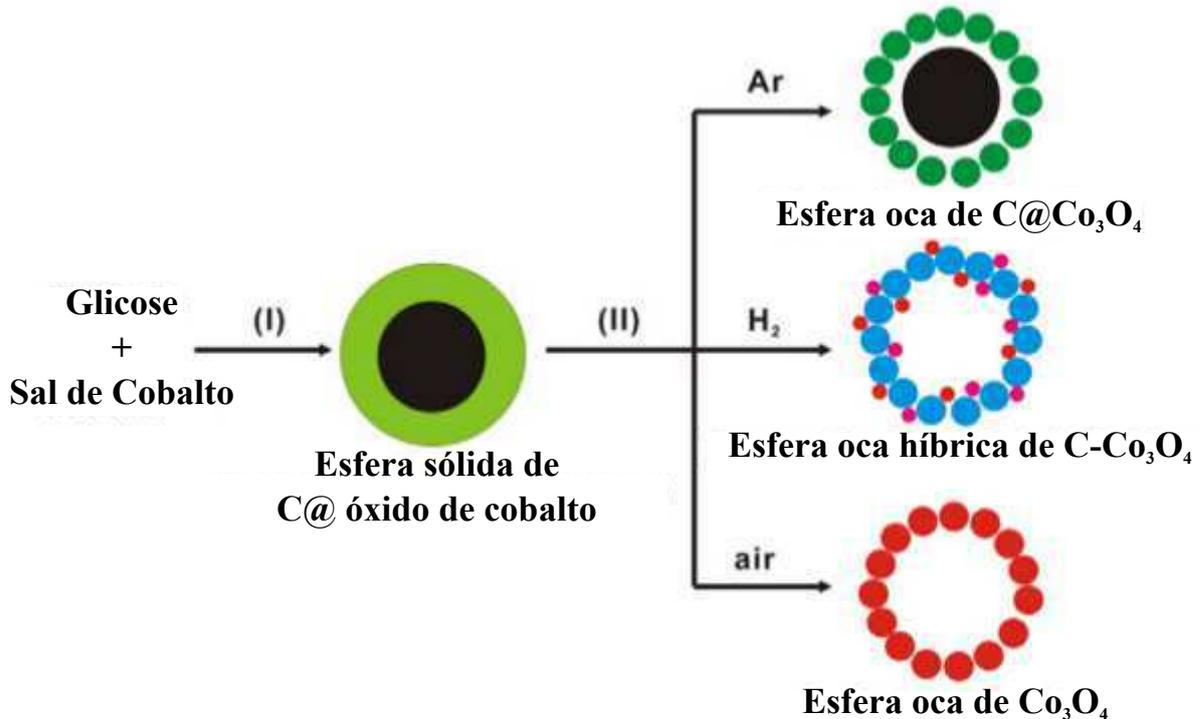


Fonte: Adaptado de Cao *et al.* (2015).

*i*) geração de carvão hidrotérmico a partir da HTC da glicose; *ii*) síntese via co-precipitação de partículas magnéticas à base de ferro e; *iii*) adsorção das partículas magnéticas pelo carvão hidrotérmico, através da inserção das partículas magnéticas na superfície e/ou nos poros do material carbonáceo. O compósito mostrou-se eficiente na adsorção de Cd(II), apresentando potencial como adsorvente para tratamento de água.

De modo análogo, Jiang *et al.* (2011) prepararam compósitos magnéticos de  $Fe_3O_4@C$ , por duas etapas: *i*) preparação de partículas esféricas de  $Fe_3O_4$  via método solvotérmico e *ii*) síntese *in situ* do compósito via carbonização hidrotérmica (180 °C por 5 h) de glicose na presença da fase  $Fe_3O_4$ . As partículas magnéticas foram consideradas como centro nucleador e recoberta pelo carvão hidrotérmico. O trabalho de Jafari *et al.* (2013) indica que o uso de duas etapas na

Figura 10 – Preparação do compósito C@Co em duas etapas: (I) carbonização hidrotérmica (180 °C por 20 h) da glicose e nitrato de cobalto hexaidratado e (II) tratamento térmico (350 °C por 2,5 h a uma taxa de aquecimento 2 °C/min) do compósito em diferentes atmosferas argônio (Ar), hidrogênio (H<sub>2</sub>) e ar (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>).



Fonte: Adaptado de Wu et al. (WU *et al.*, 2015).

preparação de compósitos possui algumas vantagens, tais como maior controle do tamanho, da morfologia e da fase cristalina de magnetita, sendo um processo simples, versátil e adequado para o revestimento de óxido de ferro e/ou outros metais de transição com carbono. Além disso, a reação de carbonização hidrotérmica ocorre em temperaturas moderadas (160-180 °C). A partir desta visão, sintetizaram via coprecipitação partículas esféricas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e, subsequentemente, usaram glicose e as partículas magnéticas como precursores para a geração do compósito via carbonização hidrotérmica (180 °C por 4h). Os resultados sugeriram que o carbono revestiu as partículas esféricas de óxido metálico atuando como atenuador de agregação das partículas, além do compósito apresentar fase superparamagnética.

Jia *et al.* (2011) em um procedimento típico também prepararam um compósito com propriedades magnéticas por duas etapas: *i*) carbonização hidrotérmica (180 °C por 24 h) da glicose (10 g) e Fe<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (4 g) formando o compósito não magnético e *ii*) o material obtido foi submetido a um tratamento térmico (700 °C por 2 h com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min) em atmosfera de CO<sub>2</sub>, formando o compósito magnético γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C. Estes autores

mostraram que a morfologia do compósito não magnético não foi modificada com o tratamento térmico e, além disso, o compósito apresentou um grande potencial como adsorvente.

Zhu *et al.* (2014) obtiveram compósitos magnéticos via adsorção do íon  $Fe^{3+}$  no carvão hidrotérmico, obtido pela HTC de *salix psammophila*. Após a adsorção, o material foi submetido a um tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a 700 °C por 1 h. O compósito magnético foi avaliado como adsorvente do fármaco *triclosan*. De modo análogo, Zhu *et al.* (2015) prepararam o compósito magnético à base de  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e carvão hidrotérmico, obtido pela HTC de serragem. Tal compósito apresentou elevada porosidade, alta resistência a ácidos, baixo grau de grafitação e/ou aromatização e elevada polaridade. Além disso, exibiu elevado potencial para a remoção de *roxarsone* de meios aquosos.

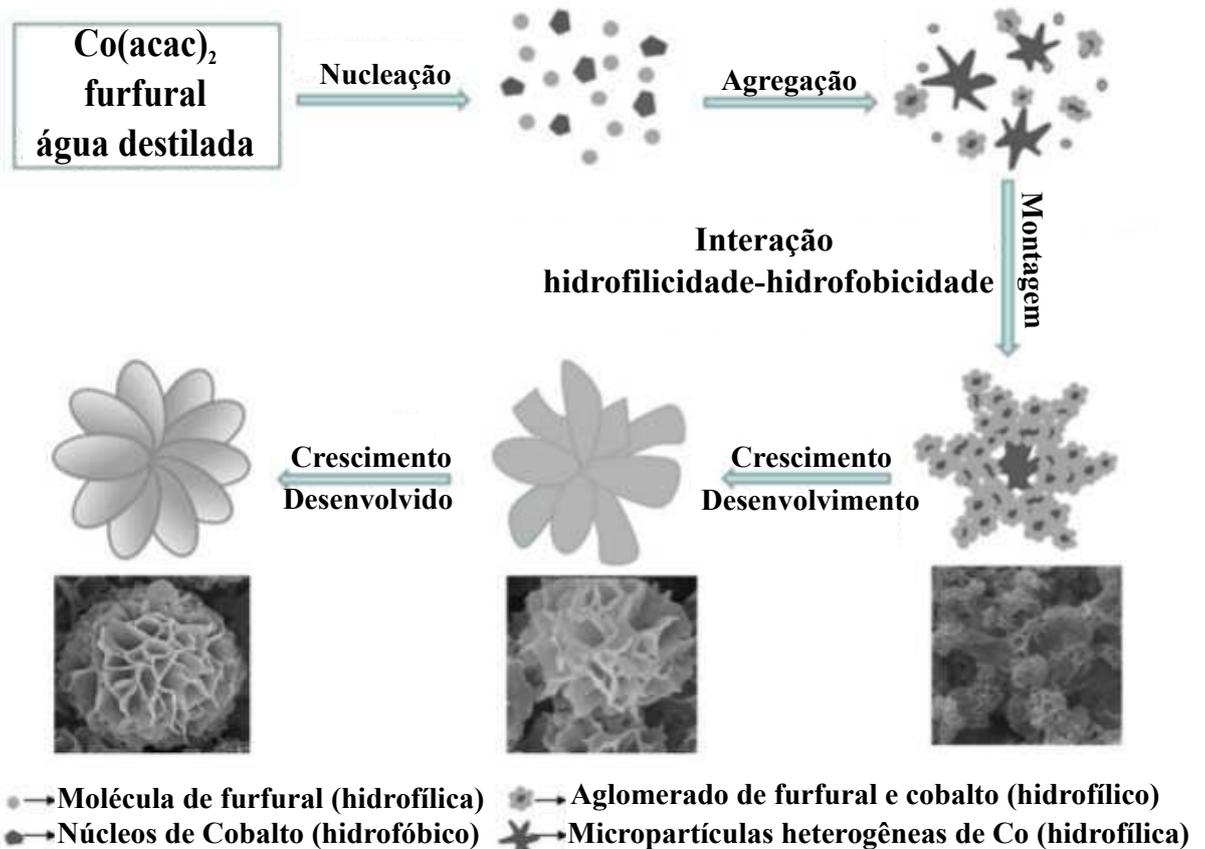
Ao preparar materiais híbridos *in situ*, geralmente, os metais recobrem a superfície do carvão hidrotérmico. Enquanto que via *ex situ*, na maioria dos casos, o carbono recobre as (nano)partículas metálicas. Logo, por este método é possível que estas (nano)partículas sejam *templates*, ou seja, a morfologia pode ser controlada. A morfologia também pode ser controlada via uso de surfactante ou outros, como por exemplo, *template* de sílica (CHEN *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2015; KANG *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2004).

Neste contexto, Chen *et al.* (2015) prepararam compósitos de  $Co@C$  via carbonização hidrotérmica de acetilacetato de cobalto e, subsequentemente, realizando um tratamento térmico em atmosfera inerte. Os pesquisadores avaliaram a mudança morfológica sob a influência da temperatura de reação, do tempo de residência e da inserção de furfural em diferentes concentrações, durante o tratamento hidrotérmico. O material formado apresentou potencial para aplicações como suporte para catalisador e eletrodo para supercapacitores. Nessa metodologia, o compósito  $Co@C$  funcionou como *template* na formação do novo material com o furfural (vide Figura 11).

Ding *et al.* (2012) prepararam compósitos  $C@Ni$  por três etapas: *i*) formação do carvão hidrotérmico a partir da HTC de casca de arroz, *ii*) coprecipitação de  $Ni^{2+}$  e, *iii*) tratamento térmico (Figura 12). O material formado apresentou uma capacitância específica de 174,5 F/g, sendo superior a capacitância do carbono ativado com níquel, e revelando um grande potencial como eletrodo para supercapacitores.

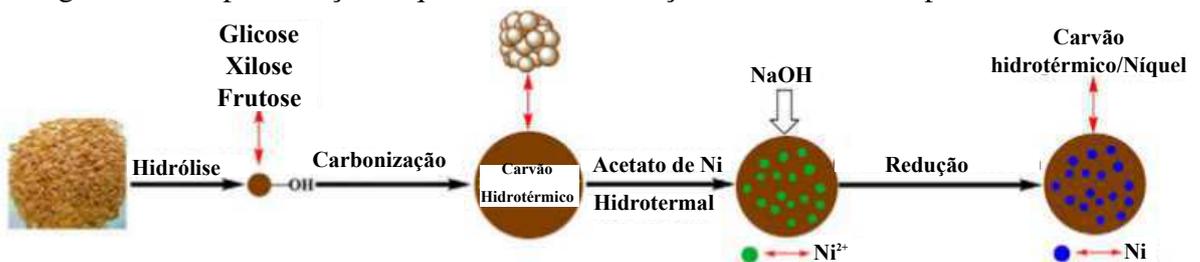
Dai *et al.* (2014) prepararam diferentes compósito de  $La@C$  em uma etapa via carbonização hidrotérmica (200 °C por 4 - 14 h) da casca de arroz com cloreto lantânio e solução de KOH. Aplicaram o compósito na adsorção de fósforo e estudaram a influência do pH e a

Figura 11 – Representação esquemática da formação do composto Co/C através da carbonização hidrotérmica de furfural na presença de acetilacetonato de cobalto.



Fonte: adaptado de Chen *et al.* (2015).

Figura 12 – Representação esquemática da formação do material composto C/Ni.



Fonte: Adaptado de Ding *et al.* (2012)

dose do adsorvente na capacidade de adsorção. O material mostrou-se promissor na remoção de fósforo para sistemas de tratamento de água.

O resultado global desta discussão é que as propriedades químicas, morfológicas, texturais, composicionais e as funcionalidades dos produtos sólidos obtidos por HTC podem ser controladas. Assim, materiais à base de carbono podem ser concebidos para uma ampla variedade de aplicações. Uma visão moderna, é a manipulação na geração do material carbonáceo

com as propriedades pré-selecionadas (área superficial, funcionalização, outras) que visam uma determinada aplicação. Do ponto de vista sustentável, tal controle na síntese de materiais carbonáceos é de essencial importância ao utilizar uma técnica de síntese inserida no conceito de sustentabilidade (SPATARU, 2014; YU *et al.*, 2004; ZHOU *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2015). Portanto, é essencial desenvolver estratégia adequada para a preparação de compósitos em etapa única e sem o uso de reagentes adicionais, como bases e/ou surfactantes, visando reduzir o custo do processo.

#### **2.4.1 Compósitos à base de carbono com propriedades magnéticas**

Partículas magnéticas têm atraído grande interesse devido às suas propriedades físico-químicas intrínsecas, além de seu vasto potencial em aplicações ambientais, biológicas, médicas, entre outras áreas. Entretanto, a elevada área superficial e reatividade das nanopartículas magnéticas podem limitar potenciais aplicações catalíticas e ambientais devido à rápida oxidação e hidrólise provocada pelo ambiente ou pelas condições experimentais aplicadas, além da facilidade de agregação (PENG *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2015; SHAABANI *et al.*, 2013; REZA *et al.*, 2015b; ZHU *et al.*, 2014; NETO, 2012; WU *et al.*, 2011; ZHU; DIAO, 2011; JIA *et al.*, 2011; SURESH *et al.*, 2012; KUNCSEK *et al.*, 2015).

Em busca de ultrapassar estas barreiras e otimizar as aplicações das (nano)partículas magnéticas tem-se utilizado revestimentos com o carbono e sílica. Neste contexto, para o revestimento com carbono, a carbonização hidrotérmica é inserida, uma vez que o carbono pode minimizar a oxidação e aglomeração, possui boa estabilidade mecânica, boa estabilidade química em meios ácidos e básicos, elevada estabilidade térmica em atmosferas redutoras e/ou inertes e grupos funcionais na superfície, sugerindo a possibilidade de funcionalização (KUNCSEK *et al.*, 2015; HU *et al.*, 2010; REZA *et al.*, 2015b; ZHU *et al.*, 2015; TAO *et al.*, 2015; JAFARI *et al.*, 2013; JIANG *et al.*, 2011; GU *et al.*, 2011).

Em geral, o carvão hidrotérmico magnético é obtido a partir de duas ou mais etapas:

- i Sais iônicos de ferros são adicionados juntamente com a biomassa durante o processo HTC, e o produto final é submetido a um tratamento térmico;
- ii Prepara-se as partículas magnéticas, em geral, por co-precipitação ou método solvotérmico, em seguida estas partículas são misturadas com a biomassa e então é realizado o processo de HTC;
- iii Prepara-se o carvão hidrotérmico e as partículas magnéticas e subsequentemente o carvão

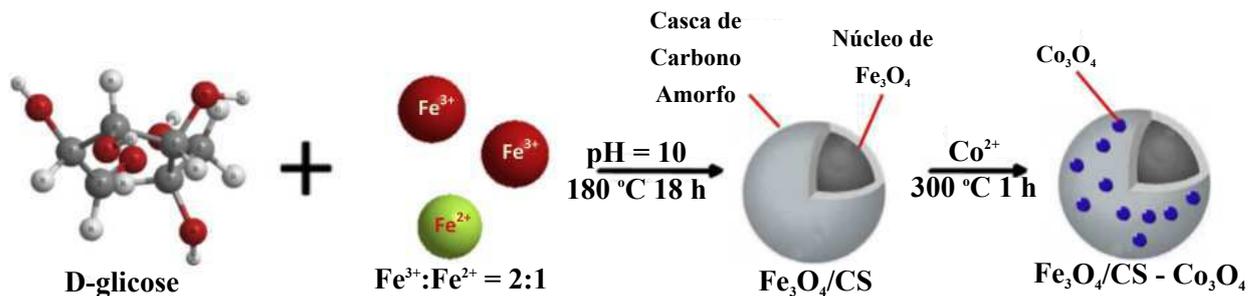
hidrotérmico retêm as partículas magnéticas por adsorção;

- iv Prepara-se o produto de HTC de biomassa, os íons metálicos são inseridos na superfície do carvão hidrotérmico por adsorção e subsequentemente é realizado uma etapa de tratamento térmico.

Reza *et al.* (2015b) geraram um compósito magnético via carbonização hidrotérmica de celulose na presença de partículas magnéticas, a 250 °C por 1/3, 1, 3, 6 e 8 h. Os autores mostraram que as ferritas catalisaram a reação de carbonização hidrotérmica e o compósito formado apresentou propriedades magnéticas similares à fase magnética isolada.

No trabalho de Wang *et al.* (2014) os compósitos magnéticos foram sintetizados via carbonização hidrotérmica de uma solução de glicose e cloretos de ferro (II) e ferro (III) e, subsequentemente, cobalto (II) foi absorvido no compósito de ferro e realizado um tratamento térmico (vide Figura 13). O material mostrou-se bom catalisador na oxidação do fenol.

Figura 13 – Representação esquemática de preparação de compósitos magnéticos óxido de ferro/carbono óxido de cobalto.



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2014).

Wang *et al.* (2013) prepararam compósitos magnéticos micro/nanoestruturados de  $\text{Fe}_3\text{S}_4@\text{C}$  em única etapa pelo método solvotérmico partindo de uma solução de glicose, tioacetamida, cloreto ferro (II) e (III) dissolvidos em etileno glicol. O produto formado pode ser utilizado como adsorvente, exibindo elevada capacidade de remoção de poluentes dissolvidos na água e boa capacidade de separação do meio, através da aplicação de um campo magnético.

Ma *et al.* (2015) obtiveram compósitos magnéticos  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{C}$  a partir da HTC de sabugo de milho por duas etapas: *i*) o primeiro passo foi a preparação de carvão hidrotérmico com zinco e, *ii*) a HTC do material obtido na primeira etapa em uma solução de cloreto de ferro, como mostrado no esquema da Figura 14. O compósito magnético apresentou uma excelente eficiência na adsorção de corantes.

A partir da análise da literatura, pode-se concluir que o método HTC gera diferentes

Figura 14 – Representação esquemática de preparação de compósitos magnéticos  $ZnFe_2O_4@carbono$ .



Fonte: Adaptado de Ma *et al.* (2015).

compósitos a partir de distintos precursores. No entanto, quase todo processo de síntese necessita de mais de uma etapa, além da carbonização hidrotérmica. Sendo assim, é um desafio preparar compósitos magnéticos em uma única etapa. Além disso, as propriedades do material são influenciadas pelos parâmetros reacionais, sendo necessário um estudo sistemático para avaliar composição, estrutura, morfologia, textura e aplicabilidade do compósito.

#### 2.4.1.1 Propriedades magnéticas de materiais

Os materiais magnéticos são considerados indispensáveis na sociedade moderna. São utilizados em componentes de diversos dispositivos eletromecânicos e eletrônicos. As principais aplicações envolvem a conversão de energia mecânica em elétrica e vice-versa, entre outras. A classificação dos materiais magnéticos é feita de acordo com a origem e a forma de interação entre os momentos angulares (orbital e spin) das substâncias. O movimento orbital de um elétron ao redor do núcleo pode ser comparado a uma corrente em um *loop* de fio sem resistência; ambos são equivalentes a uma circulação de carga. O elétron comporta-se como se estivesse girando em algum sentido em torno de seu próprio eixo, e associado a este spin as quantidades de momento magnético e momento angular são definidas (PINHO, 2009; FARIA, 2005).

Os átomos contêm muitos elétrons em movimento de rotação e translação, o momento magnético associado a este sistema é a soma vetorial associada em cada um desses movimentos. Isto abre, duas possibilidades: *i*) o momento magnético de todos os elétrons estão orientados de tal forma que sua soma vetorial é nula, ou seja, o átomo não apresenta momento magnético, esse tipo de materiais é chamado de diamagnéticos; *ii*) a soma vetorial dos momentos magnéticos associados a translação e rotação dos elétrons é diferente de zero, substâncias constituídas por esse tipo de átomo pode ser chamada de paramagnética, ferromagnética, antiferromagnética e

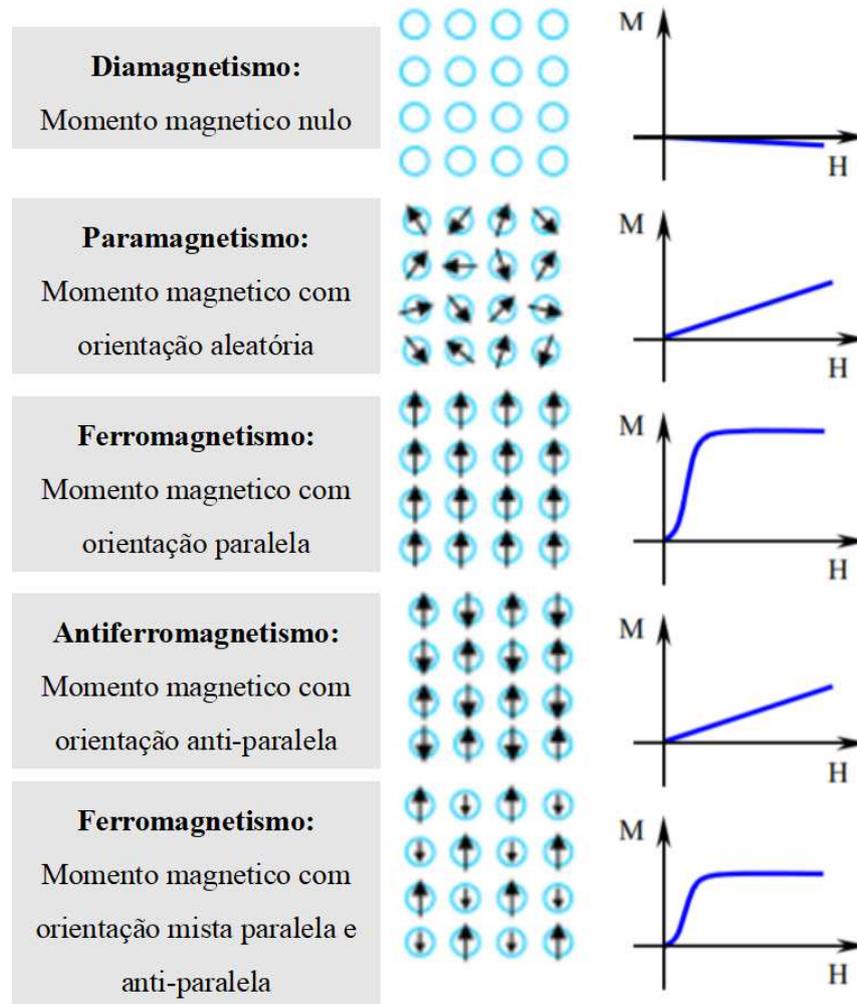
ferrimagnética (RAWLINGS, 2009; BUSCHOW; BOER, 2004; CULLITY; GRAHAM, 2009).

Os materiais diamagnéticos não apresentam um momento magnético externo e, na presença de um campo magnético produzem seu próprio campo magnético, mas sempre com uma polaridade oposta, devido a isto diz-se que possuem magnetismo negativo (FARIA, 2005; BUSCHOW; BOER, 2004; CULLITY; GRAHAM, 2009). O diamagnetismo é resultado do movimento orbital dos elétrons que, circulando ao redor do núcleo, formam um anel eletrônico de corrente e produzem um campo magnético intrínseco. No entanto, o campo magnético externo não é produzido, pois para cada órbita têm-se dois elétrons circulando em direções opostas e, assim, a soma total do vetor momento magnético é nula (Figura 15). Enquanto que o paramagnetismo pressupõe a existência de momentos magnéticos nos materiais (vide Figura 15) (FARIA, 2005; BUSCHOW; BOER, 2004; CULLITY; GRAHAM, 2009). Estes momentos magnéticos podem ser de origem atômica ou molecular ou nuclear. Para alguns materiais, cada átomo possui um momento de dipolo permanente devido ao cancelamento incompleto dos momentos orbital e/ou de spin de elétrons. Na ausência de um campo magnético, a orientação desses momentos é aleatória, de tal modo que o material não possui nenhum tipo de magnetização líquida (FARIA, 2005; BUSCHOW; BOER, 2004; CULLITY; GRAHAM, 2009). O paramagnetismo surge quando há um alinhamento entre esses dipolos e um campo externo. Tanto os materiais diamagnéticos quanto os paramagnéticos são considerados não-magnéticos, pois eles só exibem magnetização na presença de um campo externo.

As substâncias ferromagnéticas são caracterizadas por possuírem uma magnetização que pode persistir mesmo na ausência de um campo magnético, denominada magnetização espontânea (JÚNIOR, 2012). Esse comportamento é bem diferente daquilo que ocorre numa substância paramagnética ou diamagnética em que a magnetização só aparece quando se aplica um campo magnético. Enquanto que um antiferromagnetismo pode ser visualizado como consistindo de duas sub-redes magnéticas. No estado magneticamente ordenado, os momentos atômicos são paralelos ou alinhados dentro de cada uma das duas sub-redes. Quaisquer dois momentos magnéticos atômicos pertencentes a diferentes sub-redes têm uma orientação antiparalela. Como os momentos de ambas as sub-redes têm a mesma magnitude e uma vez que estão orientados em direções opostas, verifica-se que a magnetização total de um antiferromagnético é essencialmente zero (pelo menos a zero Kelvin). Em contraste com o antiferromagnetismo, os materiais ferrimagnéticos apresentam momentos magnéticos das sub-redes A e B distintos (JÚNIOR, 2012). Os átomos (A e B) ocupam dois tipos de sítios na rede cristalina. Cada uma

das sub-redes é ocupada por uma das espécies A ou B, com um alinhamento ferromagnético (paralelo) entre os momentos que residem na mesma sub-rede. No entanto, existe um alinhamento antiferromagnético (antiparalelo) entre os momentos de A e B. Como o número de átomos A e B por célula unitária é geralmente diferente e/ou os valores dos momentos A e B são diferentes, existe magnetização espontânea (PINHO, 2009; JÚNIOR, 2012).

Figura 15 – Resumo dos diferentes tipos de comportamento magnético.



Fonte: Adaptado de Rawlings (2009).

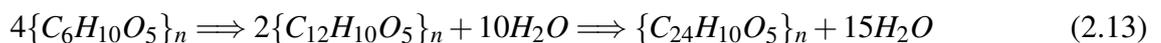
## 2.5 Mecanismos da reação de carbonização hidrotérmica

Os mecanismos de conversão da biomassa em carvão hidrotérmico pela HTC é bastante complexo e segue várias vias paralelas, das quais apenas algumas são totalmente compreendidas em termos de quando e como ocorrem. Em geral, as reações envolvidas na HTC são hidrólise, desidratação, descarboxilação, condensação, polimerização e aromatização, além

das etapas de nucleação e crescimento das partículas. Contudo, estas reações podem ocorrer em paralelo (TITIRICI *et al.*, 2008; SEVILLA; FUERTES, 2009b; FUERTES *et al.*, 2010; BACCILE *et al.*, 2009; FUNKE; ZIEGLER, 2010; KANG *et al.*, 2013a; LEI *et al.*, 2016).

Neste contexto, Sevilla e Fuertes (2009b) propuseram um mecanismo de reação para a carbonização hidrotérmica de celulose, conforme ilustrado na Figura 16. A primeira etapa é a hidrólise que ocorre em temperaturas inferiores a 220 °C. Nesse estágio têm-se a formação de vários oligômeros e glicose que, por isomerização, se transformam em frutose. Na etapa seguinte, os açúcares (glicose ou frutose) podem ser convertidos em ácidos orgânicos por decomposição ou, através da desidratação, formarem furfural e HMF, entre outros compostos. Simultaneamente os oligômeros continuam a sofrer hidrólise, formando monômeros que, subsequentemente, sofrem as reações supramencionadas. A decomposição de compostos furânicos também pode levar a formação de fenóis, ácidos e aldeídos. Através da desidratação intermolecular e intramolecular por condensação, polimerização e aromatização tem-se a formação do núcleo carbonáceo e, subsequentemente, o crescimento por difusão dos núcleos formados.

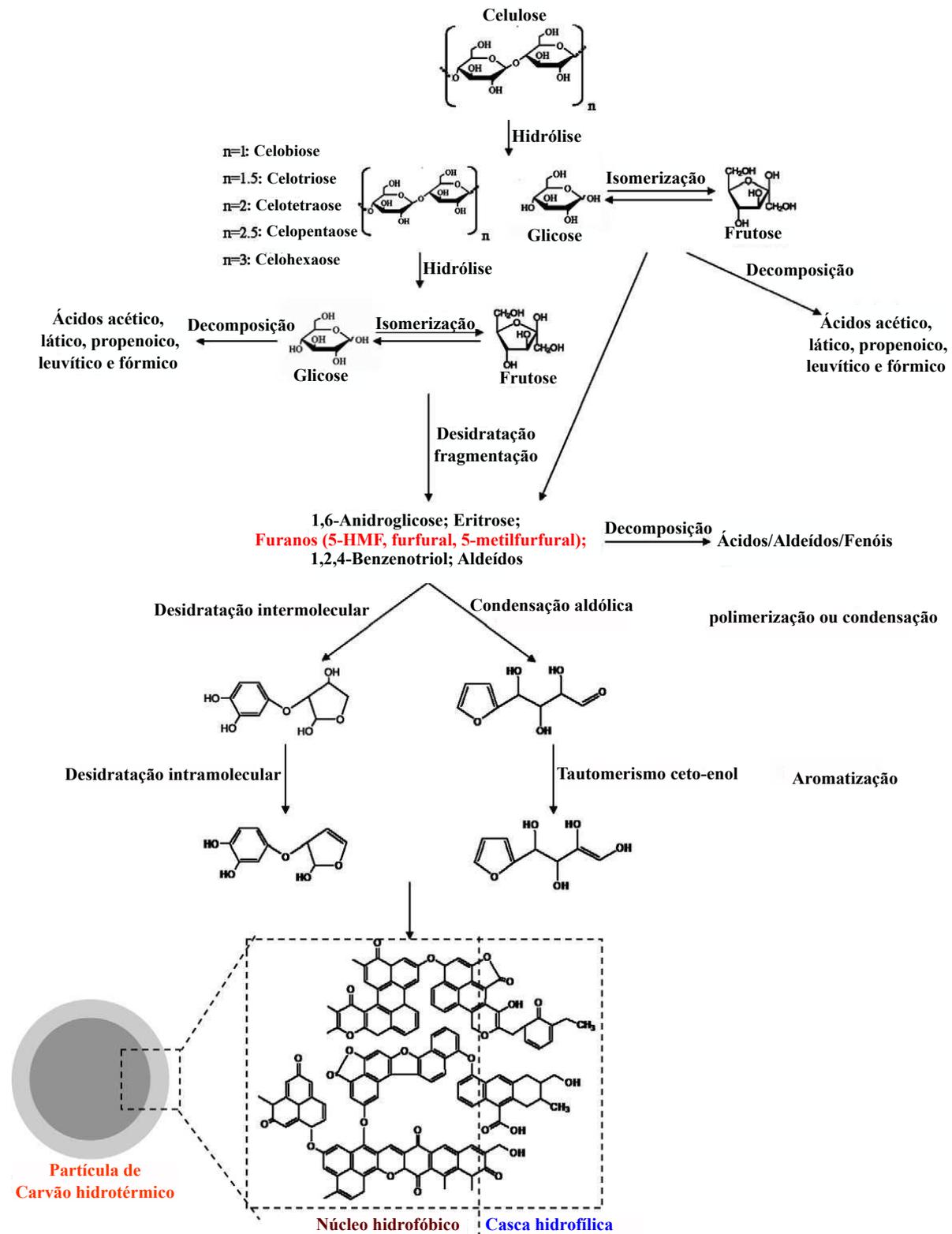
A desidratação é a perda de moléculas de água do material. Essa perda pode ser intramolecular ou intermolecular. A desidratação é representada quimicamente pela redução significativa das razões atômicas  $H/C$  e  $O/C$  da biomassa (SEVILLA; FUERTES, 2009a). Uma carbonização de biomassa por uma desidratação pura, tomando a molécula de celulose como exemplo, pode ser representada pela equação 2.13.



A descarboxilação é a liberação de grupos carboxílicos durante a carbonização hidrotérmica. Entretanto, como este mecanismo ocorre ainda não é conhecido, de forma detalhada. Os grupos carboxílicos são degradados acima de 150 °C, dando origem a  $CO_2$  e  $CO$ , respectivamente. Outra hipótese, suporta que moléculas de  $H_2O$  atuam como agente de oxidação a temperaturas elevadas (acima de 300 °C) e que o  $CO_2$  adicional é formado pela destruição térmica de tais unidades oxidadas (FUNKE; ZIEGLER, 2010). O aumento da severidade da reação eleva o grau de descarboxilação e de desidratação. A razão da descarboxilação com a desidratação é definida como:

$$r = \frac{\text{mol de } CO_2}{\text{mol de } H_2O} \quad (2.14)$$

Figura 16 – Proposta do mecanismo de formação do carvão hidrotérmico obtido a partir da HTC de celulose.



Fonte: Adaptado de Sevilla e Fuertes (2009b).

O aumento da severidade da reação eleva o grau de aromatização do carvão hidrotérmico, além de aumentar a estabilidade sob condições hidrotermais, ou seja, o aumento

da severidade aumenta o teor de carbono fixo e, simultaneamente, diminui o teor de carbono total na água de processo (SEVILLA; FUERTES, 2009b). Evidente que a aromatização é fator essencial na formação dos materiais carbonáceos, sendo ele amorfo ou cristalino. O grau de aromatização está diretamente vinculado à temperatura de reação. Entretanto, este mecanismo também é influenciado pelo tempo de residência. Para maiores tempos têm-se maior rendimento e, relativamente, aumenta o grau de aromatização. Além disso, a aromatização do carvão e a geração de domínios grafíticos depende de cada tipo de biomassa e da temperatura (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Para maior compreensão deste processo é necessário estudos mais específicos, dado a importância da aromatização no processo HTC. Outras reações (como por exemplo, a desmetilação (liberação de  $CH_4$ ), a nucleação e a desoxigenação (liberação de  $CO_2$ ,  $CO$  e  $H_2O$  na forma de vapor)) também podem ocorrer durante a carbonização, mas não são descritas de forma clara de como ocorrem, quando e quais os parâmetros as favorece (QI *et al.*, 2016).

### **2.5.1 Considerações sobre o processo HTC**

Observa-se que no processo de carbonização as propriedades físico-químicas do carvão hidrotérmico são fortemente dependentes da natureza da matéria-prima, da temperatura de reação e do tempo de residência. Por esta razão, cada tipo de biomassa deve ser tratada como única na carbonização hidrotérmica e na obtenção de condições ótimas. Ao mesmo tempo, algumas generalizações podem ser realizadas quanto ao processo HTC.

1. Uma maior proporção de biomassa em relação à água resultará numa maior polimerização e elevação dos rendimentos dos produtos sólidos totais. Menor consumo de água, resulta em menores custos e investimento. A HTC torna a matéria-prima úmida particularmente atraente (ASGHARI; YOSHIDA, 2006);
2. Maiores tempos de residência, embora eleve os custos do processo, garantem que a reação seja completada, resultando em redução na perda de material orgânico na água residual. Por este motivo, é válido considerar a recirculação de água (STEMANN *et al.*, 2013; KAMBO; DUTTA, 2015);
3. Temperaturas mais altas, geralmente, aceleram a reação HTC e resultam em maior teor de carbono fixo nos produtos sólidos, mas elevam a pressão autogerada. Logo, os custos de investimento e de energia aumentam (FUNKE; ZIEGLER, 2010);
4. Finalmente, a escolha da biomassa influencia no custo energético, nas características físico-químicas do produto obtido e nos parâmetros reacionais (FUNKE; ZIEGLER, 2010);

LIU *et al.*, 2010; CHILD, 2014; Harpreet Singh Kambo, 2014; WOHLGEMUTH, 2012; JOHNSON, 2012; FALCO *et al.*, 2011a; TITIRICI, 2013; FALCO, 2012).

## **2.6 Potencial de aplicação do carvão hidrotérmico**

Projetar nanoestruturas de carbono e/ou materiais compósitos com aplicações práticas é de essencial importância na sociedade atual, especialmente, se este material estiver inserido num conceito de sustentabilidade. Dessa forma, a obtenção de materiais via HTC de biomassa deve estar inserida na busca de uma relação custo benefício adequada.

Estes materiais possuem propriedades extraordinárias que, em alguns casos, excedem as dos padrões atuais e têm inúmeras aplicações em domínios essenciais tais como, energia sustentável, proteção/restauração do meio ambiente, catálise e/ou suporte para catalisadores, adsorventes e combustíveis (FALCO, 2012; Harpreet Singh Kambo, 2014; CHILD, 2014; SPATARU, 2014; HUFF *et al.*, 2014; LIBRA *et al.*, 2011; TITIRICI *et al.*, 2012). A seguir são apresentados algumas aplicações discutidas na literatura para os carvões hidrotérmicos.

### **2.6.1 Combustível**

A carbonização hidrotérmica oferece a vantagem de fornecer um combustível sólido relativamente homogêneo, onde suas propriedades são similares aquelas do carvão mineral. Geralmente, os produtos de HTC de biomassa possuem menor teor de grupos oxigenados, maior quantidade de carbono fixo, superioridade em valor calorífico e maior estabilidade térmica em relação ao precursor. Além disso, inclui maior facilidade e estabilidade para armazenamento a longo prazo, menores custos de transporte e secagem, teor reduzido de enxofre e nitrogênio e, conseqüentemente, menor potencial poluídos (HE *et al.*, 2013; LIN *et al.*, 2015; FANG; XU, 2014; LIBRA *et al.*, 2011; ROMAN *et al.*, 2018).

Vários autores investigaram as propriedades energéticas do carvão hidrotérmico quanto à densificação de energia, ignição, temperatura máxima, perda de calor, emissões na combustão, entre outros (FANG *et al.*, 2018; KAMBO; DUTTA, 2015; ROMAN *et al.*, 2018). Segundo Fang *et al.* (2018) o carvão hidrotérmico obtido a partir de madeira de pinho, casca de arroz, fibra de coco e casca de coco apresentaram maior HHV em comparação à matéria prima. Os autores mostraram que os valores de HHV do carvão hidrotérmico variam de 15,08 a 21,74 MJ/kg. Este valor energético pode ser comparado a do material natural lignito.

### 2.6.2 *Armazenamento de energia*

O desenvolvimento racional de materiais via HTC é de fundamental importância para a aplicação em armazenamento de energia, adsorvente de gases, supercapacitores, baterias de íons de lítio e células de combustíveis. Tipicamente, carvão ativado ou de grafite obtido a partir de fontes fósseis é usado para tais propósitos. Adicionalmente, há um interesse crescente no fato de que a biomassa tratada hidrotermicamente possui um potencial na geração descentralizada de energia e com um saldo zero na emissão global de  $CO_2$ ,  $NO_x$  e  $SO_x$ . Nessa perspectiva, esta inserida a capacidade de produzir carvão hidrotérmico com morfologia controlada e área de superfície elevada, possibilitando aplicações como capacitores de baixo custo (NUNES *et al.*, 2015; LUQUE; BALU, 2013; MESTRE *et al.*, 2015; WOHLGEMUTH *et al.*, 2012b; TITIRICI *et al.*, 2012; LIBRA *et al.*, 2011; REZA *et al.*, 2014a; FANG *et al.*, 2018).

### 2.6.3 *Restauração de solos*

O teor de matéria orgânica no solo é variável em qualidade e quantidade, tanto em profundidade (ao longo do perfil do solo), quanto horizontalmente. Esta distribuição do carbono no solo depende de vários fatores, tais como o tipo do solo, o relevo, a cobertura ou uso do solo, as condições climáticas, a vegetação natural predominante na área, as práticas de uso e manejo, entre outros. Uma vez que a matéria orgânica é fonte de nutrientes e energia para os microrganismos, esta regula as funções do solo. Entre estas funções há destaque para a retenção de água, estruturação do solo e sua estabilidade, porosidade, retenção e disponibilidade de micro e macronutrientes. Assim, uma variação na quantidade e qualidade da matéria orgânica pode causar um grande efeito sobre as propriedades e processos que ocorrem no solo. Portanto, o manejo da matéria orgânica visando à conservação e melhoria de sua qualidade é fundamental para a manutenção da sustentabilidade dos agroecossistemas (ABBRUZZINI, 2011; TRUMBORE; CAMARGO, 2009; ROMÃO, 2012; AL-KAISI *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2007).

Um exemplo das funcionalidades supramencionadas pode ser observadas nas chamadas "Terra Preta de Índio", solos constituídos por carvão de estrutura policíclica aromática com elevado grau de condensação. De acordo com Teixeira *et al.* (2009) várias hipóteses foram propostas a respeito dos processos de formação das TPI. Uma delas dissemina que estes solos teriam sido formadas pelo homem pré-histórico, embora ainda não há opinião consolidada se a ação humana na formação desses solos era intencional. Os locais denominados de sítios arqueológicos

foram locais de moradia no passado pré-histórico que serviram de verdadeiros depósitos de resíduos de origem vegetal (folhas e talos de palmeiras diversas, cascas de mandioca e sementes) e de origem animal (ossos, sangue, gordura, fezes, carapaças de quelônios e conchas), além de uma grande quantidade de cinzas e resíduos de fogueiras (carvão vegetal). Esse grande aporte de material orgânico, provavelmente, tenha contribuído para a formação de solos altamente férteis, com teor elevado de matéria orgânica estável de origem pirogênica e com elevados teores de fósforo, cálcio, magnésio, zinco, manganês e carbono disponíveis (STEINBEISS *et al.*, 2009; RILLIG *et al.*, 2010; LEHMANN *et al.*, 2011; GEORGE *et al.*, 2012; IPPOLITO *et al.*, 2012; WEBER *et al.*, 2013; ABEL *et al.*, 2013; AMELOOT *et al.*, 2013; SALEM, 2013; BAMMINGER *et al.*, 2014; KLOSS *et al.*, 2014; EYKELBOSH *et al.*, 2014; QAYYUM *et al.*, 2014; LIBRA *et al.*, 2011; NAISSE *et al.*, 2014). Aparentemente, as Terras Pretas formam micro-ecossistemas próprios que não se esgotam rapidamente, mesmo nas condições tropicais em que estão expostos ou sob uso agrícola. Estes solos atuaram como inspiração inicial para o uso de material carbonizado, como o carvão pirolítico (material obtido via pirólise de biomassa) ou o carvão hidrotérmico, como aditivo para solos, com o objetivo de melhorar as propriedades físico-químicas do solo e os parâmetros ambientais, ou seja, uma forma de mimetizar a formação de Terra Preta de Índio.

A aplicação do carvão hidrotérmico no solo pode levar a diferentes efeitos benéficos sobre os parâmetros físicos e químicos: *i*) melhora a capacidade de retenção/entrega dos nutrientes no solo. Embora o carvão hidrotérmico não forneça muitos nutrientes, reduz significativamente a lixiviação de nutrientes; *ii*) melhora a capacidade de retenção/distribuição de água no solo e; *iii*) melhora a capacidade de troca catiônica dos solos (RILLIG *et al.*, 2010; SALEM, 2013; FANG *et al.*, 2018).

Poucos estudos voltados ao impacto dos carvões hidrotérmicos em diferentes solos para melhorar a fertilidade foram realizados até o momento. Contudo, estes trabalhos apontaram que a aplicação direta de carvão hidrotérmico no solo inibe a germinação da semente e o crescimento da planta (ROHRDANZ *et al.*, 2016; BAMMINGER *et al.*, 2014; BARGMANN *et al.*, 2013). Por outro lado, outros estudos demonstraram que esses efeitos podem ser reduzidos, por exemplo, após atividade microbiana sobre os carvões hidrotérmicos.

A implementação carvão hidrotérmico no solo pode também atenuar a concentração de  $CO_2$  na atmosfera, pois funciona como um semidouro de carbono sustentável para o sequestro de  $CO_2$ . Assim, a adição de carvão hidrotérmico para os ecossistemas terrestres tem sido

utilizado para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, além de reduzir as emissões de  $NO_x$  e  $SO_x$ . A fertilidade do solo pode ser melhorada pela adição de carvão hidrotérmico, visto que o carvão hidrotérmico possui grupos funcionais ( $-OH$  e  $-COOH$ ) que podem contribuir para o aumento da capacidade de troca catiônica dos solos (RILLIG *et al.*, 2010; SALEM, 2013; MAO *et al.*, 2012).

#### 2.6.4 Catalisadores e/ou suporte para catalisadores

A produção de materiais com vasta área superficial, controle de porosidade e morfologia e contendo grupos funcionais na superfície e/ou nos poros são atraentes e contém uma gama de aplicações. Adicionalmente, à geração de materiais a partir de fontes renováveis com estas propriedades possui a vantagem de substituir os catalisadores correntes, geralmente derivados de fontes não renováveis e com elevado custo de produção. Entretanto é necessário avaliar a atividade/reactividade destes novos catalisadores. Neste contexto, os carvões hidrotérmicos podem atuar como catalisadores heterogêneos e/ou suporte de catalisadores (SHAH, 2013; DESHMANE *et al.*, 2013; CHEN; FANG, 2011; LIBRA *et al.*, 2011; TITIRICI *et al.*, 2012).

A superfície do carvão hidrotérmico apresenta diversos grupos funcionais, tais como anéis furânicos, fenóis, alcoóis, ácidos carboxílicos, cetonas, carbonilas, etc. Estas superfícies são ativas para a adição de partículas de óxidos metálicos e metais ou para a modificação por reação química, por exemplo, a reação de sulfonação (SELS; VOORDE, 2017). As aplicações catalíticas do carvão hidrotérmico podem ser classificadas como: *i*) catálise livre de metais baseada em funcionalidades da superfície; *ii*) suportes para partículas de metal e óxido metálico; *iii*) compósitos contendo nanopartículas encapsuladas durante a carbonização hidrotérmica; *iv*) *template* na síntese de catalisador.

Chen *et al.* (2017) prepararam carvão hidrotérmico funcionalizados com grupos  $-SO_3H$  a partir do processo HTC de *kenaf* (*Hibiscus cannabinus*) em meio reacional de  $H_2SO_4$ . Mostraram que a morfologia das partículas é fortemente influenciada pela concentração de ácido sulfúrico. Além disso, indicaram que a presença de grupos funcionais ( $-COOH$ ,  $-COOR$ ,  $-OH$  e  $-SO_3H$ ) no carvão hidrotérmico possibilitaria sua aplicação na hidrólise catalítica da celulose.

Gai *et al.* (2017) preparam nanocalisadores pelo método HTC usando processos de síntese *in situ* e *ex situ*. No primeiro, utilizaram sais de ferro dissolvidos em diferentes concentrações juntamente com a matriz lignocelulósica (isto é, madeira de pinho) e as misturas foram aquecidas a 200 °C por 1 h. No segundo, realizaram a impregnação dos sais de ferro sobre

os carvões hidrotérmicos derivados de HTC da serragem. Os autores avaliaram os nanomateriais preparados nestas duas abordagens comparativamente e mostraram que o método *in situ* gera um material com partículas de Fe mais uniformes em comparação com a impregnação. Além disso, revelaram que os nanocatalisadores preparados pela síntese em única etapa exibiram maior atividade catalítica na decomposição térmica do fenol a temperaturas médias e maior resistência à deposição de coque.

### 2.6.5 Adsorventes

A eficácia de um determinado adsorvente depende amplamente da porosidade, da área superficial e dos grupos funcionais na superfície. Logo, há um vasto interesse em examinar a utilização de carvão hidrotérmico como adsorventes. Além disso, a busca pela preparação do carvão hidrotérmico com porosidade controlada, a área superficial elevada e a seleção de grupos funcionais na superfície, possibilitaram uso racional deste material como adsorvente seletivo para substâncias presentes no ar ou na água. As perspectivas/relevância de aplicações ambientais são promissoras (ZHU *et al.*, 2014; DAI *et al.*, 2014; WEINER *et al.*, 2013; FLORA *et al.*, 2013; LIBRA *et al.*, 2011; TITIRICI, 2013; TITIRICI *et al.*, 2012).

Nos últimos anos, a aplicação do carvão hidrotérmico para adsorção de metais pesados sofreu um aumento exponencial (LEI *et al.*, 2018; PETROVIC *et al.*, 2016; SHI *et al.*, 2018). Nesse contexto, Shi *et al.* (2018) sintetizaram carvão hidrotérmico a partir do processo de HTC de sabugo de milho e, subsequentemente, o carvão foi modificado com polietileno imina (PEI). Tal material foi aplicado na adsorção de  $Cr(IV)$  e  $Ni(II)$  e a capacidade de adsorção foi de 33,66 mg/g ( $Cr(IV)$ ) e 29,06 mg/g ( $Ni(II)$ ) respectivamente, sendo maior em 365 % ou 44 %, quando comparado ao carvão hidrotérmico sem modificações. Petrovic *et al.* (2016) realizaram a carbonização hidrotérmica do bagaço de uva e ativaram o carvão hidrotérmico com KOH, visando aumentar sua área superficial. Subsequentemente, aplicaram o material como adsorvente para  $Pb^{2+}$ . A ativação de superfície resultou em um aumento na adsorção de 27,9 mg/g para 137 mg/g.

## 2.7 Impactos sócio-econômicos regionais

A implementação de políticas públicas na geração de materiais a partir de fontes renováveis podem promover o desenvolvimento agrícola local e/ou regional, além de gerar

oportunidades de empreendedorismo através da criação de novos sistemas de distribuição e produção (Jannuzzi, Gilberto de Martino and Sant'Ana, 2012; CHILD, 2014).

Entre as vantagens da utilização dos materiais obtidos a partir de fontes renováveis, podem-se mencionar: *i*) poucas ou nenhuma concorrência para estes materiais; *ii*) a utilização de resíduos da biomassa, reduzindo a quantidade de material destinados aos aterros; *iii*) redução da liberação de gás carbônico na atmosfera; *iv*) possuem uma vasta aplicabilidade (dependendo das propriedades físico-químicas, possibilitam, por exemplo, integrar a matriz energética local, contribuir para a restauração/manutenção de solos, etc) (LIBRA *et al.*, 2011; CHILD, 2014; DAHMEN, 2013).

No entanto, atualmente existem poucas plantas comerciais de HTC em escala industrial que estejam em operação. Dessa forma, a viabilidade econômica ainda é incerta. Contudo, os resultados da literatura baseados em experimentos laboratoriais e, posteriormente, ampliados com o software de modelagem indicaram viabilidade econômica da HTC na produção de combustíveis sólidos, se for utilizado reciclagem adequada de água e a recuperação de calor (REZA *et al.*, 2014a).

### 3 OBJETIVOS

Este capítulo é dedicado a apresentação dos objetivos da Tese.

#### 3.1 Objetivo Geral

- ✱ Desenvolver processos e produtos inovadores visando à agregação de valor à biomassa, resíduos da agroindústria e/ou biomoléculas extraídas da biomassa através do seu uso como fontes precursoras na preparação de nanomateriais funcionais à base de carbono (carvão hidrotérmico e nanocompósitos) utilizando a técnica de carbonização hidrotérmica.

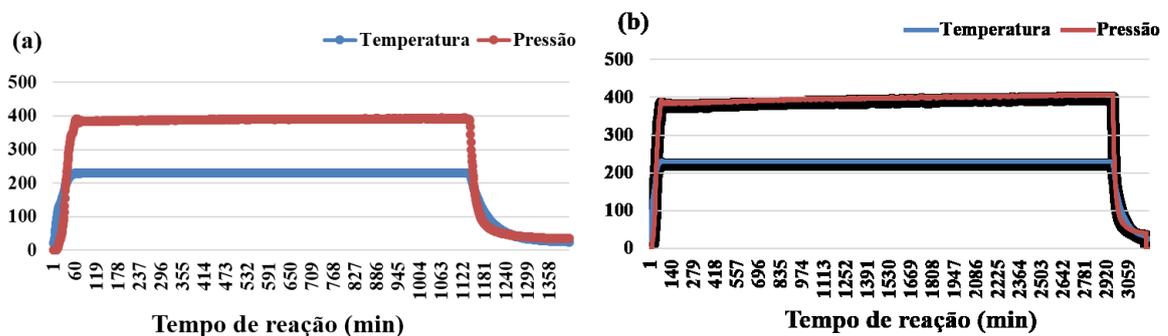
#### 3.2 Objetivos específicos

1. Preparar nanoestruturas de carbono a partir de fontes renováveis, celulose e nanocelulose, utilizando a metodologia de carbonização hidrotérmica;
2. Avaliar a influência dos parâmetros de preparação da carbonização hidrotérmica da celulose e nanocelulose;
3. Caracterizar as propriedades químicas, estruturais, morfológicas, térmicas e texturais dos carvões hidrotérmicos produzidos.
4. Preparar compósitos de óxidos de ferro/carbono através da metodologia de carbonização hidrotérmica;
5. Avaliar os parâmetros temperatura de reação, tempo de residência, pH inicial, concentração de ferro, e natureza química do sal de ferro na preparação dos compósitos;
6. Caracterizar os compósitos quanto à composição, estrutura, morfologia e textura;
7. Estudar propriedades magnéticas a partir de magnetometria de amostra vibrante (VSM);
8. Avaliar os nanocompósitos como adsorventes magnéticos;

## 4 METODOLOGIA

Todas as amostras foram preparadas usando um reator da *Parr Instrument Company* (série *4560 Mini Reactors*), com capacidade de 100 mL, acoplado a um controlador modelo 4848 também da *Parr Instrument Company*. O reator Parr encontra-se interfaceado com um computador, informando a cada minuto os valores de pressão, temperatura (interna e externa) e velocidade de agitação. Os dados obtidos podem ser graficados como mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Gráficos da variação de pressão e temperatura com o tempo durante o processo de carbonização hidrotérmica. Os dados apresentados são referentes às amostras (a) HM13 e (b) HM16.



Fonte – Elaborado pelo autor

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:  $\alpha$ -celulose, com peso molar médio (Aldrich); hidróxido de potássio, com pureza de 90 %, nitrato de ferro (III) nonahidratado, pureza 98 %; sulfato de amônia e ferro, pureza 99 % e; sulfato férrico, pureza 99 %. Todos os reagentes foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich. O precursor nanocelulose foi doado pelo Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos da Universidade Estadual de Maringá (UEM), coordenado pelo Prof. Dr. Adley Forti Rubira.

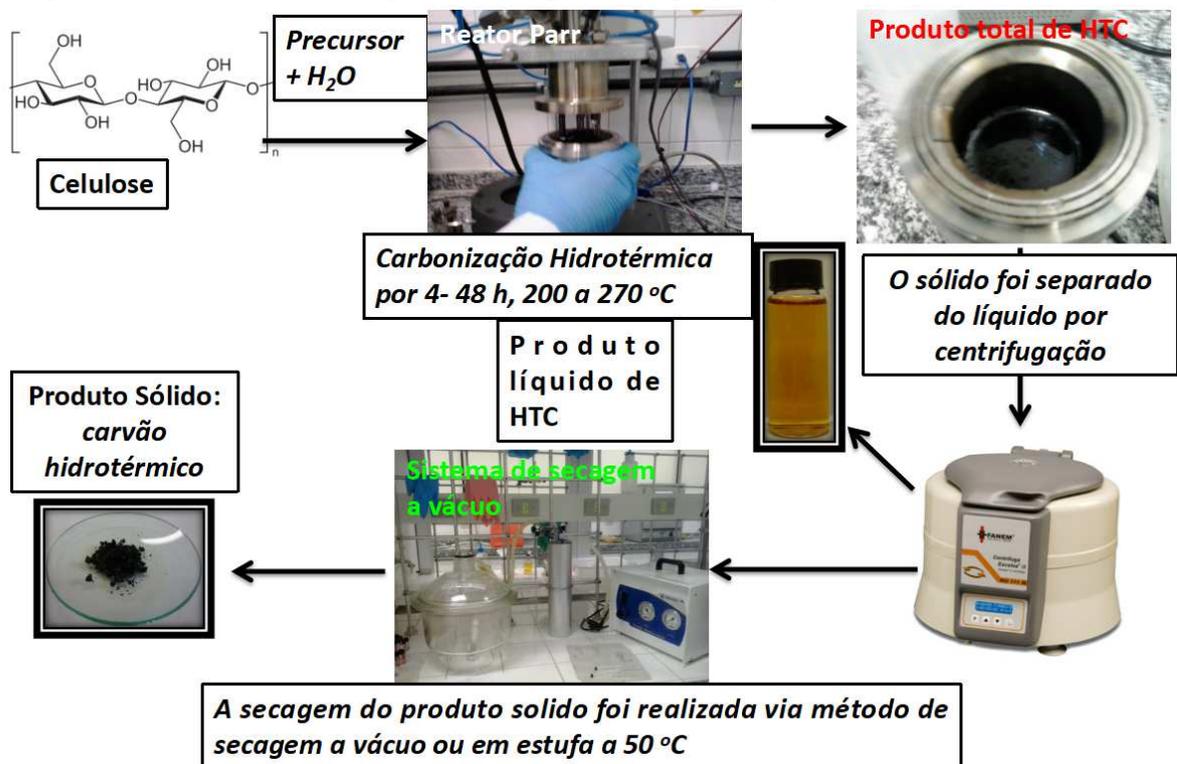
### 4.1 Obtenção do carvão hidrotérmico

Todas as reações foram conduzidas executando um procedimento típico de carbonização hidrotérmica. Os parâmetros reacionais considerados foram: temperatura de reação, tempo de residência, pH do meio reacional, massa dos precursores e velocidade de agitação.

#### 4.1.1 Carvão hidrotérmico obtido a partir do processo HTC da celulose

O procedimento da HTC da celulose pode ser resumido pelo esquema mostrado na figura 18. Nestas preparações, 0,1 a 8 g de celulose foram adicionados em 60 mL de água destilada e colocada em agitação até a formação de uma suspensão uniforme de cor branca. Em seguida, também mediu-se o pH usando um pHmetro (Quimis, modelo Q400MT). Depois, a suspensão foi transferida para o reator Parr, aquecido em temperaturas entre 200 e 270 °C, em tempos de residência variando de 4 a 48 h, sob agitação constante de 160 ou 400 rpm, ou sem agitação. O aquecimento em reator fechado possibilitou que os processos reacionais ocorressem em pressões autogeradas que variam de aproximadamente 14 atm a 54 atm. Os produtos reacionais foram isolados por centrifugação e lavados com aproximadamente 100 mL de água destilada, resultando em um pH do sobrenadante da última lavagem próximo a 7. Posteriormente, o sólido foi seco a 50 °C em estufa. As secagens ocorreram até massa constante, com tempo aproximado de 72 h. O primeiro líquido separado, chamado água mãe (água de processo), teve o pH medido. A nomenclatura das amostras e o resumo das condições experimentais usadas estão listadas na Tabela 4.

Figura 18 – Procedimento experimental aplicado a preparação dos carvões hidrotérmicos.



Fonte – Elaborado pelo autor

Tabela 4 – Parâmetros reacionais para a carbonização hidrotérmica da celulose e os respectivos nomes das amostras geradas

Nomenclatura	T <sup>a</sup> (°C)	P <sup>b</sup> (atm)	MB <sub>i</sub> <sup>c</sup> (g)	pH <sub>i</sub> / <sup>d</sup> pH <sub>f</sub> <sup>e</sup>	t (h)	Ag. <sup>h</sup> (rpm)	MR <sup>g</sup> (g)	R <sup>f</sup> (%)
HC01	200± 2	14,1± 0,3	0,1005	6,68/3,93	4	160± 1	0,0603	60
HC02	210± 2	17,6± 0,3	0,1006	6,28/3,72	4	160± 1	0,0454	45,13
HC03	220± 2	21,6± 0,3	0,1008	6,38/3,53	4	160± 1	0,0198	19,64
HC04	230± 2	26,3± 0,3	0,1006	6,62/3,28	4	160± 1	0,003	2,98
HC05	240± 2	31,9± 0,3	0,0996	6,50/3,43	4	160± 1	0,0041	4,12
HC06	250± 2	38,4± 0,3	0,1011	6,56/3,34	4	160± 1	0,0042	4,15
HC07	270± 2	53,1± 0,3	0,1053	6,52/3,58	4	160± 1	0,0043	4,08
HC08	230± 2	26,3± 0,3	0,5009	6,34/3,27	4	160± 1	0,0366	7,31
HC09	230± 2	26,5± 0,3	1,0011	7,1/2,9	4	160± 1	0,174	17,38
HC10	230± 2	26,5± 0,3	2,00038	6,73/2,42	4	160± 1	0,9107	45,53
HC11	230± 2	26,8± 0,3	4,00068	6,40/2,84	4	160± 1	1,0929	27,28
HC12	230± 2	27,0± 0,3	8,00065	6,27/2,83	4	160± 1	3,6431	45,54
HC13	230± 2	26,1± 0,3	1,0003	6,95/3,04	2	0	0,166	16,55
HC14	230± 2	26,4± 0,3	1,0365	6,78/3,08	4	0	0,1852	17,87
HC15	230± 2	26,1± 0,3	1,0501	6,72/3,14	4	400± 1	0,2209	21,04
HC16	220± 2	21,8± 0,3	1,0643	6,32/2,74	8	160± 1	0,1989	18,69
HC17	220± 2	21,8± 0,3	1,0009	6,80/3,14	17	160± 1	0,167	16,68
HC18	200± 2	14,3± 0,3	0,9973	6,85/3,41	4	160± 1	0,54	54,15

<sup>a</sup> Temperatura de reação

<sup>b</sup> Pressão autogerada

<sup>c</sup> Massa inicial do precursor

<sup>d</sup> pH inicial da reação

<sup>e</sup> pH da água de processo

<sup>f</sup> Rendimento em sólido =  $\frac{MR}{MB_i} \times 100$

<sup>g</sup> Massa de sólido recuperada

<sup>h</sup> Agitação constante

Fonte – Elaborado pelo autor.

#### 4.1.2 Carvão hidrotérmico obtido a partir do processo HTC da nanocelulose

A nanocelulose ou nanocristais de celulose podem ser obtidos a partir da celulose por métodos mecânicos, químicos ou biológicos. A nanocelulose estudada neste trabalho foi obtida pela hidrólise ácida da celulose, utilizando o ácido sulfúrico. A nanocelulose obtida por este método resulta em suspensão mais estável devido a repulsão eletrostática causada pela presença de grupos sulfotados na superfície das nanofibras (SPAGNOL, 2013).

O processo HTC da nanocelulose também pode ser resumido pela Figura 18. Inicialmente a massa do precursor entre 0,1 a 0,7 g, foi dispersa em 60 mL de água destilada. A dispersão foi agitada magneticamente até a formação de uma suspensão uniforme de cor branca. Em seguida, mediu-se o pH com um pHmetro (Quimis, modelo Q400MT). Posteriormente, a

suspensão foi transferida para o reator (*Parr Instrument Company*) e aquecido em temperaturas entre 200 e 270 °C, com tempos de residência de 4 h, sob agitação constante de 160 rpm. O aquecimento em reator fechado possibilitou que os processos reacionais ocorressem em pressões autogeradas, que variou de aproximadamente 14 a 45 atm. Os produtos sólidos foram isolados por centrifugação, lavados com aproximadamente 100 mL de água destilada, ficando com o pH do sobrenadante da última água de lavagem próximo de 7. O sólido foi seco a 50 °C em estufa ou em um procedimento de secagem a vácuo. Os dois procedimentos ocorreram por aproximadamente 72 h, até massa constante. O primeiro líquido separado, chamado água mãe (água de processo), também teve o pH medido. A nomenclatura das amostras e suas condições experimentais de obtenção estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros reacionais para a carbonização hidrotérmica da nanocelulose e as nomenclaturas das respectivas amostras geradas

Nomenclatura	T <sup>a</sup> (°C)	P <sup>b</sup> (atm)	MB <sub>i</sub> <sup>c</sup> (g)	pH <sub>i</sub> <sup>d</sup> /pH <sub>f</sub> <sup>e</sup>	% R <sup>f</sup>	t (h)	MR <sup>g</sup> (g)	Ag. <sup>h</sup> (rpm)
HN1	210± 2	17,7± 0,3	0,5178	3,71/3,96	62,77	4	0,325	160± 1
HN2	230± 2	27,1± 0,3	0,7057	3,36/3,26	13,50	4	0,0953	160± 1
HN3	250± 2	38,1± 0,3	0,7006	3,45/3,06	13,77	4	0,0965	160± 1
HN4	230± 2	26,9± 0,3	0,6988	11,88/3,83	16,99	4	0,0953	160± 1
HN5	200± 2	14,1± 0,3	0,1011	4,60/3,91	59,45	4	0,0601	160± 1
HN6	210± 2	17,6± 0,3	0,1015	4,61/3,72	42,46	4	0,0431	160± 1
HN7	220± 2	21,8± 0,3	0,0999	4,81/3,5	33,33	4	0,0333	160± 1
HN8	230± 2	26,7± 0,3	0,1006	4,65/3,35	1,17	4	0,00118	160± 1
HN9	240± 2	31,9± 0,3	0,1001	4,79/3,38	1,00	4	0,001	160± 1
HN10	250± 2	37,7± 0,3	0,1003	4,75/3,38	1,00	4	0,001	160± 1
HN11	260± 2	44,7± 0,3	0,1000	5,00/3,50	1,00	4	0,001	160± 1

<sup>a</sup> Temperatura de reação

<sup>b</sup> Pressão autogerada

<sup>c</sup> Massa inicial do precursor

<sup>d</sup> pH inicial da reação

<sup>e</sup> pH da água de processo

<sup>f</sup> Rendimento em sólido =  $\frac{MR}{MB_i} \times 100$

<sup>g</sup> Massa de sólido recuperada

<sup>h</sup> Agitação constante

Fonte – Elaborado pelo autor.

## 4.2 Preparação dos nanocompósitos magnéticos (carvão hidrotérmico/óxido de ferro)

A preparação do carbono magnético ocorreu de forma similar às preparações dos carvões hidrotérmicos da celulose ou nanocelulose, como apresentado na Figura 18. Para a

desidratação completa da celulose este precursor perderia aproximadamente 56 % de sua massa. Dessa forma, 1 g do precursor seria convertido em 444,5 mg de carvão (constituído em sua totalidade de carbono), desta forma a quantidade de íons de ferro foi calculada partindo desta suposição. Utilizou-se diferentes sais para avaliar a formação do óxido de ferro na estrutura do carvão hidrotérmico. Primeiramente, para cada 444,5 mg de carbono adicionou-se 414 mg de íons de ferro, encontrados nos diferentes sais: nitrato de ferro (III), sulfato de ferro (III), sulfato de amônia e ferro (II). Após a escolha do sal de ferro a ser utilizado, foi avaliada a quantidade inserida de íons de ferro na matrix carbonácea, levando em consideração a razão entre a quantidade de íons de ferro e átomos de carbono (1/5, 2/13, 1/10, 2/25, 1/20 e 1/25). Em termos da razão de massa de íons de ferro por massa de carbono seria equivalente a 0,93, 0,62, 0,47, 0,31, 0,23 e 0,15, respectivamente.

Após a pesagem da biomassa e dos sais, estes precursores foram misturados em 60 mL de água destilada. A suspensão foi obtida por agitação magnética até ficar uniforme, apresentando cor variada, dependente do tipo de sal escolhido. Em seguida, mediu-se o pH da suspensão utilizando o pHmetro (Quimis, modelo Q400MT). Tal suspensão foi transferida para o reator Parr (modelo 4560 com capacidade máxima de 100 mL) e aquecido a 210 ou 230 °C, com tempos de residência que variam de 0 a 48 h e pressão autogerada variando de aproximadamente 10 a 60 atm.

Após o término das reações, esperou a diminuição da temperatura e da pressão de forma espontânea. Os produtos reacionais (água mãe e carvão hidrotérmico) foram isolados por centrifugação, subsequentemente o pH da água mãe foi medido. Os produtos sólidos foram lavados com aproximadamente 100 mL de água destilada. O pH do sobrenadante da última lavagem foi próximo de 7. Posteriormente, o sólido foi seco a 50 °C em estufa até massa constante, em aproximadamente 72 h. Todas as amostras foram preparadas sob agitação constante de 160 rpm. O resumo das condições experimentais de obtenção dos carvões magnéticos e sua respectiva nomenclatura estão dispostas na Tabela 6.

#### **4.2.1 Tratamento térmico do nanocompósito magnético HM09**

Com o objetivo de obter nanoestruturas com maior organização estrutural a curta e média distâncias e melhor resposta magnética, a amostra (HM09) (preparada a 230 °C por 4h e 3,0 g de nitrato de ferro (III)) foi tratada termicamente. O tratamento térmico foi realizado a 600 °C durante 1 h, sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A massa utilizada

Tabela 6 – Parâmetros reacionais para a preparação dos carvões magnéticos e os respectivos nomes das amostras.

Nomenclatura	MB <sub>i</sub> (g)		MR <sup>c</sup> (g)	R <sup>d</sup> (%)	T (°C)	t <sup>i</sup> (h)	pH <sub>i</sub> <sup>f</sup>	pH <sub>f</sub> <sup>g</sup>	P <sup>h</sup> (atm)
	Cel. <sup>a</sup> (g)	NFe <sup>b</sup> (g)							
HMC	0,9999	0,0	0,1454	14,54	230	24	6,65	3,37	26,7± 0,3
HM01	1,0000	2,9965	0,3999	10,00	210	4	1,3	4,9	26,7± 0,3
HM02	1,0005	2,9999	0,5774	14,42	210	17	1,3	5,3	28,2± 0,3
HM03	1,0040	2,9999	0,5600	13,99	210	48	1,3	6,4	28,6± 0,3
HM04	10007	1,5000	0,5495	21,97	210	4	1,6	3,8	20,6± 0,3
HM05	1,0005	1,5000	0,3375	13,50	210	17	1,7	4,4	22,3± 0,3
HM06	0,9998	0,7404	0,4121	23,68	210	4	1,3	3,7	18,1± 0,3
HM07	0,9999	0,7493	0,2147	12,27	210	17	1,9	3,6	18,8± 0,3
HM08	1,0005	0,7403	0,1379	7,92	210	48	2,0	4,2	19,5± 0,3
HM09	0,9999	2,9987	0,5694	14,24	230	4	1,3	5,1	22,0± 0,3
HM10	1,0000	3,0008	0,61113	15,28	230	17	1,5	6,1	37,0± 0,3
HM11	1,0004	3,0006	0,606	15,15	230	48	1,4	6,2	33,7± 0,3
HM12	1,0001	1,4999			230	4	1,75	4,35	27,0± 0,3
HM13	1,0003	1,5003	0,2779	11,11	230	17	1,69	4,4	27,5± 0,3
HM14	1,0001	0,7404			230	4	2,00	3,70	26,7± 0,3
HM15	0,9998	0,7403	0,1245	7,15	230	17	1,95	3,8	26,7± 0,3
HM16	1,0008	0,7398	0,1108	6,37	230	48	2,0	4,0	27,3± 0,3
HM17	1,0004	0,6003	0,0986	6,16	230	24	2,3	3,86	26,6± 0,3
HM18	0,9999	1,1999	0,2325	10,57	230	24	1,58	4,52	27,9± 0,3
HM19	1,0003	2,4003	0,5056	21,06	230	24	1,53	6,05	32,7± 0,3
HM20	1,0002	2,4	0,6672	27,80	230	0	1,52	3,5	29,5± 0,3
HM21	0,9995	2,4005	0,5402	22,51	230	1	1,48	3,84	31,6± 0,3
HM22	1,0002	2,4007	0,4892	20,38	230	2	1,5	4,16	32,7± 0,3
HM23	1,0005	2,4001	0,4849	20,20	230	3	1,55	4,14	32,3± 0,3
HM24	1,0001	2,3998	0,4538	18,91	230	4	1,77	4,3	32,0± 0,3

<sup>a</sup> Massa inicial de celulose

<sup>b</sup> Massa de nitrato de ferro (III) nonahidratado ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )

<sup>c</sup> Massa de sólido recuperada

<sup>d</sup> Rendimento em sólido =  $\frac{MR}{MB_i} \times 100$

<sup>e</sup> Temperatura de reação

<sup>f</sup> pH inicial da reação

<sup>g</sup> pH da água de processo

<sup>h</sup> Pressão autogerada

<sup>i</sup> Tempo de reação

Fonte: Elaborado pelo autor

foi de aproximadamente 500 mg. O tratamento térmico foi realizado em um forno tipo tubular da EDG equipamentos, série FT-HT. A nomenclatura adotada para a amostra foi HM-600.

### 4.3 Caracterizações físico-químicas

Os produtos das preparações foram caracterizados quanto às suas propriedades estruturais, composicionais, texturais, magnéticas, térmicas e morfológicas por: difração de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia na região infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar CHNS, magnetometria de amostra vibrante (VSM), adsorção-desorção de  $N_2$  e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

#### 4.3.1 Difração de Raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Bruker modelo Advange 8 usando radiações  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm). As medidas foram realizadas sob corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. A varredura foi realizada entre os ângulos de  $5^\circ$  a  $65^\circ$  ( $2\theta$ ) com passo de  $0,02^\circ/s$ .

A identificação das fases de óxido de ferro e o refinamento das estruturas pelo método Rietveld foram realizadas utilizando o programa MAUD-*Material Analysis Using Diffraction*<sup>1</sup>. O MAUD possui código aberto. Outro *software* utilizado foi o EXPO2014-*Crystal structures solution by powder diffraction data*<sup>2</sup>, desenvolvido por Altomare et al., que também possui código aberto. Para a visualização em 3D das estruturas a partir dos arquivos cif, utilizou-se o programa de código aberto VESTA-*Visualization for Electronic and Structural Analysis*<sup>3</sup>.

#### 4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) 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 a  $850^\circ C$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ , sob fluxo de nitrogênio (20 mL/min) ou ar sintético (20 mL/min). Para interpretação das curvas TGA também utilizou-se suas derivadas. A derivada da análise termogravimétrica (DTG) é a derivada da variação de massa em relação a

<sup>1</sup> <http://maud.radiographema.eu/>

<sup>2</sup> <http://www.ba.ic.cnr.it/softwareic/expo/>

<sup>3</sup> <http://jp-minerals.org/vesta/en/>

temperatura. A derivada da curva TGA é capaz de auxiliar melhor na visualização e definição dos eventos térmicos. 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 evento térmico.

#### **4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros FTIR foram obtidos em um equipamento da Bruker, modelo Vertex 70v, acoplado a uma bomba de vácuo. A faixa espectral foi de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros das amostras em pó foram medidas com o auxílio de um acessório de Refletância Total Atenuada (ATR). O sinal ATR foi convertido em absorbância. Os espectros foram obtidos com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 128 scans.

#### **4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As imagens SEM foram obtidas em um equipamento da FEI, modelo FEG Quanta 450. Na análise morfológica utilizou-se um detector de elétrons secundário (SE). As amostras em pó foram depositadas sobre fita de carbono e metalizadas com 10 a 20 nm de camada de ouro. As imagens foram obtidas sob variação de tensão de aceleração entre 10 e 20 kV.

#### **4.3.5 Análise Elementar CHNS**

A composição elementar em *C*, *H*, *N* e *S* foi determinada utilizando um analisador elementar EA1108 (Fisons, EUA). O teor de oxigênio dos carvões hidrotérmicos foi calculado como a diferença entre as cinzas e as composições elementares, utilizando a equação 4.1.

$$(\%) O = 100 - (\%) C - (\%) N - (\%) H - (\%) S - (\%) \text{ cinzas} \quad (4.1)$$

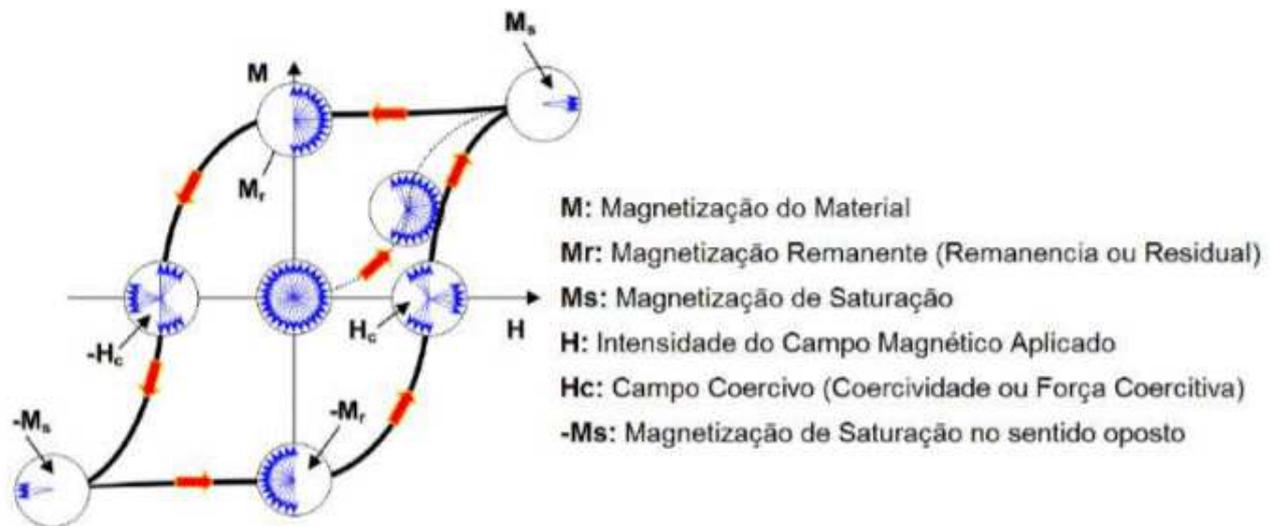
#### **4.3.6 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)**

As medidas de VSM foram realizadas em um magnetômetro composto por vários dispositivos com diferentes funções que contribui para a segurança do sistema e assegura a realização de medidas de natureza diferenciada. Os componentes mais importantes são: gerador de funções (marca Perron, modelo MT 4070); amplificador *Lock-in* (marca Signal Recovery, modelo 7265); gaussímetro (marca LakeShore); controlador de temperatura (marca LakeShore);

fonte de tensão DC (marca Agilent technologies, modelo N8736A); compressor; criostato (marca Cryogenics); bomba de vácuo turbo molecular (marca Pfeiffer vacuum); eletroímã (marca LakeShore); auto falante de 14” (marca Sellenium); haste de fibra de carbono e um computador. As medidas de magnetização foram realizadas em função do campo magnético aplicado com valor máximo de 1,2 T. Tais medidas são lidas e interpretadas graficamente pelo programa Labview 8.5 e mostradas no computador.

A medida de VSM possui como resultado uma curva de histerese completa (quando se leva o material até a saturação em ambos os sentidos do campo  $\vec{H}$ ). A curva de histerese é uma espécie de resumo das propriedades magnéticas de um material ferromagnético ordenado, o que melhor caracteriza o material. Os parâmetros relevantes numa medida VSM estão simplificados na figura 19.

Figura 19 – Curva VSM típica de um material ferromagnético policristalino de alta permeabilidade.



Fonte – Retirado de Amorim (2011)

#### 4.3.7 Isotermas de Adsorção-dessorção de $N_2$

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  foram medidas usando um analisador de área superficial da marca BELSORP Mini II (Japão). A área superficial específica foi obtida utilizando a equação BET (Brunauer-Emmett-Teller). A distribuição de diâmetros de poros e o volume de poros foi medida pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda). Para efeito de comparação foi utilizado o método de Boer (t-plot) e a curva de distribuição de microporos (MP plot).

#### 4.3.8 *Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica(EPR)*

A EPR, conhecida como ressonância de spin eletrônico (ESR), é um método adequado na análise das propriedades magnéticas e dinâmicas de magnetização. Tal técnica espectroscópica detecta espécies contendo elétrons desemparelhados, ou seja, é baseada na interação entre o momento magnético eletrônico e o campo magnético. Em geral, o sinal EPR depende da diferença de ocupação entre dois níveis eletrônicos Zeeman. Porém, em casos gerais também consideram-se outros termos como as interações: Zeeman-nuclear, elétron-núcleo, núcleo-núcleo, elétron-elétron e interações com spins desemparelhados. Um experimento EPR fornece respostas de uma amostra paramagnética pela emissão de fótons na região de microondas. Os parâmetros relevantes (intensidade, largura da linha, valor  $g$  e constante de divisão hiperfina) do espectro EPR fornecem informações diferentes sobre o espécime paramagnético. A espectroscopia EPR pode, portanto, oferecer detalhes espectroscópicos sobre estados desemparelhados de spin eletrônicos e, além disso, os dados obtidos a partir do espectro EPR depende da natureza e forma de um espécime. Esta técnica pode ser aplicada no estudo de espécies com radicais livres, em moléculas orgânicas com metais de transição e em complexos inorgânicos (CCALLATA, 2010; PARISH, 1991; SHUKLA, 2017; HAGEN, 2014; JESCHKE; DRESCHER, 2012; ANDRADE, 2012).

Os espectros EPR foram obtidos em um espectrômetro da Bruker (EMX-micro-Bay) funcionando a uma frequência de cerca de 9,8 GHz (banda X) e com uma frequência de modulação de campo magnético de 100 kHz. Antes das medidas de EPR as amostras foram adicionadas em tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro interno em temperatura de 300 K. Os valores do fator  $g$  foram obtidos pela determinação simultânea da magnitude do campo magnético e da frequência de microondas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos e a respectiva discussão serão apresentados para cada sistema preparado em seções distintas: carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização hidrotérmica da celulose (HC), o carvão hidrotérmico obtido pela HTC da nanocelulose (HN) e os compósitos magnéticos (HM).

### 5.1 Carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização da celulose

Existe uma necessidade da compreensão detalhada da formação e evolução dos produtos de carbonização. Tal entendimento permitirá a otimização da carbonização hidrotérmica, resultando em maior potencial de recuperação de energia, minimização do impacto ambiental e melhor aplicabilidade. O objetivo deste trabalho é compreender a evolução da formação dos produtos de carbonização e as implicações dos parâmetros reacionais (temperatura, agitação e massa inicial) na composição, estrutura e morfologia dos carvões hidrotérmicos.

O rendimento foi calculado usando-se a equação 5.1. Os resultados variaram de 7 a 54 % (vide Tabela 7), dependendo dos parâmetros reacionais. O rendimento dos carvões hidrotérmicos preparados variando a massa inicial (0,1, 0,5, 1, 2, 4 e 8 g) aumentam de aproximadamente 2,98, 7,3, 17,38, 45,52, 27,31 e 45,53 %, sugerindo que o rendimento é fortemente influenciado pela massa inicial de celulose, mantendo-se constante o volume de água destilada utilizada. Provavelmente, a menor massa recuperada foi devido a maiores perdas na parte experimental, principalmente, na centrifugação. No entanto, ao comparar as reações realizadas com 1 e 2 g de celulose, observou-se um aumento no rendimento, sugerindo que a parte experimental pode não influenciar na diminuição do rendimento dessas reações. Dessa forma geral, possivelmente, a baixa concentração de massa (0,5 g/60 mL) eleva o efeito da hidrólise formando compostos solúveis na fase líquida, por exemplo, ácidos orgânicos. Contudo, o aumento de concentração de celulose (1, 2, 4 e 8 g/60 mL) na carbonização hidrotérmica leva a um aumento do pH (2,42, 2,84, 2,83 e 3,04, respectivamente). Isto indica que o teor de ácido no meio diminui sugerindo maior conversão em produtos na fase sólida.

$$\%R = \frac{\text{massa de carvão hidrotérmico}}{\text{massa inicial da celulose}} \times 100 \quad (5.1)$$

Segundo Lu *et al.* (2013) a conversão do carbono presente no precursor para a fase

Tabela 7 – Recuperação de massa em porcentagem (% R), análise elementar CHN, razões atômicas  $O/C$  e  $H/C$ , fórmula mínima e valor energético de aquecimento (HHV) dos carvões hidrotérmicos obtido pelo processo HTC da celulose.

Amostra	% R	CHN (%)				Razão atômica		Fórmula Mínima	HHV (MJ/kg)
		N	C	H	O	O/C	H/C		
Celulose	—	0,92	42,28	6,02	50,88	0,90	1,70	$C_{3,52}H_{5,97}O_{3,18}N_{0,066}$	16,57
HC02	45,1	0,53	39,52	5,27	54,72	1,04	1,59	$C_{3,29}H_{5,23}O_{3,42}N_{0,038}$	14,34
HC08	7,30	0,87	63,66	4,09	31,36	0,37	0,77	$C_{5,3}H_{4,06}O_{1,96}N_{0,062}$	23,79
HC09	17,4	0,98	65,34	4,47	29,28	0,33	0,81	$C_{5,44}H_{4,43}O_{1,83}N_{0,07}$	25,03
HC10	45,5	0,67	66,90	4,15	28,16	0,32	0,74	$C_{5,57}H_{4,12}O_{1,76}N_{0,048}$	25,33
HC11	27,3	0,70	68,34	4,23	26,72	0,29	0,74	$C_{5,69}H_{4,2}O_{1,67}N_{0,05}$	26,07
HC12	45,5	0,73	67,74	4,61	26,72	0,30	0,81	$C_{5,64}H_{4,57}O_{1,67}N_{0,052}$	26,30
HC13	16,6	0,53	65,70	4,14	29,60	0,34	0,75	$C_{5,47}H_{4,11}O_{1,85}N_{0,038}$	24,75
HC14	17,9	0,91	66,78	4,09	28,16	0,32	0,73	$C_{5,56}H_{4,06}O_{1,76}N_{0,065}$	25,21
HC15	21,0	0,62	58,49	4,89	36,00	0,46	1,00	$C_{4,87}H_{4,85}O_{2,25}N_{0,044}$	22,45
HC16	18,7	0,92	66,18	4,35	28,48	0,32	0,78	$C_{5,51}H_{4,32}O_{1,78}N_{0,066}$	25,28
HC17	16,7	0,81	67,75	4,49	27,20	0,30	0,79	$C_{5,64}H_{4,45}O_{1,7}N_{0,058}$	26,11
HC18	54,6	0,50	42,28	6,13	51,04	0,91	1,73	$C_{3,52}H_{6,08}O_{3,19}N_{0,036}$	16,70

$$\% O = 100 - \% C - \% N - \% H - \% S - \% \text{ cinzas}$$

Fonte – Elaborado pelo o autor.

líquida gira em torno de 7 a 30 %, enquanto que uma fração menor (< 10 %) é convertida para a fase gasosa. Isto sugere que a baixa concentração de massa inicial do precursor eleva a quantidade de carbono na fase líquida e gasosa. Zhang *et al.* (2018b) propuseram um modelo cinético de conversão do carbono na fase sólida. Neste modelo o teor de carbono depende da concentração de massa utilizada, tal que o teor de carbono eleva-se ao aumentar o grau de carbonização. Contrariando esta proposta, os resultados da análise elementar CHN apresentados na Tabela 7 mostraram semelhança no teor de carbono (67 %) entre os carvões HC10, HC11 e HC12 preparados nas mesmas condições mas com massas inicial de precursor diferentes, de 2, 4 e 8 g, respectivamente. Porém, os carvões HC08 e HC09 preparados com 0,5 e 1 g, respectivamente, e com tempo de residência de 4 h a 230 °C, apresentaram teor de carbono de 63,66 e 65,34 %, corroborando com o modelo proposto por (ZHANG *et al.*, 2018b).

A Tabela 7 mostra as porcentagens dos elementos obtidos pela análise elementar CHN da celulose e dos carvões hidrotérmicos. Para todas as amostras observou-se baixo teor de nitrogênio (0,5 a 1 %), contrariando o esperado, pois o carvão hidrotérmico tem como origem a  $\alpha$  – celulose obtida da empresa Sigma-Aldrich, que por sua vez, informa que a celulose não apresenta nitrogênio em sua composição. Porém, a análise elementar CHN do precursor indica 0,92 % de  $N_2$ . Os resultados indicaram que o teor de carbono na HTC aumentaram com a

elevação de temperatura da reação, enquanto que os teores de oxigênio e hidrogênio diminuíram, devido às reações de desidrogenação, desoxigenação e desidratação (SALIMI *et al.*, 2017).

A análise elementar foi utilizada para quantificar os teores dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, sendo que o oxigênio que pode ser calculado pela fórmula  $\% O = 100 - \% C - \% N - \% H - \% S - \% cinzas$ . O teor de cinzas pode ser obtido em experimento típico de tratamento térmico na presença de oxigênio a 1000 °C por 1 h. Os resultados obtidos para os teores de cinzas dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir da HTC da celulose ficaram em torno do último algarismo significativo da balança, ou seja, foi praticamente nulo ( $10^{-1}$  mg). A análise elementar CHN da celulose revelou que sua estrutura é formada por aproximadamente 42 % de carbono. Para a conversão completa do carbono presente na celulose esperava-se obter um rendimento de 42 % em carvão hidrotérmico formado por 100 % de carbono. No entanto, os redimentos e a análise elementar mostraram que o carbono não foi totalmente convertido na fase sólida: uma parte foi convertida em compostos solúveis na fase líquida e outra parte foi convertida em compostos na fase gasosa. Vale ressaltar que a literatura indica que a temperatura de reação é inversamente proporcional ao rendimento, devido a intensificação das reações de descarboxilação, desidratação, desoxigenação e volatilização de matéria orgânica com a temperatura (LU *et al.*, 2013; KANG *et al.*, 2012). Os resultados apresentados na Tabela 7 mostraram que as amostras HC18, HC16 e HC09 preparadas com 1 g de celulose por 4 h nas temperaturas de 200, 220 e 230 °C, respectivamente, apresentaram rendimento de aproximadamente 54, 18 e 17 %, respectivamente, corroborando com a literatura. De modo análogo, as amostras preparadas pela HTC de 0,1 g de nanocelulose a 200 (HC01) e 270 °C (HC07) apresentaram uma redução do rendimento com a temperatura de 45 para 4 % (vide Tabela 5).

O HHV aumentou com a elevação de temperatura de reação, ficando próximo de 26,5 MJ/kg, sendo que o aumento no poder calórico foi de aproximadamente 60 % em comparação com o precursor. Estes valores mostram a possibilidade de uso do carvão hidrotérmico como combustível sólido, agregando valor à biomassa. Além disso, as amostras HC16 e HC17 preparadas a 220 °C por 8 e 17 h, respectivamente, apresentaram HHV de aproximadamente 26 MJ/kg, resultado semelhante dos carvões hidrotérmicos HC09, HC10, HC11, HC12 e HC14 preparados a 230 °C, indicando semelhança composicional e estrutural, conforme será discutido posteriormente. Vale ressaltar que os experimentos realizados em diferentes agitações (0, 160 e 400 rpm) revelaram diferenças composicionais e de HHV. O carvão hidrotérmico HC15 obtido

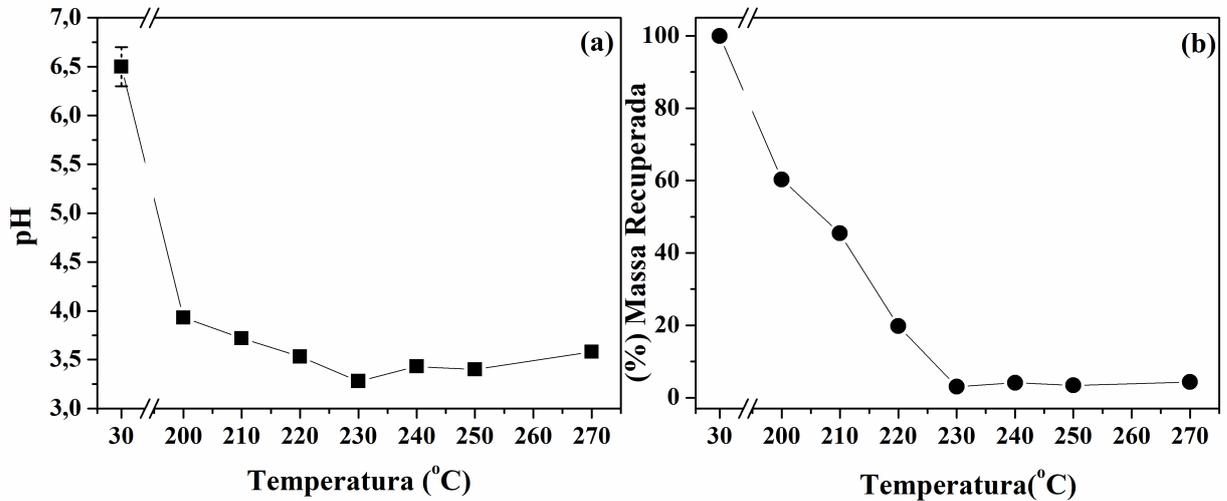
em alta rotação (400 rpm) apresentou menor teor de carbono (58,49 %), maior teor de hidrogênio (4,89 %), grande teor de oxigênio (36 %) e maior rendimento (21 %) em comparação ao carvão hidrotérmico HC09 obtido a 160 rpm, indicando que a rotação é parâmetro importante para as reações de desidratação, desoxigenação e descarboxilação.

A Tabela 7 também mostra a fórmula mínima dos compostos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose, sendo que o teor de carbono aumentou em relação ao teor de hidrogênio e oxigênio, indicando que reações de aromatização e polimerização ocorreram durante o HTC da celulose. Comparando os carvões hidrotérmicos a partir da fórmula mínima observa-se semelhança composicional entre os carbonos HC08, HC09, HC10, HC11, HC12, HC13, HC14, HC16, HC17 e HC18, indicando que o grau de carbonização pode ser avaliado pela fórmula mínima. Porém para considerações mais aprofundadas deve-se analisar o diagrama de Van Krevelen.

A Figura 20 mostra o comportamento do pH final e da massa recuperada do carvão hidrotérmico, preparado a partir de 0,1 g de celulose com o aumento da temperatura de reação. Para a reação realizada a 200 °C ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 40 % e o rendimento continuou a diminuir até a temperatura de reação de 230 °C (Figura 20b). Após tal temperatura, a massa recuperada permanece constante. Esta observação difere do resultado apresentado por Lucian e Fiori (2017) que realizaram a carbonização hidrotérmica usando a concentração (massa inicial de precursor por volume de água destilada) de 0,07 g/mL de resíduos de biomassa da indústria do vinho nas temperaturas de 180, 220 e 250 °C por 1, 3 e 8 h. Os autores indicaram que o rendimento decresceu de forma linear com a temperatura, enquanto que a fração líquida e gasosa cresceu de forma linear.

A Figura 20a também indica que o pH final diminuiu com a temperatura de reação (até 230 °C), sugerindo a formação de ácidos orgânicos (ácido fórmico, ácido levulínico, ácido acético, outros) durante o processo HTC (NAKASON *et al.*, 2017; YUE *et al.*, 2017; KAMBO *et al.*, 2017). O pH da água mãe diminuiu drasticamente em todas as reações. O menor valor de pH observado foi para a reação realizada a 230 °C. Este resultado indica que a temperatura de degradação completa da celulose foi a 230 °C, colaborando com os resultados de Paul *et al.* (2013). Para as reações em temperaturas superiores a 230 °C, observa-se um leve aumento de pH, indicando que o aumento da temperatura aumentou a conversão destes ácidos em carvão hidrotérmico por reação de polimerização e condensação (KANG *et al.*, 2012). No entanto, o produto da carbonização hidrotérmica da celulose preparada a 200 °C apresentou o pH da

Figura 20 – Curvas de comparação: (a) pH final e (b) massa recuperada em função da temperatura de reação para reação de HTC realizada com 0,1 g de celulose em 60 mL de água destilada.



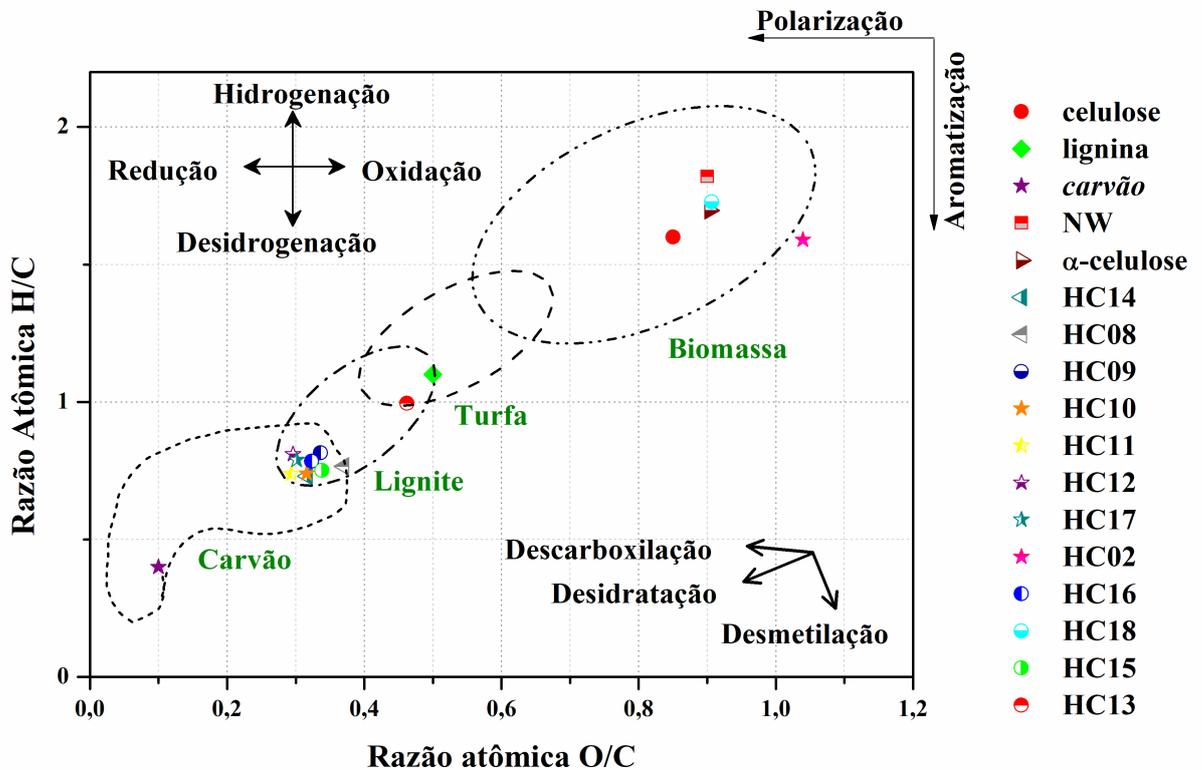
Fonte – Elaborado pelo autor.

fase líquida igual a 3,93, indicando a formação de ácidos orgânicos solúveis. Porém, nesta temperatura o carvão apresentou composição semelhante ao precursor (vide Tabela 7), sugerindo que a hidrólise ocorreu nessa temperatura, embora não tenha ocorrido a decomposição da celulose.

A determinação das razões atômicas de  $O/C$  e  $H/C$  foi realizada a partir do teor dos elementos obtidos pela análise elementar CHN. As variações nas razões atômicas  $H/C$  e  $O/C$  dos produtos de HTC da celulose podem ser visualizadas no diagrama de Van Krevelen, traçando relações  $H/C$  versus  $O/C$  (Figura 21). Para comparação neste diagrama também foi adicionado a relação  $H/C$  e  $O/C$  do carvão pirolítico (produto da pirólise de biomassa) e também matérias-primas utilizadas na carbonização hidrotérmica (lignina, nanocelulose e  $\alpha$ -celulose).

A razão atômica  $O/C$  é um critério importante para estimar o grau de desoxigenação que ocorreu durante o processo HTC da biomassa (TEKIN *et al.*, 2014). Por outro lado, a razão atômica  $H/C$  pode fornecer indícios sobre o conteúdo aromático dos carvão hidrotérmicos (TEKIN *et al.*, 2014). Se a razão atômica  $H/C$  for elevada ( $\geq 0,7$ ), então a quantidade de grupos aromáticos é baixa (ATTA-OBENG *et al.*, 2017; WIEDNER *et al.*, 2013b). Geralmente, as razões atômicas de  $H/C$  dos produtos da HTC são mais baixas do que no precursor, o que indica maior quantidade de anéis aromáticos em comparação com a matéria-prima. Razões atômicas  $H/C$  em torno de 0,3 frequentemente são associadas a estruturas aromáticas altamente condensadas e com baixa polaridade (ATTA-OBENG *et al.*, 2017; WIEDNER *et al.*, 2013b).

Figura 21 – Diagrama de Van Krevelen referente a a biomassas e aos produtos de carbonização hidrotérmica da celulose.



Fonte – Elaborado pelo autor.

Quando as razões atômicas de  $O/C$  e  $H/C$  dos carvões hidrotérmicos são apenas ligeiramente menores do que as razões presentes no precursor, significa que ocorreram apenas os estágios iniciais da carbonização hidrotérmica da celulose (ATTA-OBENG *et al.*, 2017). Adicionalmente, a redução na razão atômica  $O/C$  significa a perda de grupos funcionais oxigenados na superfície, aumentando a hidrofobicidade do carvão hidrotérmico, uma vez que os grupos funcionais oxigenados tendem a ser hidrofílicos (YAO; MA, 2018). Em temperaturas elevadas o grau de desidratação é intensificado e aumenta a extensão das reações de condensação, polimerização, desoxigenação, desmetilação e aromatização (FANG *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2017; YAO *et al.*, 2016; KIM *et al.*, 2016; WIEDNER *et al.*, 2013b).

Nessa perspectiva, as amostras preparadas em temperaturas menores do que  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  (amostras HC02 e HC18) apresentaram razões  $H/C$  e  $O/C$  aproximadamente iguais ao precursor. Estes resultados indicaram que até esta temperatura somente ocorre a reação de hidrólise, ou seja, apenas quebram as longas cadeias da celulose ou romperam a parte amorfa das microfibrilas da celulose e o grau de carbonização e as reações de carbonização avançaram pouco. Enquanto que,

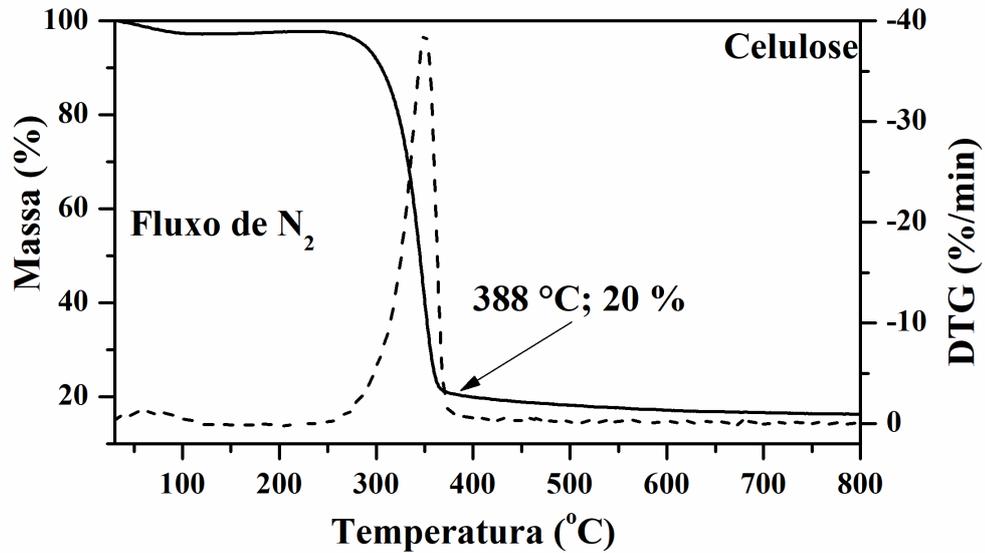
as amostras preparadas em temperatura igual ou superior a 220 °C apresentaram valores de  $H/C$  entre 0,3 e 0,7, indicando a formação de anéis aromáticos na cadeia do carvão hidrotérmico. Simultaneamente, a razão  $O/C$  diminuiu significativamente, levando a perda de grupos oxigenados na superfície do precursor. Nesse contexto, o processo de carbonização hidrotérmica da celulose é dominada por reações de desidratação e desoxigenação.

Os carvões hidrotérmicos HC08, HC09, HC10, HC11, HC12, HC13, HC14 e HC15 preparados a temperaturas superiores a 220 °C apresentaram mudança drástica das propriedades composicionais em relação à celulose. No entanto, o parâmetro reacional tempo de residência atuou de forma sutil na composição do carvão hidrotérmico. Vale ressaltar que as razões atômicas das amostras preparadas em temperatura igual ou superior a 220 °C se comportam como turfa ou lignito (Figura 21), indicando que a biomassa pode ser utilizada como forma de preparar combustíveis sólidos. Dessa forma, a carbonização hidrotérmica é um método que pode ser utilizado para a produção de turfa ou lignito, agregando valor à biomassa.

O comportamento térmico da celulose sob atmosfera inerte ( $N_2$ ) é mostrada pelas curvas TGA e DTG (vide Figura 22). De 30 a 120 °C observou-se uma pequena perda de massa atribuída à eliminação de água adsorvida. No intervalo de 250-400 °C ocorreu um forte evento de perda de massa referente à liberação de matéria volátil (YANG *et al.*, 2007). O resíduo sólido foi aproximadamente 15 %, porém a porcentagem em carbono presente na estrutura da celulose era de aproximadamente 42 %. Este valor de resíduo indica que ocorre uma diminuição do teor de resíduo carbonáceo, devido, provavelmente, a liberação dos gases do tipo  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , entre outros, durante o tratamento térmico da celulose em atmosfera de nitrogênio. Este resultado corrobora com Parshetti *et al.* (2014) que também investigaram a eliminação da matéria volátil da biomassa (óleo de palma) do carvão pirolítico e do carvão hidrotérmico por TGA-FTIR, e mostraram que os gases com maiores teores liberados são  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $NO$ ,  $SO_2$  e vapor de  $H_2O$ . Observando que a celulose apresenta 42 % de carbono e que a análise TGA apresentou resíduo de aproximadamente 15 %, isto significa que quando é realizado uma pirólise direta em temperaturas  $\geq 400$  °C (considerando que este resíduo seja formado exclusivamente por carbono), mostra que a eficiência em carbono do tratamento pirolítico da celulose seria de aproximadamente 35 % (razão entre o resultado obtido e o resultado esperado).

Segundo Van Krevelen, D. W. and Nijenhuis, K. Te (2009), existem três tipos de decomposição térmica para biopolímeros: despolimerização da cadeia, decomposição aleatória e degradação por reações de substituintes. A despolimerização em cadeia é a liberação sucessiva de

Figura 22 – Curvas de TGA (linha contínua) e DTG (linha pontilhada) para a celulose em atmosfera de nitrogênio.



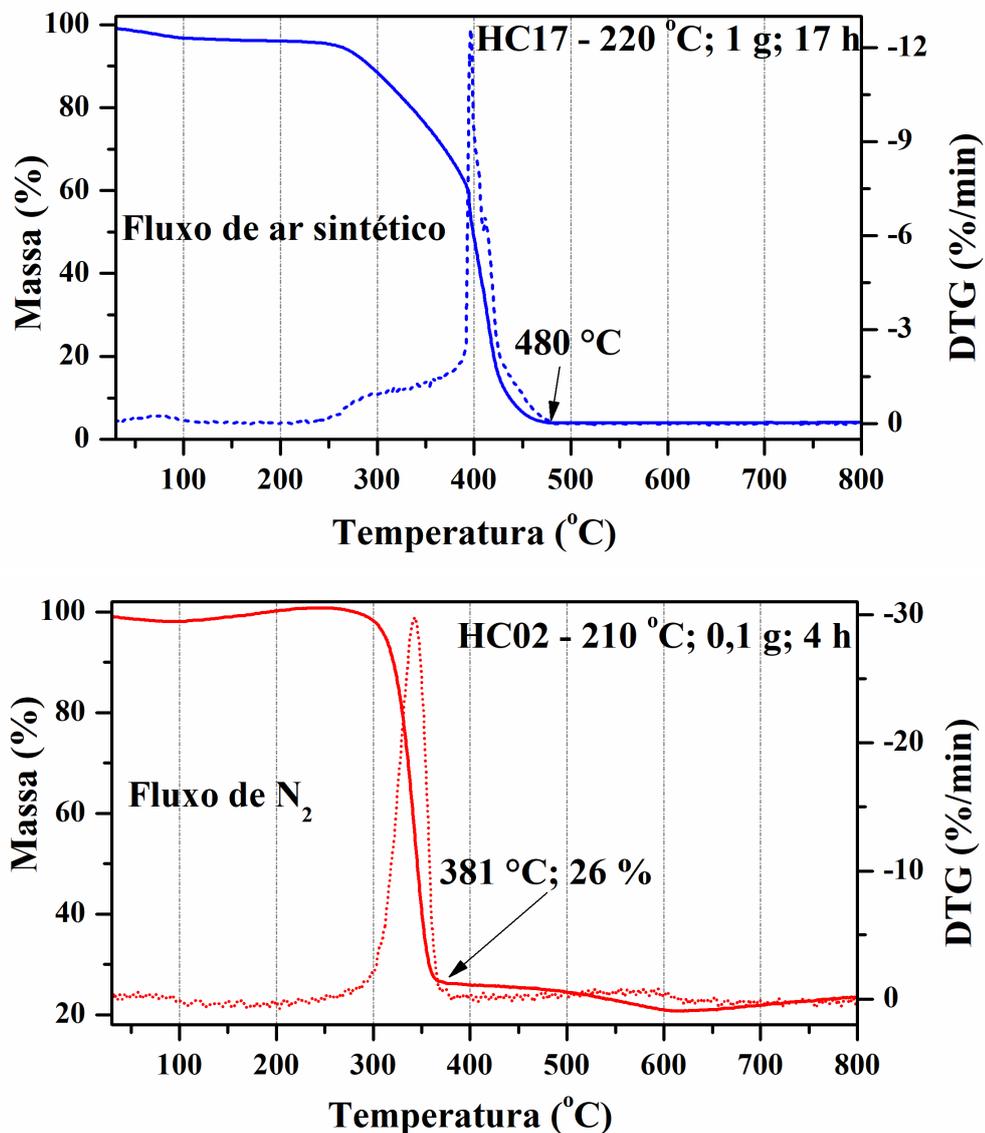
Fonte – Elaborado pelo autor.

unidades do monômero a partir de uma extremidade da cadeia ou de um elo fraco. A degradação aleatória ocorre por ruptura da cadeia em pontos aleatórios, proporcionando mistura de diversos fragmentos. A degradação por reações de substituinte ocorre por modificação ou eliminação de substituintes ligados ao esqueleto do polímero. Neste contexto, a degradação do polímero (celulose) ou do carvão hidrotérmico também pode ocorrer seguindo estes três mecanismos de forma simultânea, sendo que cada tipo é dependente da temperatura e da taxa de aquecimento. A degradação térmica da celulose em atmosfera inerte mostra a dependência do rendimento em carbono com a temperatura de reação, mas a natureza química do material formado depende das reações que ocorrem durante a carbonização hidrotérmica. Além disso, observa-se pela curva TGA da celulose (Figura 22) que não ocorre perda de massa significativa a 230 °C. Dessa forma, possivelmente, o processo de carbonização hidrotérmica diminui o custo energético da reação de um material carbonáceo a partir da celulose.

A Figura 23(a) mostra as curvas TGA e DTG dos carvão hidrotérmico HC02 sob fluxo de nitrogênio. A amostra HC02 foi preparada a 210 °C por 4 h. A curva de TGA indica dois eventos característicos de perda de massa: *i*) o primeiro evento ( $\leq 150$  °C), relacionado à eliminação de água fisicamente adsorvida na estrutura do carvão hidrotérmico e *ii*) o segundo evento (250 - 400 °C) sendo atribuído à liberação de água estrutural, de dióxido de carbono e hidrocarbonetos (YANG *et al.*, 2017). O segundo evento pode ser explicado pela quebra das ligações C – H e C – C, o que resulta na liberação da matéria volátil (YANG *et al.*, 2017). Adici-

onalmente, a Figura 23(b) mostra a curva TGA em atmosfera oxidante do carvão hidrotérmico HC17 preparado a 220 °C por 17 h. Esta curva apresenta três eventos térmicos: *i*) o primeiro evento está relacionada à liberação de água adsorvida ( $\leq 150$  °C) e *ii*) o segundo à liberação de água estrutural (250 - 400 °C) e, por fim, *iii*) o terceiro pode ser atribuído à liberação de matéria orgânica (400 - 500 °C) devido a oxidação do carbono. Em geral, a temperatura do terceiro evento depende da natureza química dos carvões hidrotérmicos. Em outras palavras depende do grau de aromatização dos carvões hidrotérmicos, ou seja, do grau de carbonização. Assim, o aumento da temperatura de reação do carvão hidrotérmico poderia elevar sua estabilidade térmica (MISSAOUI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018; DUDDER *et al.*, 2016).

Figura 23 – Curvas de TGA (linha contínua) e DTG (linha pontilhada) dos carvões hidrotérmicos (HC02 e HC17) nas atmosferas de nitrogênio ( $N_2$ ) e Ar sintético ( $N_2/O_2$ ).



Fonte – Elaborado pelo autor.

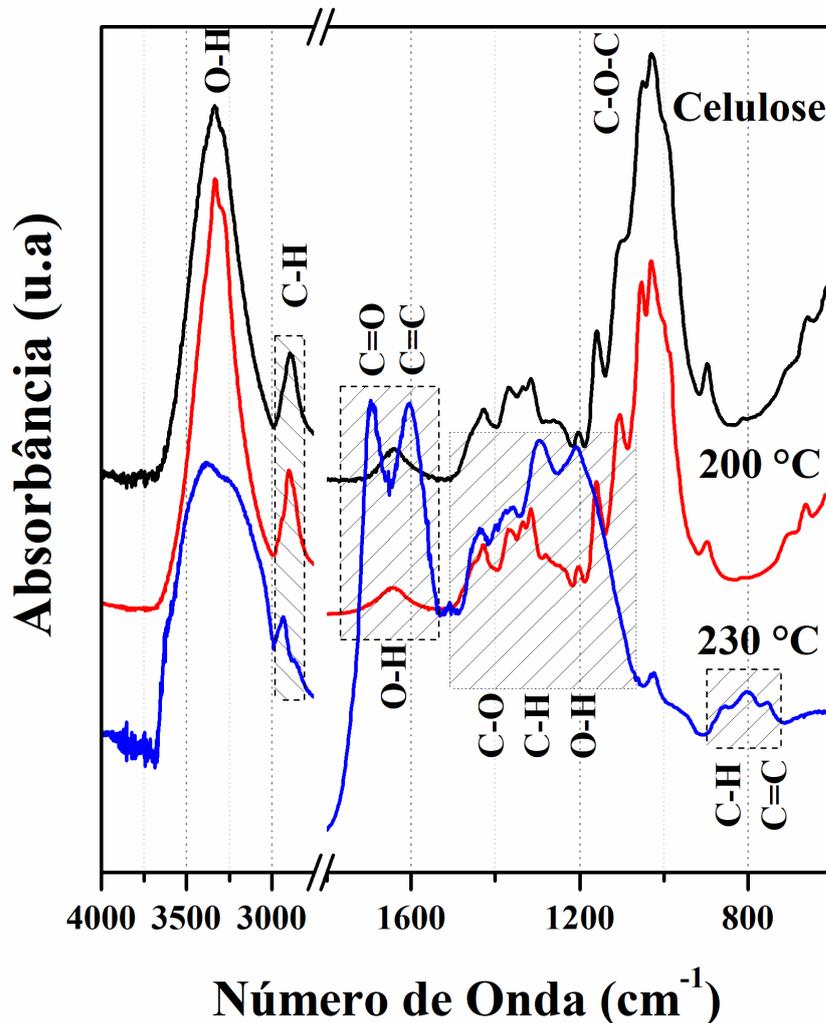
A curva TGA em atmosfera oxidante revela que a amostra HC17 não possui resíduo (vide Figura 23b). Assim, o teor de cinzas foi nulo, resultado esperado devido a procedência da celulose que tem "grau de reagente". No entanto, a curva TGA da amostra HC02 em atmosfera de nitrogênio (Figura 23a) apresentou um resíduo de aproximadamente 20 %. Este resíduo é aproximadamente igual ao resíduo apresentado para a celulose (vide Figura 22). Isto indica uma semelhança composicional do carvão hidrotérmico HC02, obtido a 210 °C, com a celulose.

A evolução das reações de carbonização hidrotérmica da celulose foi avaliada via espectroscopia FTIR. A Figura 24 apresenta os espectros FTIR da celulose e dos carvões hidrotérmicos obtidos a 200 e 230 °C por 4 h com 1 g de biomassa.

Diversas bandas caracterizam o polímero celulose: a banda larga em 3500  $cm^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento  $\nu(O-H)$ ; a banda de baixa intensidade em 2900  $cm^{-1}$  pode ser atribuída aos estiramentos simétrico e antissimétrico de  $\nu(C-H)$  alifático  $\nu(CH_2)$  alifático; A banda em 1600  $cm^{-1}$  seria atribuída a deformação  $\delta(O-H)$ ; 1420  $cm^{-1}$  referente a vibrações de deformação no plano  $HCH$  e  $OCH$ ; 1360  $cm^{-1}$  deformação no plano  $CH$ ; 1320  $cm^{-1}$  deformação de  $CH_2$ ; 1280  $cm^{-1}$  deformação de  $CH$ ; 1250 a 1230  $cm^{-1}$  deformação no plano  $COH$ ; 1150  $cm^{-1}$  estiramento antissimétrico de  $\nu(C-O-C)$  em ligação  $\beta$ -glucosídica; 1120 a 1100  $cm^{-1}$  estiramentos  $\nu(C-C)$  e  $\nu(C-O)$  antissimétrica do anel glicosídico; 1090  $cm^{-1}$  deformação  $\delta(C-O)$  em álcoois secundários ( $-OC$ ); 1060  $cm^{-1}$  estiramento  $\nu(C-O-C)$  a ligação  $\beta-1,4$ ; 1060 a 1010  $cm^{-1}$  vibração da ligação  $COH$ ; 1050 a 1000  $cm^{-1}$  vibração da ligação  $(C-O-C) \beta-1,4$ ; 1035  $cm^{-1}$  deformação  $(C-O)$  de álcoois primários; 930 a 920  $cm^{-1}$  vibrações do anel glucosídico; 890  $cm^{-1}$  grupos-C anoméricos e deformação  $\delta(C-H)$ ; 710  $cm^{-1}$  deformação  $(CH_2)$ ; 670  $cm^{-1}$  deformação  $\delta(C-OH)$  fora do plano (MELO, 2007; LIU; KIM, 2017; YANG *et al.*, 2007).

Os espectros do carvão hidrotérmico HC18 obtido a 200 °C é semelhante ao espectro da celulose, indicando que não ocorrem modificações estruturais ou composicionais nessa temperatura de reação. O espectro FTIR do carvão hidrotérmico HC09 (Figura 24), preparado a 230 °C com 1 g de biomassa e 4 h de reação, difere drasticamente do precursor. Esta distinção pode ser observada pelo perfil espectral do precursor e da amostra HC09, tais como, intensidade relativas das bandas, largura a meia altura e o desaparecimento ou surgimento de diversas bandas. As bandas que sofreram mudanças mais significativas na intensidade e na largura estão situadas na região de 3400, 2900-2800, 1400-1200, 1150-850 e 750-650  $cm^{-1}$  relacionadas aos modos de vibração de  $OH$ ,  $CH$ ,  $COC$  e  $COH$ . Tais mudanças poder ser atribuídas às reações de

Figura 24 – Espectros FTIR da celulose e dos carvões hidrotérmicos obtidos a 200 (HC18) e 230 °C (HC09) por 4 h e massa inicial de 1 g, respectivamente.



Fonte – Elaborado pelo autor.

desidratação, desoxigenação e descarboxilação que ocorrem durante a carbonização hidrotérmica. A aromatização pode ser observada pelo surgimento da banda por volta de  $1560\text{ cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações relativas a ligação  $C = C$ . Além disso, surge uma banda em  $1710\text{ cm}^{-1}$  característica da vibração  $C = O$  de ácido carboxílico.

Os espectros FTIR normalizados dos produtos de HTC obtidos em diferentes temperatura (200, 210, 220, 240, 250 e  $270\text{ °C}$ ) são mostrado na Figura 25. Estes experimentos foram realizados com um tempo de residência de 4 h e massa inicial de 0,1 g. De modo similar ao espectro da amostra HC09, a banda entre  $3400\text{ a }3100\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos estiramentos  $OH$ , de água adsorvida ou de hidroxilas presentes na cadeia carbonácea do carvão hidrotérmico ou remanescente do precursor. No precursor essa banda é larga e intensa. Contudo, no carvão hidrotérmico obtido em temperaturas superiores a  $240\text{ °C}$  tem-se um alargamento e diminuição

da intensidade desta banda, devido às distintas ligações de hidrogênio e eliminação de *OH*. A principal reação na formação do carvão hidrotérmico é a desidratação. Portanto, a diminuição de intensidade desta banda no carvão indica a diminuição na quantidade de hidroxilas. Os modos entre 2980-2800  $\text{cm}^{-1}$  são referentes aos estiramentos simétricos e antissimétricos de *CH*<sub>2</sub> e *CH*<sub>3</sub> alifáticos. Os modos atribuídos ao estiramento de *CH*<sub>3</sub> aparecem no carvão hidrotérmico preparado à temperaturas superiores a 230 °C, indicando que a quebra da cadeia da celulose levou à formação de grupos metil (vide seta para cima na Figura 25f). A diminuição da intensidade desta banda representa o mecanismo de desmetilação durante a reação de HTC.

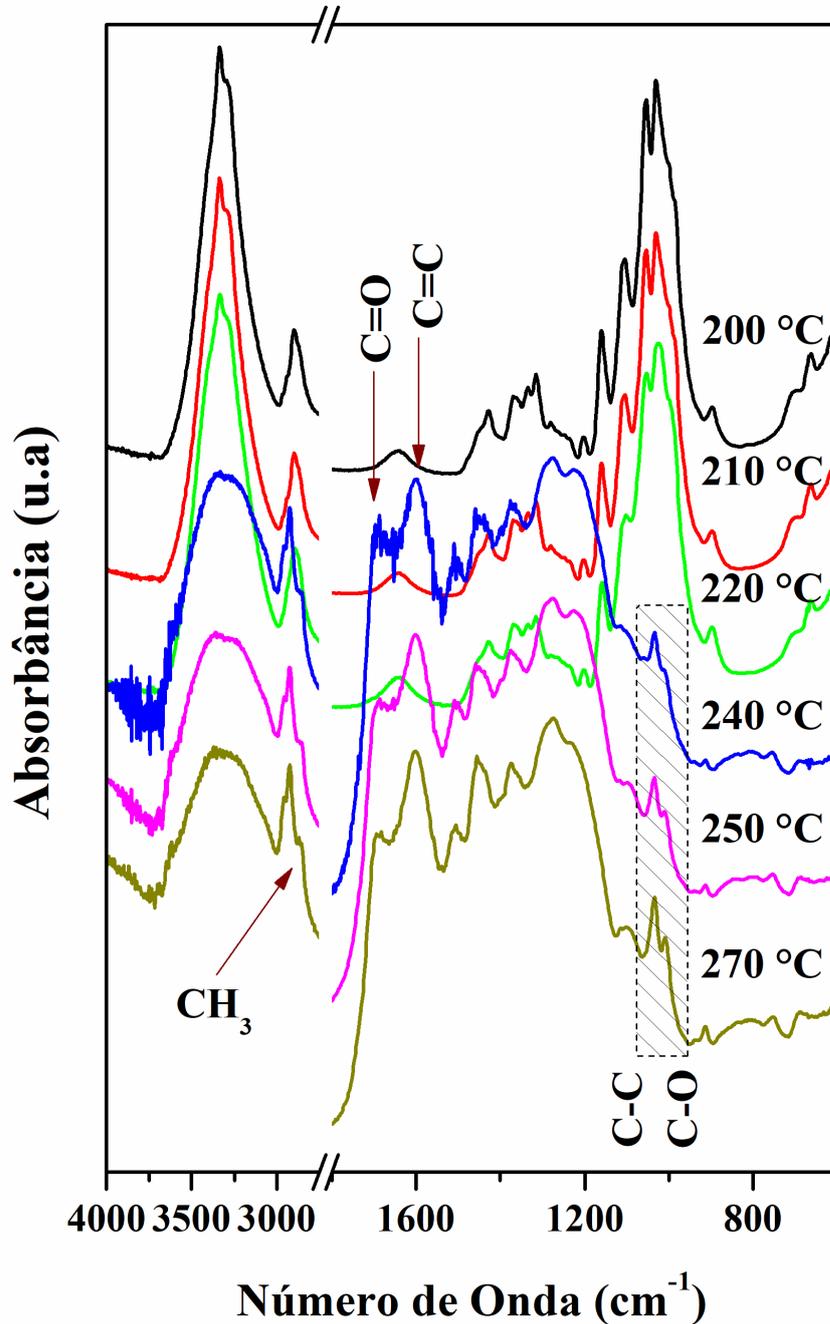
O surgimento da banda por volta de 1702  $\text{cm}^{-1}$ , referente à vibração *C = O* de ácidos carboxílicos, indicou o início da oxidação do carbono no meio ácido. O surgimento da banda em aproximadamente 1580  $\text{cm}^{-1}$ , referente a ligação *C = C*, é um indício da aromatização do produto durante o processo HTC. Com o aumento de temperatura ocorreu uma intensificação desta banda em relação a banda de *C = O*, sugerindo o aumento do grau de carbonização. Na região 1400-1000  $\text{cm}^{-1}$  as bandas alteram o perfil podendo ser atribuídas às vibrações *C – O*, *O – H* e *C = O*, de éster e éter e álcoois. A presença destas bandas indicam a funcionalização da superfície dos carvões hidrotérmicos. As bandas na região de 890 e 670  $\text{cm}^{-1}$  diminuem ou desaparecem. Esta observação pode ser atribuída a reação de desidratação do precursor durante a carbonização hidrotérmica (MAU *et al.*, 2016).

O perfil dos espectros das amostras HC06 (Figura 25) e HC10 (Figura 27), obtidos a 250 °C partindo de 0,1 e 1 g respectivamente, são sutilmente diferentes. Observa-se que no espectro da HC10 as bandas na região 1400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a desidratação intramolecular e intermolecular desaparecem ou a intensidade diminuí drasticamente, enquanto o espectro da amostra HC06 ainda apresenta bandas de baixa intensidade por volta 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Dessa forma, a quantidade de massa nas reações influenciam no grau de carbonização, corroborando com os resultados apresentados na Tabela 7.

Os espectros FTIR da Figura 26 apresentam as comparações entre os carvões hidrotérmicos obtidos com tempos de residências (4, 8 e 17 h) e temperaturas distintas (220 e 230 °C). O perfil espectral destas amostras são semelhantes, ou seja, não há alterações significativas. Além disso, as propriedades espectroscópicas da amostra HC09, obtido a 230 °C por 4 h, são idênticas àquelas dos carvões hidrotérmicos HC16 e HC17, obtidos a 220 °C por 8 e 17 h, ou seja, aumento de tempo de residência propiciou o aumento no grau de carbonização.

A Figura 27 apresenta os espectros FTIR dos HC obtidos a 230 °C durante 4 h de

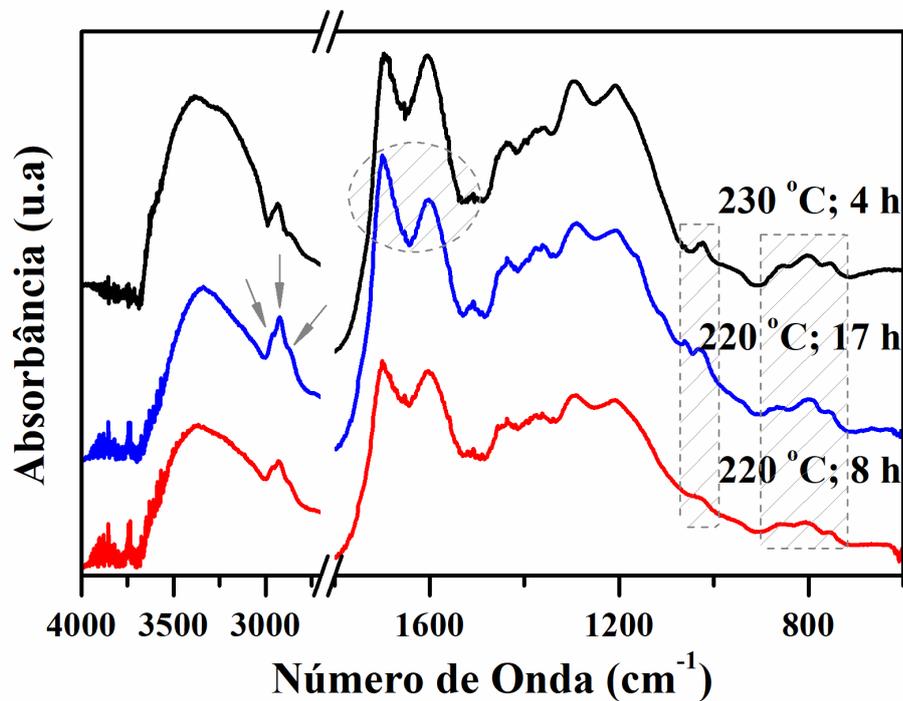
Figura 25 – Espectros FTIR dos produtos sólidos da carbonização hidrotérmica da celulose, preparados com um tempo de reação de 4 h e partindo de 0,1 g nas temperaturas de 200 (HC01), 210 (HC02), 220 (HC03), 240 (HC05), 250 (HC06), 270 °C (HC07), respectivamente.



Fonte – Elaborado pelo autor.

reação num mesmo meio reacional (água destilada), mas com diferentes massas (0,5, 1, 2, 4 e 8 g). A HTC da celulose utilizando estes parâmetros reacionais levou à formação de material com perfil espectral distinto, pois desaparecem as bandas da celulose e surgem novas bandas no carvão hidrotérmico. Nesse contexto, surgem bandas por volta de 1702, 1580, 1475, 1373,

Figura 26 – Espectros FTIR dos diferentes dos carvões hidrotérmicos HC08, HC17 e HC16 preparados a 230 ° por 4 h, 220 ° por 17 h e 220 ° por 8 h, respectivamente.

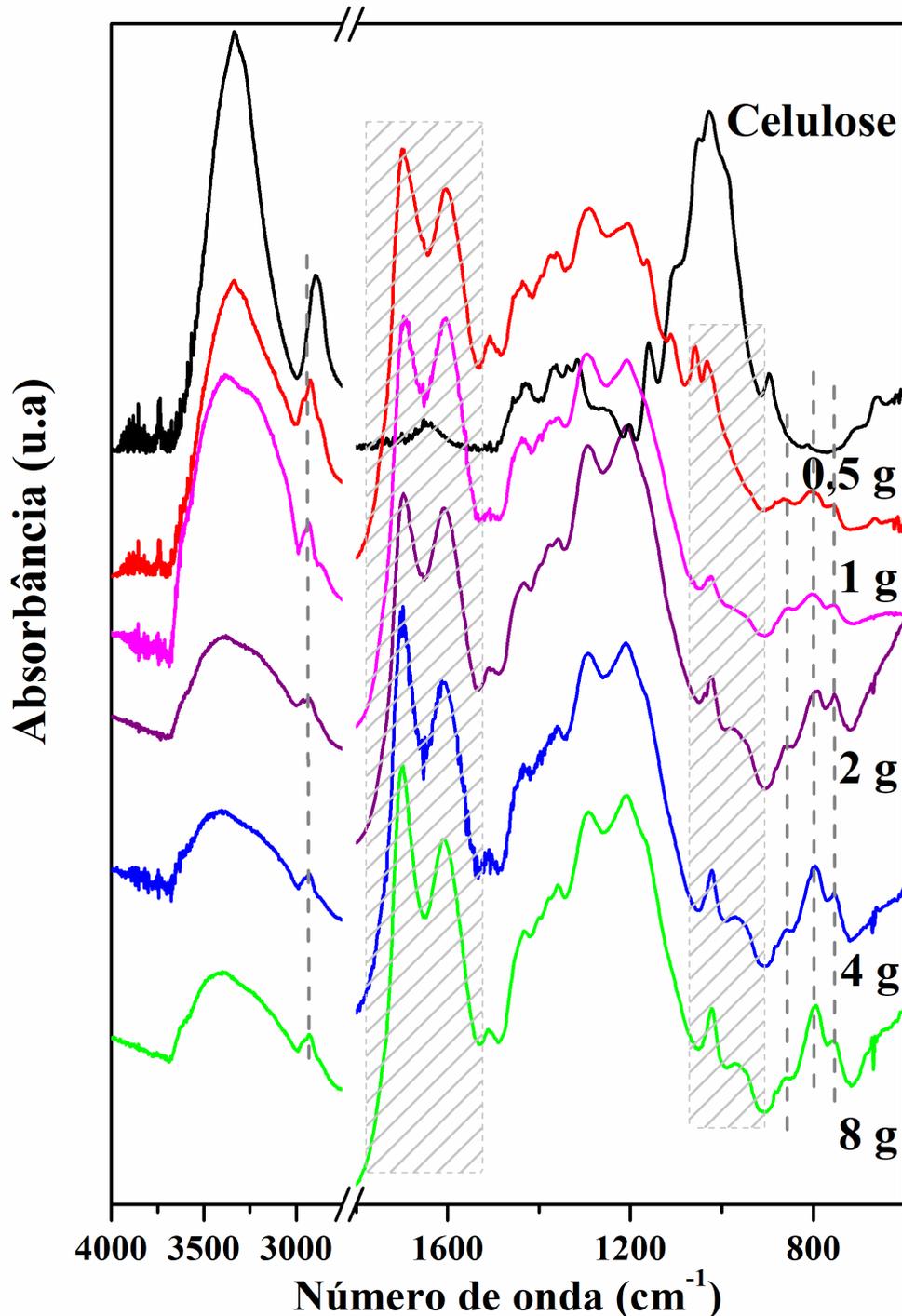


Fonte – Elaborado pelo autor.

1299, 1211, 1148, 1023, 963, 876, 794 e  $750\text{ cm}^{-1}$  referentes a vibrações de  $C=O$  ( $1702\text{ cm}^{-1}$ ) atribuído a carbonilas de ácido carboxílico,  $C=C$  ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) atribuída à ligações  $C=C$  de anéis aromáticos,  $C-O$ ,  $C-H$  e  $O-H$  ( $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ ) atribuído a diversos grupos funcionais (éster, éter, álcool e hidroxilas) e dobramento  $C-H$  aromático ( $900-690\text{ cm}^{-1}$ ) ou a ligação  $C=C$  de anel aromático (PAVIA *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2018). Provavelmente, o surgimento destes modos pode ser consequência da reação de aromatização.

Os espectros FTIR (Figura 27) dos carvões hidrotérmicos obtidos com diferentes massas de celulose indicaram que ocorrem mudanças sutis no grau de carbonização. Estas mudanças podem ser observadas na relação de intensidade das bandas atribuídas ao ácido carboxílico ( $1702\text{ cm}^{-1}$ ) e vibração  $C=C$  ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ). O aumento de massa levou ao aumento desta razão entre as intensidades das bandas  $C=C$  e  $C=O$ , indicando uma intensificação em carbono aromático. De modo análogo, as bandas entre  $900$  e  $715\text{ cm}^{-1}$  associados a vibrações de anéis aromáticos, aumentaram de intensidade com o aumento de massa na reação de HTC (vide linhas pontilhadas na Figura 27). Dessa forma, a quantidade de massa do precursor utilizada na carbonização hidrotérmica pode interferir no grau de carbonização, corroborando com os dados da Tabela 7, sendo que o aumento de massa recuperada ocorreu pela conversão

Figura 27 – Comparação dos espectros FTIR da celulose com os espectros dos produtos sólidos da HTC da celulose obtidos com tempo de residência (4h) e temperatura de 230 °C, porém utilizando massas iniciais diferentes do precursor: 8 g (HC12); 4 g (HC11); 2 g (HC10); 1 g (HC09) e 0,5 g (HC08).



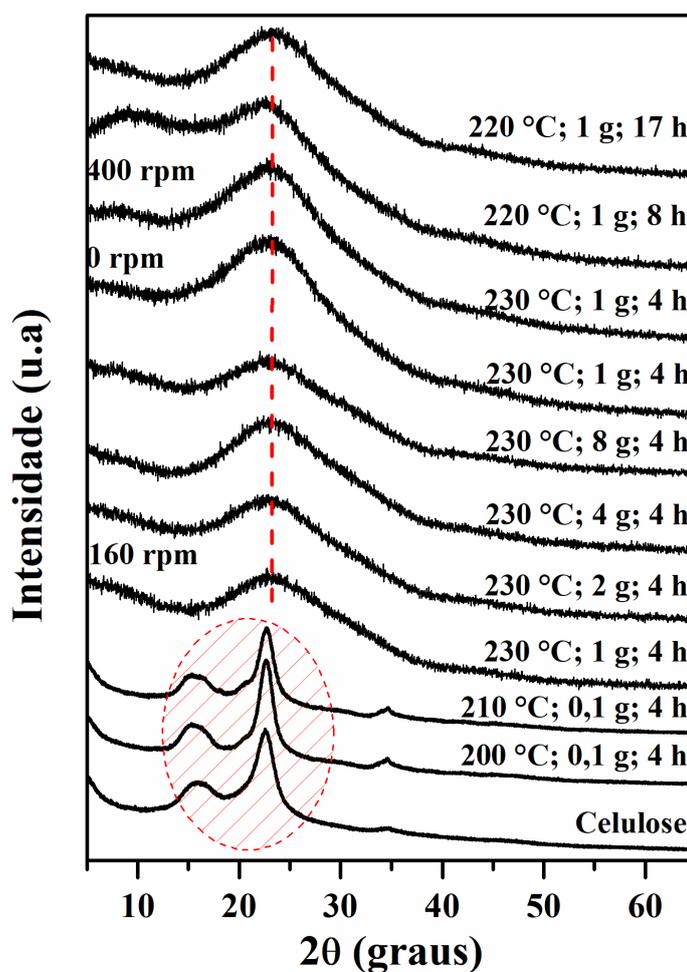
Fonte – Elaborado pelo autor.

dos compostos solúveis na fase aquosa para a fase sólida, acontecendo simultaneamente a desidratação, polimerização, condensação, entre outras reações. Outra possibilidade é que tenha ocorrido mudança das propriedades do meio reacional com o aumento de massa devido a reação

de hidrólise da celulose, interferindo em sua solubilidade e acelerando o grau de carbonização.

Os padrões de difração de raios X do precursor (celulose) e dos carvões hidrotérmicos obtidos pela HTC da celulose em diferentes temperaturas (200, 210, 220 e 230 °C) e tempos de residência (4 e 17 h) são mostrados na Figura 28. A  $\alpha$ -celulose cristalina, apresenta picos característicos situados em aproximadamente 15,5, 16,7, 21,3, 22,6 e 34,6° ( $2\theta$ ) atribuídos aos planos (101), (10 $\bar{1}$ ), (021), (002) e (004) da celulose de estrutura monoclinica ( $P2_1$ ) (PARK *et al.*, 2010). O plano (101) é formado por reflexões causadas pela disposição transversal dos cristalitos em celulose I, enquanto o plano (004) está relacionada com organização longitudinal do polímero.

Figura 28 – Difratoogramas de raios-X da celulose e dos carvões hidrotérmicos obtidos nas condições indicadas.



Fonte – Elaborado pelo autor.

Os carvões hidrotérmicos obtidos pela HTC da celulose a 200 e 210 °C, apresentaram padrões de difração semelhantes ao da celulose pura, indicando que a estrutura microcristalina

da celulose foi preservada, corroborando com os resultados de FTIR. Em contraste, as amostras obtidas a 220 °C por 8 ou 17 h ou em temperaturas superiores a 220 °C apresentaram um halo amorfo em torno de 20° (2 $\theta$ ), que indica baixo ordenamento estrutural do carvão, ou seja, possuem um padrão de difração típico de carbono amorfo. Estes resultados evidenciam que a degradação completa do biopolímero pelo processo HTC ocorre a 230 °C por 4h ou 220 °C a partir de 8 h, corroborando com os resultados de FTIR. A literatura mostra que a produção de nanomateriais à base de carbono a partir da HTC de biomassa apresenta natureza de baixo ordenamento estrutural (NIZAMUDDIN *et al.*, 2018a). Melo *et al.* (2017) avaliaram as propriedades estruturais do carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização hidrotérmica de vinhaça e do bagaço de cana-de-açúcar na presença de ácido fosfórico. Os autores observaram um halo amorfo centrado entre de 21 e 23° e relataram que este padrão de difração é típico de carbono amorfo. Guo *et al.* (2015) realizaram a carbonização hidrotérmica de talo de milho na faixa de temperatura de 180 a 290 °C por um tempo fixo de 8 h usando a concentração de 0,1 g/mL. Os autores indicaram que o aumento de temperatura levou a um produto final com baixo ordenamento estrutural, devido à degradação das partes cristalinas da biomassa. Além disso, sugeriram que as reações realizadas em temperaturas elevadas ocorre a degradação completa da celulose cristalina (230 °C) e da lignina (260 °C), o que levou à formação de uma estrutura típica de carbono amorfo. A temperatura de início da carbonização hidrotérmica da celulose é consideravelmente mais elevada em comparação com outros precursores como, por exemplo, glicose, sacarose ou amido, que são completamente degradadas a 180 °C (GUO *et al.*, 2015). Este fenômeno, provavelmente é devido a cristalinidade advinda do complexo sistema de ligação de hidrogênio dos grupos hidroxilas presentes na estrutura das cadeias do biopolímero.

A morfologia das partículas de celulose monocristalina são mostradas na Figura 29, através de imagens SEM. Observou-se que a celulose possui partículas com morfologia do tipo bastão, com diâmetros micrométricos. A morfologia dos produtos de carbonização hidrotérmica deste precursor está mostrada nas Figuras 30 a 36. Verificou-se que a morfologia do carvão hidrotérmico produzido a 200 °C por 4 h é semelhante àquela do precursor (vide Figura 30), indicando que nas reações de HTC realizadas a temperaturas relativamente baixa ( $\leq 200$  °C) a morfologia do produto final permanece inalterada, devido a não carbonização do precursor, corroborando com os resultados anteriores de CHN, FTIR e XRD. Contudo, as micrografias dos carvões hidrotérmicos obtidos a temperaturas iguais ou superiores a 220 °C (Figuras 31, 32, 33 e 34), mostraram uma transformação morfológica, ou seja, ocorreu uma perda da morfologia

inicial provocada pela reação de carbonização.

Figura 29 – Imagens SEM da celulose em magnificação de 1000x e 5000x.

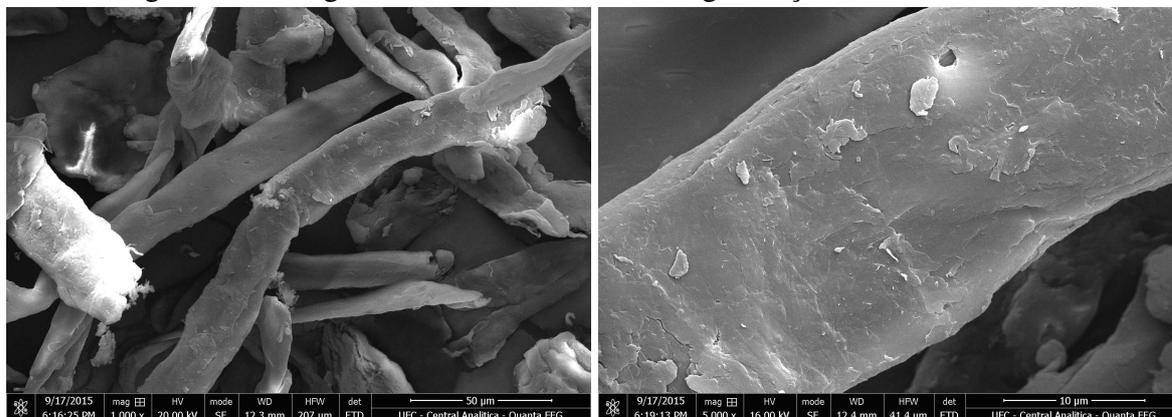
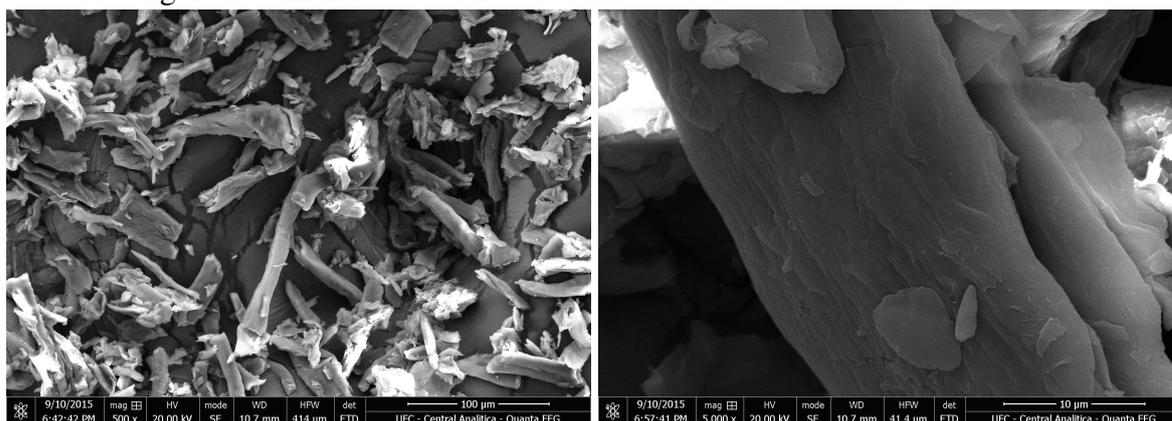


Figura 30 – Imagens SEM da amostra HC18, preparada a 200 °C por 4 h com massa inicial de 1g. Nos aumentos de 500x e 5000x.

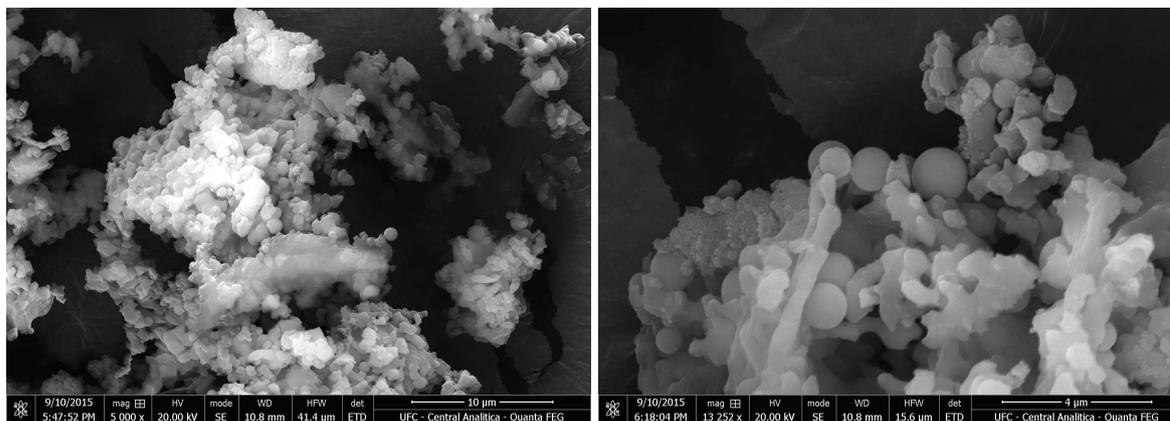


Fonte – Elaborado pelo autor.

Na literatura a morfologia dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir da HTC da celulose não foram avaliados sob agitação constante do meio reacional. Em geral, carvão hidrotérmico formado pelo processo HTC da celulose apresenta morfologia formada por aglomerado de partículas esféricas de tamanho micrométrico (FALCO *et al.*, 2011a). A formação destes aglomerados provém da degradação da celulose que possui como subprodutos carboidratos, que por sua vez, sofreu reações de hidrólise e polimerização que regulam os meios de dispersão, levando a aglomeração das partículas e ao diâmetro das microesferas (WANG *et al.*, 2018b). A Figura 31 mostra o carvão hidrotérmico HC16 formado por partículas com morfologia irregulares diversas, mas contendo partículas esféricas de tamanho micrométrico embebidas na sua matriz carbonácea. Tais partículas foram formadas sob agitação constante de 160 rpm, a 220 °C por 8 h. Este resultado indica que a agitação, comparada com os dados publicados na

literatura (FALCO *et al.*, 2011a; WANG *et al.*, 2018b; SEVILLA; FUERTES, 2009b), diminuiu a quantidade de microsferas formadas. Adicionalmente, o tempo de residência intensificou o grau de polimerização, levando ao aumento de diâmetro das partículas (WANG *et al.*, 2018b).

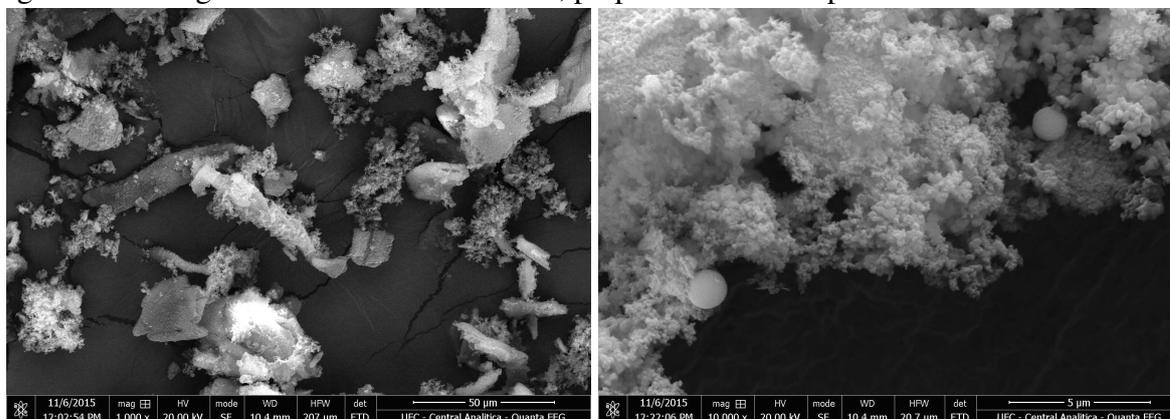
Figura 31 – Imagens SEM da amostra HC16, preparada a 220 °C por 8 h partindo de um grama de celulose.



Fonte – Elaborado pelo autor.

A Figura 32 apresenta as imagens SEM do carvão hidrotérmico preparado a 230 °C por 4 h e massa inicial de 2 g (HC10). Nestas imagens, observou-se poucas partículas esféricas embebidas na estrutura carbonácea de morfologia irregular, ou seja, o carvão hidrotérmico não apresentou morfologia homogênea. A formação desta morfologia irregular pode ser atribuída a agitação de 160 rpm durante a carbonização hidrotérmica. No entanto, a presença de poucas partículas esféricas embebidas na matriz carbonácea, possivelmente, foi devido aos parâmetros reacionais de tempo 4 h e temperatura 230 °C.

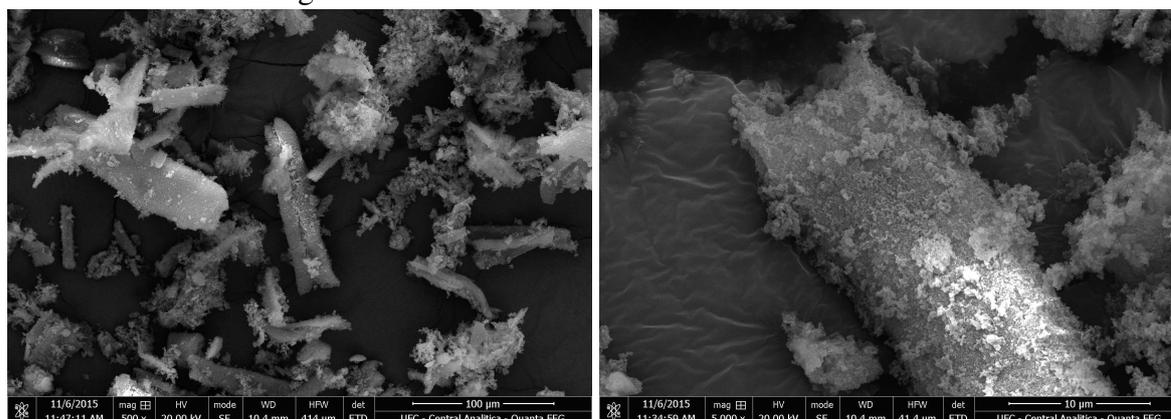
Figura 32 – Imagens SEM da amostra HC10, preparada a 230 °C por 4 h e massa inicial de 2 g.



Fonte – Elaborado pelo autor.

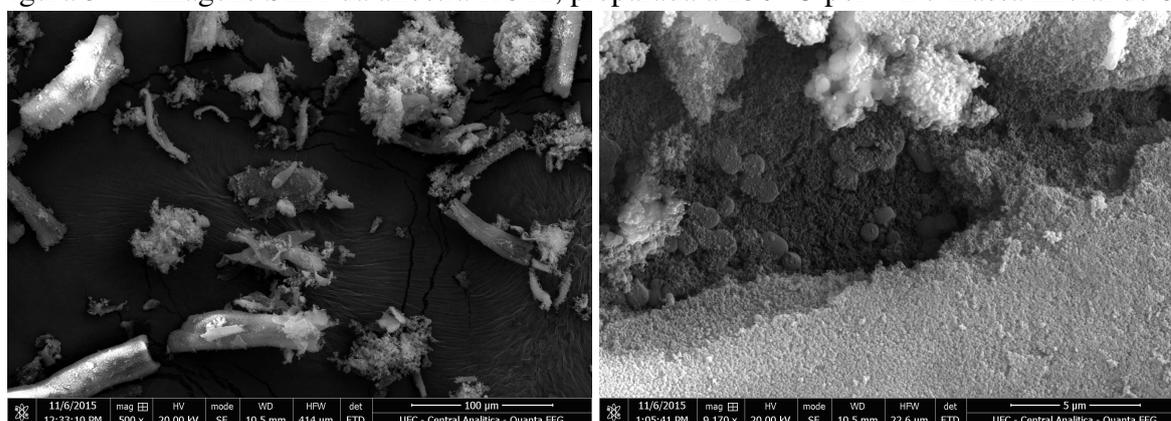
As Figuras 35 e 36 mostram os resultados do efeito da agitação sobre a morfologia

Figura 33 – Micrografias do carvão hidrotérmico HC11, preparado a 230 °C por 4 h e massa inicial de 4 g.



Fonte – Elaborado pelo autor.

Figura 34 – Imagens SEM da anostra HC12, preparada a 230 °C por 4 h e massa inicial de 8 g.

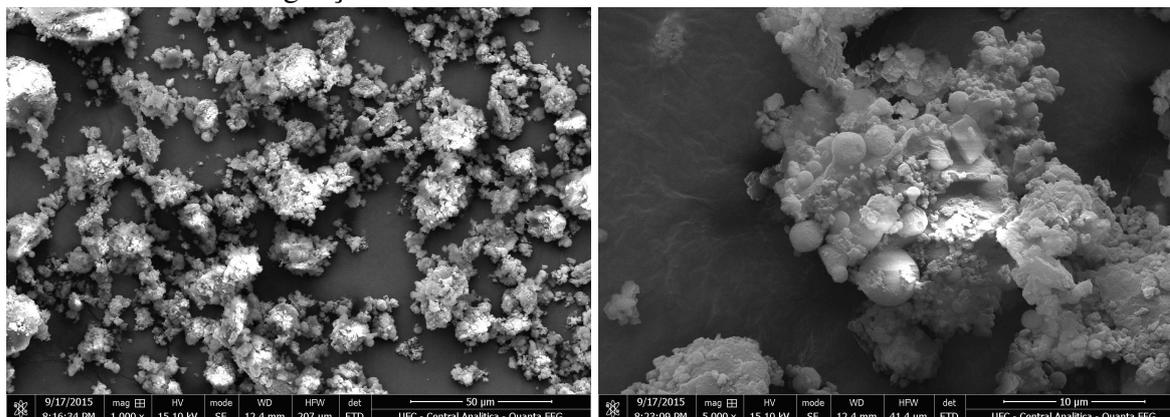


Fonte – Elaborado pelo autor.

dos produtos de HTC. O carvão hidrotérmico obtido isento da agitação (HC13) apresentou diversas partículas esféricas (vide Figura 35), porém o tempo reacional foi de apenas 2 h, não sendo suficiente para degradar completamente a celulose, como mostrado pelo diagrama de Van Krevelen (Figura 21). Devido a degradação incompleta, a morfologia não é homogênea. Liu *et al.* (2018) propuseram um modelo para a formação da morfologia do carvão hidrotérmico obtido a partir da HTC de 0,45 g holocelulose suspensa em 30 mL de água, a 220 °C por 4, 6, 8, 10, 14 e 20 h. Os autores indicaram que para 4 h de reação a morfologia da holocelulose é preservada, mas o aumento do tempo para 6 h leva à formação de pequenas esferas na superfície da fibra remanescente do precursor. Além disso, com o aumento do tempo de reação, a estrutura da cadeia da holocelulose entra gradualmente em colapso, levando à geração de mais esferas de carbono. O precursor é completamente convertido em carvão hidrotérmico até o tempo de reação de 14 e 20 h, indicando o rompimento total das estruturas físicas da holocelulose.

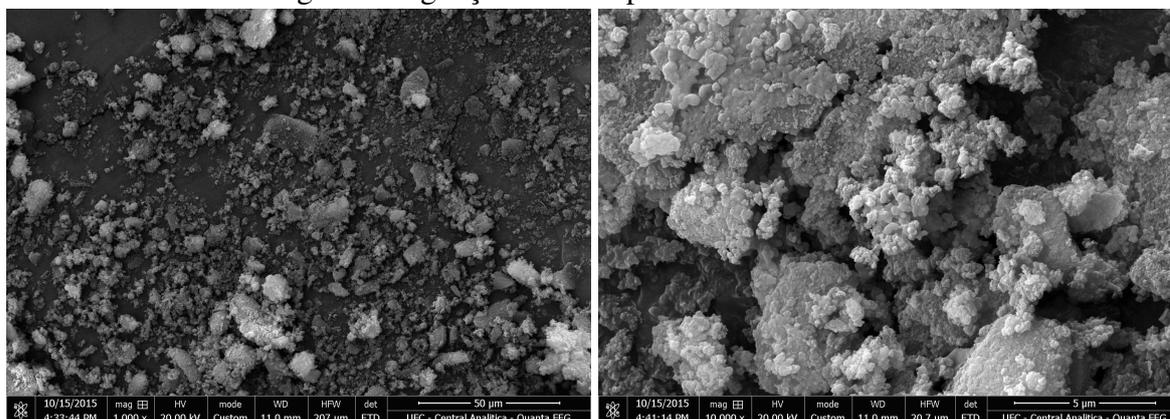
O carvão hidrotérmico HC15 preparado sob agitação de 400 rpm a 230 °C por 4 h,

Figura 35 – Imagens SEM da amostra HC13, preparada a 230 °C por 4 h, massa inicial de 1 g e isento de agitação.



Fonte – Elaborado pelo autor.

Figura 36 – Micrográfias do carvão hidrotérmico HC15, preparado a 230 °C por 4 h, massa inicial de 1 g e com agitação de 400 rpm.



Fonte – Elaborado pelo autor.

apresentou morfologia irregular (vide Figura 36) e não apresentou partículas esféricas embebidas na matriz carbonácea. Dessa forma, possivelmente, a agitação constante durante a carbonização hidrotérmica destrói as condições favoráveis à organização e formação das partículas esféricas. A agitação leva à criação de diversos centros nucleadores e crescimento desigual, levando à formação de morfologias distintas.

O resumo das propriedades texturais dos carvões hidrotérmicos HC09 e HC12, preparados a 230 °C por 4 h e massa inicial de 1 e 8 g, respectivamente, são apresentados na Tabela 8. A amostra HC09 apresentou área superficial específica de aproximadamente  $16 \text{ m}^2/\text{g}$  e diâmetro médio de poros de 1,5 nm, enquanto que a amostra HC12 apresentou área superficial específica de  $27 \text{ m}^2/\text{g}$  e um diâmetro médio de poros de 1,5 nm. O carvão hidrotérmico HC12 preparado com 8 g de celulose, apresentou um volume de poros e área superficial superior ao da amostra HC09 preparada com 1 g do precursor, indicando que o aumento de massa inicial na

reação HTC leva ao aumento de área superficial e do volume de poros. Observa-se também que a área de microporos (diferença de  $a_2 - a_1$  na Tabela 8 dados do MP) para as amostras HC09 e HC12 foi de 14 e  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , indicando que o aumento de massa na reação HTC diminui a área de microporos, mas aumenta a área total. Provavelmente, o aumento de massa intensificou o grau de carbonização abrindo os microporos, corroborando com os resultados de CHN, FTIR e XRD que indicaram a intensificação da reação de carbonização com o aumento de massa.

Tabela 8 – Resumo das propriedades texturais do carvão hidrotérmico obtido a partir da HTC de celulose: Área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros obtidos por diferentes métodos BET, BJH, MP e t-plot.

Amostras	BET				BJH		
	$V_m(\text{cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1})$	$V_p(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	$a_s(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$r_s(\text{nm})$	$V_p(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	$a_p(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$r_p(\text{nm})$
HC09	3,6666	0,025768	15,959	6,4585	0,030415	20,225	1,64
HC12	6,3074	0,055627	27,453	8,1051	0,054453	28,116	1,64

Amostras	MP				t plot		
	$V_p(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	$a_1(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$a_2(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$d_p(\text{nm})$	$V_2(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	$a_1(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$a_2(\text{m}^2\text{g}^{-1})$
HC09	-0,00099116	4,041	17,881	1,5	0,012987	2,8405	6,1293
HC12	0,0040122	25,304	26,318	1,5	0,014607	23,484	16,93

$V_m$ =Volume de monocamada

$V_p$ =Volume total dos poros

$a_s$ =Área superficial específica por BET

$r_s$ =Diâmetro de poros por BET

$a_p$ =Área superficial específica por BJH

$r_p$ =Diâmetro de poros por BJH

$a_2 - a_1$ =Área de microporos

$a_1$ =Área superficial total específica

$a_2$ =Área superficial externa

$d_p$ =Diâmetro de poros

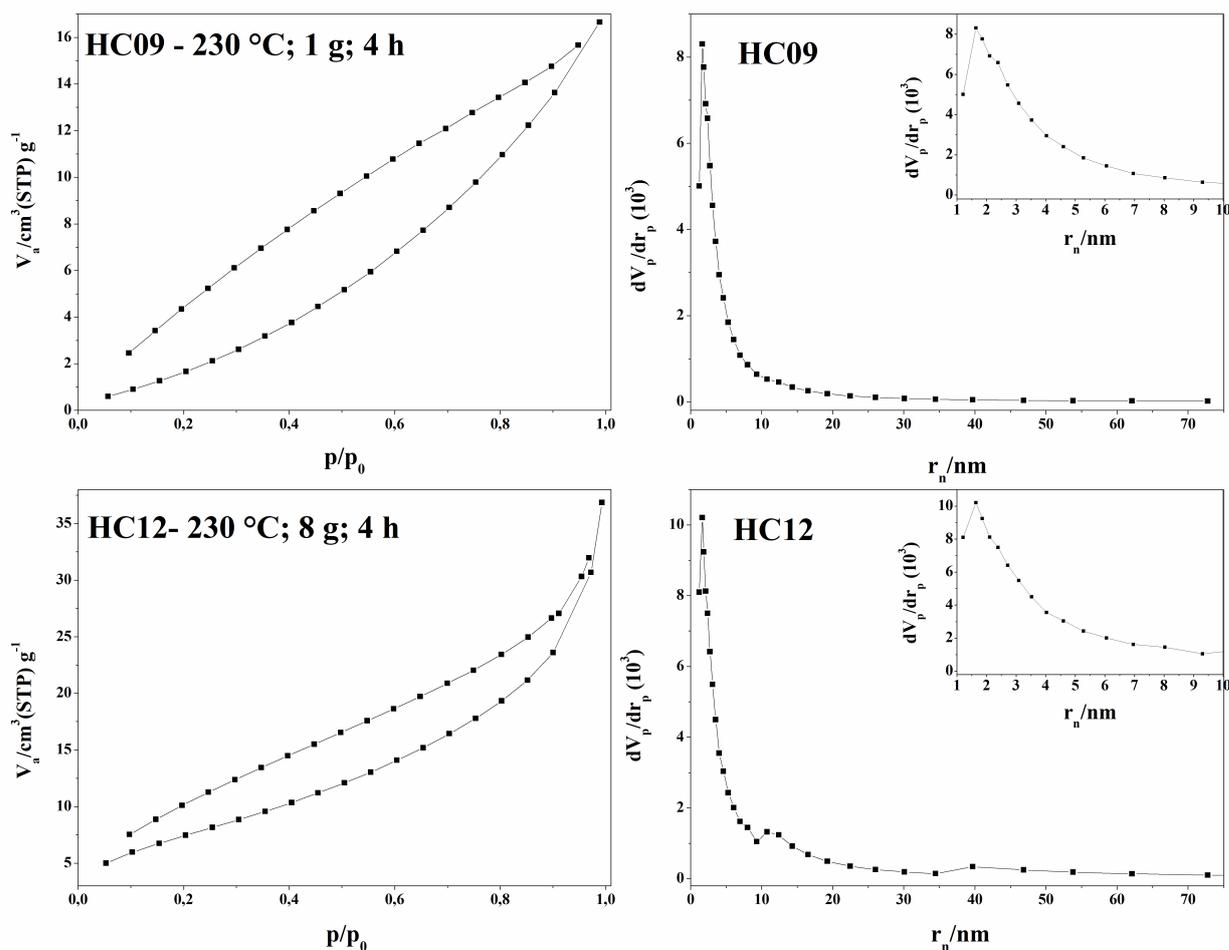
$V_2$ =Volume de poros

Fonte: Elaborado pelo autor.

Thommes *et al.* (2015) reformularam as classificações originais IUPAC das isotermas de fisissorção e associaram tipos de histerese. A Figura 37 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  dos carvões hidrotérmicos HC09 e HC12. As isotermas dos carvões hidrotérmicos são classificadas como uma combinação do tipo II e III com histerese tipo III. Além disso, as isotermas mostraram que não ocorre o fechamento da histerese, indicando que o gás  $N_2$  permanece retido nos poros após a despressurização. Nas isotermas do tipo III a formação da monocamada não é identificável, devido as interações adsorvente-adsorbato que são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno de locais mais favoráveis, como a superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Em contraste com a isoterma de tipo II que mostra a adsorção monocamada-multicamada e isoterma típica de sólidos não porosos

ou macroporos. A histerese tipo III apresenta ramificação de adsorção semelhante à isoterma do tipo IV, sendo observada em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 37 – Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  e distribuição de diâmetro de poros dos carvões hidrotérmicos HC09, HC12 obtidos a 230 °C por 4 h, usando 1 e 8 g, respectivamente.



Fonte – Elaborado pelo autor.

A Figura 37 também mostra a distribuição de tamanho de poros dos carvões hidrotérmicos HC09 e HC12. O pico mais intenso é localizado por volta de 2 nm, indicando que o carvão hidrotérmico tem caráter mesoporoso (entre 2 e 50 nm), mas possui microporos ( $\leq 2$  nm). Os carvões HC09 e HC12 apresentam distribuição uniforme de poros independente dos parâmetros reacionais.

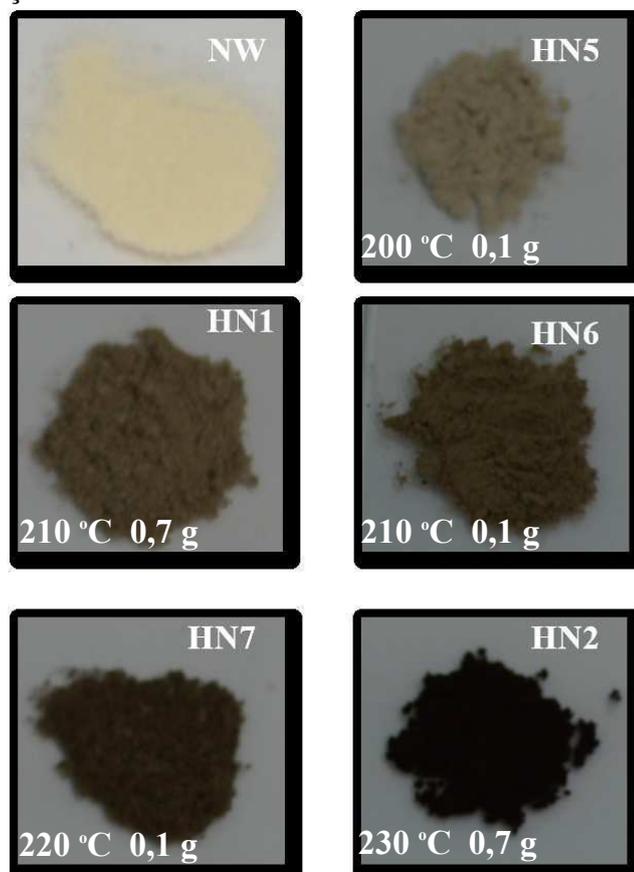
Os resultados obtidos nesta Tese sugerem que as propriedades composicionais, estruturais e morfológicas dos carvões hidrotérmicos dependem dos parâmetros reacionais

tempo, temperatura, massa inicial e agitação. O aumento de temperatura intensificou o grau de carbonização, conseqüentemente aumentou o teor de carbono presente no carvão hidrotérmico. O aumento de tempo de residência também aumentou o grau de carbonização, de forma mais sutil quando comparado ao aumento de temperatura. O aumento da massa inicial atuou como a temperatura de reação, elevando o grau de carbonização. A literatura não apresenta uma discussão aprofundada sobre o aumento de massa na carbonização da celulose. De forma similar, observou-se que a agitação influenciou na morfologia dos carvões hidrotérmicos. A literatura não apresenta nenhum estudo relacionado a este parâmetro. Além disso, para agregação de valor da biomassa é necessário avaliar o carvão hidrotérmico nas diversas possibilidades de aplicações tais como, energia, adsorventes, remediação de solos, entre outras.

## 5.2 Carbonização hidrotérmica da nanocelulose

Com o objetivo de avaliar a evolução dos produtos sólidos das reações de HTC, em função dos diferentes parâmetros utilizados, primeiramente, foi realizada uma inspeção usual das amostras. A Figura 38 apresenta as imagens de microscopia ótica do precursor nanocelulose (NW) e dos carvões HN obtidos em diferentes temperaturas, massas iniciais de 100 e 700 mg e tempo de residência de 4 h, sendo a água destilada o solvente das reações. Os parâmetros reacionais utilizados em cada reação foram listados na Tabela 5. Observa-se que os produtos de HTC apresentam alterações na sua cor, de acordo com o aumento da temperatura de reação. O precursor apresenta cor branca. O produto HTC torna-se amarelado quando a reação foi realizada a 200 °C, amarelo mais escuro a 210 °C, castanho a 220 °C e, finalmente, de cor preta a 230 °C. Isto sugere que o grau de carbonização da NW depende das temperaturas utilizadas nas reações de HTC (MELO *et al.*, 2017).

Figura 38 – Fotografias do precursor (NW) e dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica da nanocelulose.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A conversão da nanocelulose em carvão hidrotérmico através da HTC pode ser

analisada por diferentes fatores tais como, o rendimento, o carbono fixo, a densidade de energia, o HHV, a eficiência em carbono, entre outros (PARK *et al.*, 2018). O HHV é um parâmetro crucial para a avaliação do processo de conversão energética, ou seja, é a base para o balanço energético apropriado do processo HTC (LIU *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018b). Nesse cenário, a Tabela 9 mostra os valores de rendimento em massa, HHV, resíduo da curva TGA realizada sob atmosfera de nitrogênio, a análise elementar e a fórmula mínima do precursor nanocelulose e dos diferentes carvões hidrotérmicos preparados a 210, 230 e 250 °C.

Tabela 9 – Rendimento, valor energético de aquecimento, resíduos do TGA a 290 e 800 °C, composição CHN e fórmula mínima dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir da nanocelulose.

Amostra	% R	HHV (MJ/kg)	TG Resíduo (%)		CHN				Fórmula Mínima
			290 °C	800 °C	%C	%N	%H	%O*	
NW		17,11	95	17	42,23	0,66	6,46	50,65	$C_{3,5}H_{6,41}O_{3,17}N_{0,05}$
HN1	62,77	16,80	95	11	42,42	0,51	6,16	50,91	$C_{3,53}H_{6,11}O_{2,95}N_{0,04}$
HN2	13,50	25,40	90	51	65,61	0,93	4,65	28,81	$C_{5,46}H_{4,61}O_{3,18}N_{0,07}$
HN3	13,77	26,30	94	57	68,74	0,72	4,26	26,28	$C_{5,72}H_{4,22}O_{1,64}N_{0,05}$
HN4	16,99	18,32	100	38	46,19	0,58	6,01	47,22	$C_{3,85}H_{5,96}O_{2,95}N_{0,04}$

\* oxigênio calculado de acordo com a equação 4.1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de HHV foram calculados utilizando a equação 5.2 proposta por Channiwala e Parikh (2002),

$$HHV = 0.3491 \cdot C + 1.1783 \cdot H + 0.1005 \cdot S - 0.1034 \cdot O - 0.0151 \cdot N - 0.0211 \cdot cinzas \quad (5.2)$$

a fórmula mínima foi calculada a partir da análise elementar CHN, encontrando o número de mols, através da razão entre a teor do elemento (porcentagem) e a massa molar. A obtenção da fórmula mínima mostra as diferenças composicionais e, provavelmente, estruturais entre os carvões hidrotérmicos.

A amostra HN1 preparada a 210 °C apresenta um rendimento de 62,77 % e combinando com o resultado da análise elementar CHN, que mostra composição semelhante ao do precursor. Este resultado indica que a HTC da nanocelulose nesta temperatura provavelmente não ocorreu, podendo apenas as cadeias da celulose terem sofrido hidrólise. Entretanto, os rendimentos das amostras HN2 e HN3 preparadas a 230 e 250 °C sem agentes aditivos, apresentaram rendimento de aproximadamente 13 %, mostrando que a perda de massa foi superior àquela do carbono presente no precursor (42,23 %), como observado na análise elementar CHN. Assim, a conversão da nanocelulose em carbono foi de aproximadamente 1/5. Além disso,

as tendências de queda do rendimento dos carvões hidrotérmicos indicam que a estrutura dos precursores foi destruída e a matéria orgânica foi liberada durante a HTC, possivelmente, devido ao processo de carbonização (ZHUANG *et al.*, 2019). As reações de carbonização, geralmente, seguem três possíveis rotas: *i*) a primeira relacionada a converção de matéria orgânica em gás volátil através de rachaduras térmicas; *ii*) a segunda rota é a hidrólise da nanocelulose formando intermediários solúveis aquosos e/ou a formação de bio-óleo via polimerização ou reação de Maillard; *iii*) por fim, os intermediários solúveis podem simultaneamente ser convertidos em carvão, através das reações de condensação e polimerização, conseqüentemente, aumentando a proporção de carbono no carvão hidrotérmico (LUCIAN *et al.*, 2018). O rendimento da amostra HN4 preparada com KOH a 230 °C foi de aproximadamente 17 %, seria do mesmo nível do que a carbonização em meio ácido (amostra HN1). Contudo, a composição desta amostra é semelhante à composição da nanocelulose, sugerindo que a presença de KOH diminuiu o nível de desidratação ou a severidade da reação, ou seja, a reação com o KOH levou a um produto similar aquele obtido a 210 °C.

A observação da diminuição do rendimento de carvão hidrotérmico com o aumento da temperatura durante a HTC (todas as outras variáveis constantes) está bem estabelecida na literatura (VOLPE *et al.*, 2018). Mudanças elementares nos carvões hidrotérmicos durante a HTC revelaram a variação da estrutura química e da coalificação em alguma extensão com o aumento de temperatura (Tabela 9). O teor de carbono experimentou uma tendência ascendente estável, enquanto os teores de oxigênio e hidrogênio diminuem rapidamente com o aumento da temperatura, especialmente para oxigênio. Isto ocorre devido as reações de desidratação e a descarboxilação, levando à liberação de hidrogênio e oxigênio na forma de  $H_2O$  e  $CO_2$ , respectivamente (ZHUANG *et al.*, 2019).

O HHV é um parâmetro importante da biomassa e do carvão hidrotérmico, que determina a quantidade de energia presente no material. De acordo com Nizamuddin *et al.* (2018b) o HHV do carvão hidrotérmico é proporcional ao teor de carbono, que por sua vez é proporcional à temperatura da reação. Geralmente, quanto maior a temperatura de reação, maior será o teor de carbono. Conseqüentemente, mais elevado o HHV. Segundo estes autores, um aumento no teor de carbono pode resultar no decréscimo do teor de hidrogênio, intensificando as propriedades de combustão. A elevação do teor de oxigênio contido na biomassa ou nos biocombustíveis não é favorável, devido a diminuição no HHV e elevação potencial da corrosão e instabilidade térmica. Observando a Tabela 9, o HHV do carvão hidrotérmico produzido pela

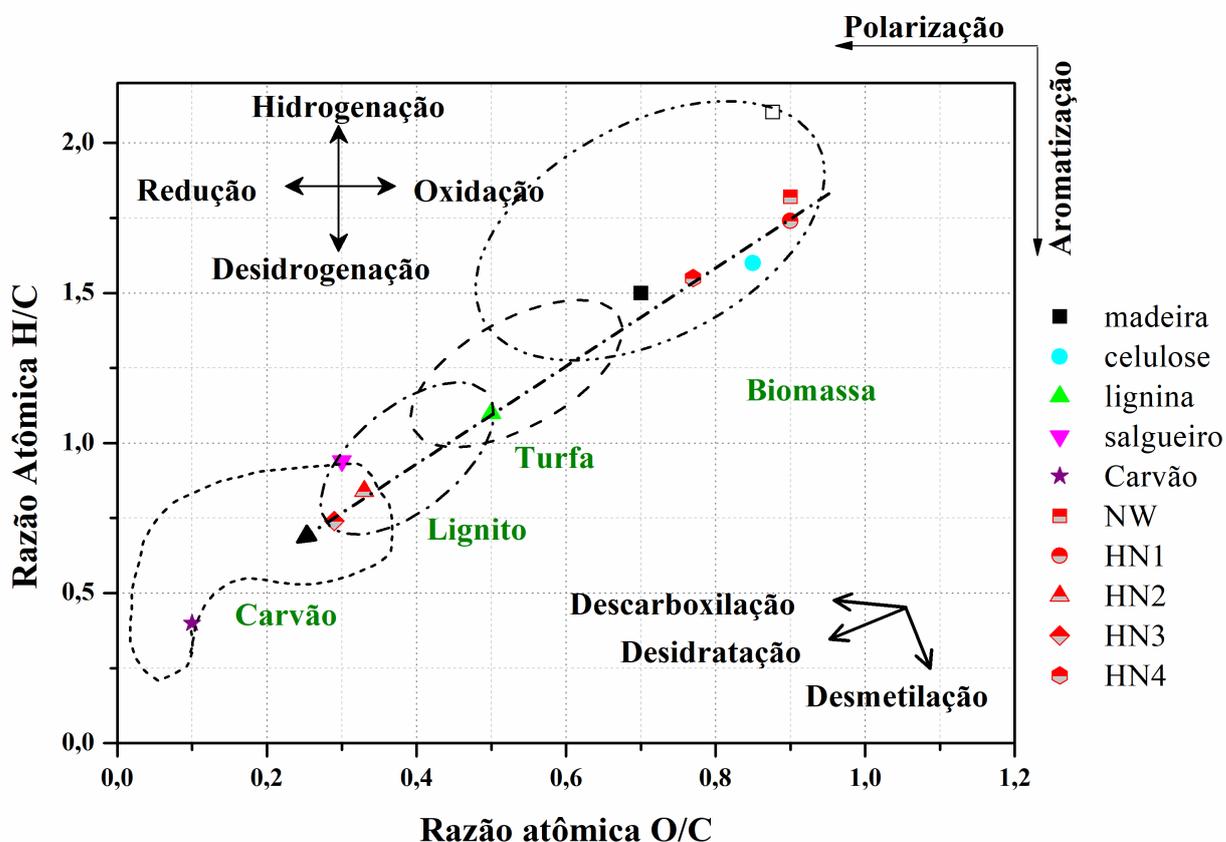
carbonização hidrotérmica da nanocelulose a 230 e 250 °C aumentou de 17,11 *MJ/Kg* para 25,4 e 26,3 *MJ/Kg*, respectivamente. Estes resultados sugerem que o carvão hidrotérmico foi formado pelo enriquecimento simultâneo do teor de carbono e a remoção de oxigênio durante o processo HTC, resultando em melhores propriedades energéticas e de combustão do carvão hidrotérmico. Este resultado é concordante com a análise elementar CHNS e da fórmula mínima.

O efeito da temperatura da reação na composição dos produtos sólidos da HTC da nanocelulose pode ser analisado via diagrama de Van Krevelen (vide Figura 39). Tal diagrama mostra a mudança composicional dos carvões hidrotérmicos, obtidos pela HTC da nanocelulose em função da temperatura com o tempo de permanência constante de 4 h. O carvão hidrotérmico obtido a 210 °C (HN1) não apresentou mudança composicional significativa, quando comparado ao precursor. Desta forma, tanto a inspeção visual (vide Figura 38), quanto o diagrama de Van Krevelen (Figura 39), indicaram que a HTC da nanocelulose a 210 °C levou a formação de material com características próximas aquelas da matéria-prima. Além disso, a amostra preparada a 230 °C (NH4) em meio reacional básico de KOH (pH inicial de aproximadamente 12), apresentou um padrão de decomposição próximo ao da reação realizada a 210 °C, também indicando semelhanças composicionais destes carvões hidrotérmicos e o precursor. Diante destas observações podemos formular uma hipótese de que "o íon  $H^+$  pode atuar como catalisador e sua baixa concentração pode retardar a reação de carbonização hidrotérmica da nanocelulose", corroborando com Reza *et al.* (2015a).

Os valores das razões atômicas *O/C* e *H/C* dos carvões hidrotérmicos foram comparados com os diferentes tipos de materiais carbonáceos naturais, incluindo turfa, lignita e carvão. Desta comparação (Figura 39) pode-se concluir que os carvões hidrotérmicos obtidos foram comparáveis a diferentes tipos de carvão em termos de qualidade de combustível, dependendo da temperatura de reação. As amostras HN2 e HN3 apresentaram razões atômicas *O/C* e *H/C* entre a lignita e o carvão betaluminoso. Os vetores para as três prováveis reações químicas, isto é, desidratação, descarboxilação e desmetilação, foram adicionados ao diagrama de Van Krevelen e ilustram que a reação termoquímica dominante é a desidratação. A proeminência da desidratação sobre outros mecanismos de reação foi encontrada como uma tendência geral durante a HTC da biomassa lignocelulósica (REZA *et al.*, 2018).

A mistura de 0,7 g de nanocelulose com 60 mL de água destilada apresentou pH 3,36 (vide Tabela 5). O baixo valor de pH é devido ao método de obtenção da nanocelulose. A HTC desta mistura em temperaturas iguais a 230 e 250 °C (amostras HN2 e HN3 respectivamente),

Figura 39 – Diagrama de Van Krevelen para os produtos da HTC da nanocelulose e comparados algumas biomassas e produtos de decomposição natural da matéria orgânica.



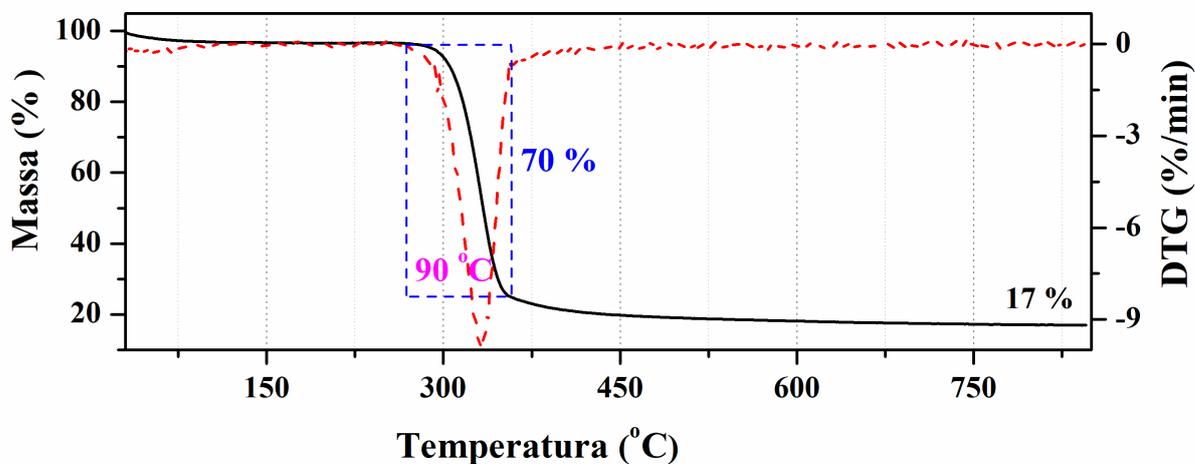
Fonte: Elaborado pelo autor.

intensificou o grau de desidratação, ou seja, aumentou o teor de carbono e diminuiu o teor de oxigênio. Além disso, estes carvões apresentaram razões  $O/C$  e  $H/C$  semelhantes, indicando grau de carbonização de mesma magnitude. Dessa forma, o parâmetro temperatura apresenta-se como de fundamental importância para o controle da composição dos carvões hidrotérmicos.

A degradação térmica sob atmosfera inerte ( $N_2$ ) da nanocelulose é mostrada na Figura 40 juntamente com a curva de DTG. Na curva de TGA tem-se um evento térmico característico de perda de água na estrutura e/ou da liberação de gás carbônico (LIU *et al.*, 2018; ZHUANG *et al.*, 2018), centrada em aproximadamente  $330\text{ }^\circ\text{C}$ , como indicado pelos resultados de DTG, corroborando com os resultados de FTIR que serão apresentados posteriormente. A curva TGA revelou que o sólido residual é de aproximadamente 15 %.

A Tabela 5 também mostra as temperaturas de reação e os parâmetros reacionais (massa inicial, pH inicial, pH final, massa recuperada e o rendimento após a reação de HTC) utilizados. Observou-se que a massa recuperada das amostras diminuiu gradativamente na medida

Figura 40 – Curvas TG/DTG em atmosfera de  $N_2$  para a nanocelulose.



Fonte: Elaborado pelo autor.

em que a temperatura foi aumentando. Além disso, os dados de preparação indicaram que as amostras obtidas usando massa inicial de 0,1 g e temperaturas entre 230 e 260 °C apresentaram massa recuperada de aproximadamente 0,001 g, ou seja, um rendimento de aproximadamente 1 %. Já as amostras obtidas com massa inicial de aproximadamente 0,7 g apresentaram um rendimento em torno de 13 a 17 %, independente da temperatura reacional. O resíduo a 800 °C da análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio da nanocelulose (vide Figura 40) foi 17 %, indicando que a carbonização da nanocelulose via HTC poderia levar à perda de 80-90 % da massa inicial do precursor, como mostrado pelos resultados dos rendimentos dos carvões hidrotérmicos preparados com 0,7 g. No entanto, as amostras obtidas com massa inicial de 0,1 g estão de acordo com os resultados de TGA somente para o intervalo de temperatura reacional de 200 a 220 °C. Na outra faixa de temperatura (230 e 260 °C), a massa recuperada foi menor do que 10 mg. Adicionalmente, foi observada uma intensificação do grau de desidratação pelo diagrama de Van Krevelen, possivelmente, levando à degradação das fibras da nanocelulose (LIN *et al.*, 2016). Contudo vale ressaltar também que a baixa razão massa do precursor/volume do meio reacional (1/600 g/mL), dificulta a recuperação do sólido e as respectivas lavagens na centrifugação. Assim, estas suposições poderiam ser responsáveis pelo menor rendimento sólido para as amostras preparadas com 0,1 g do precursor.

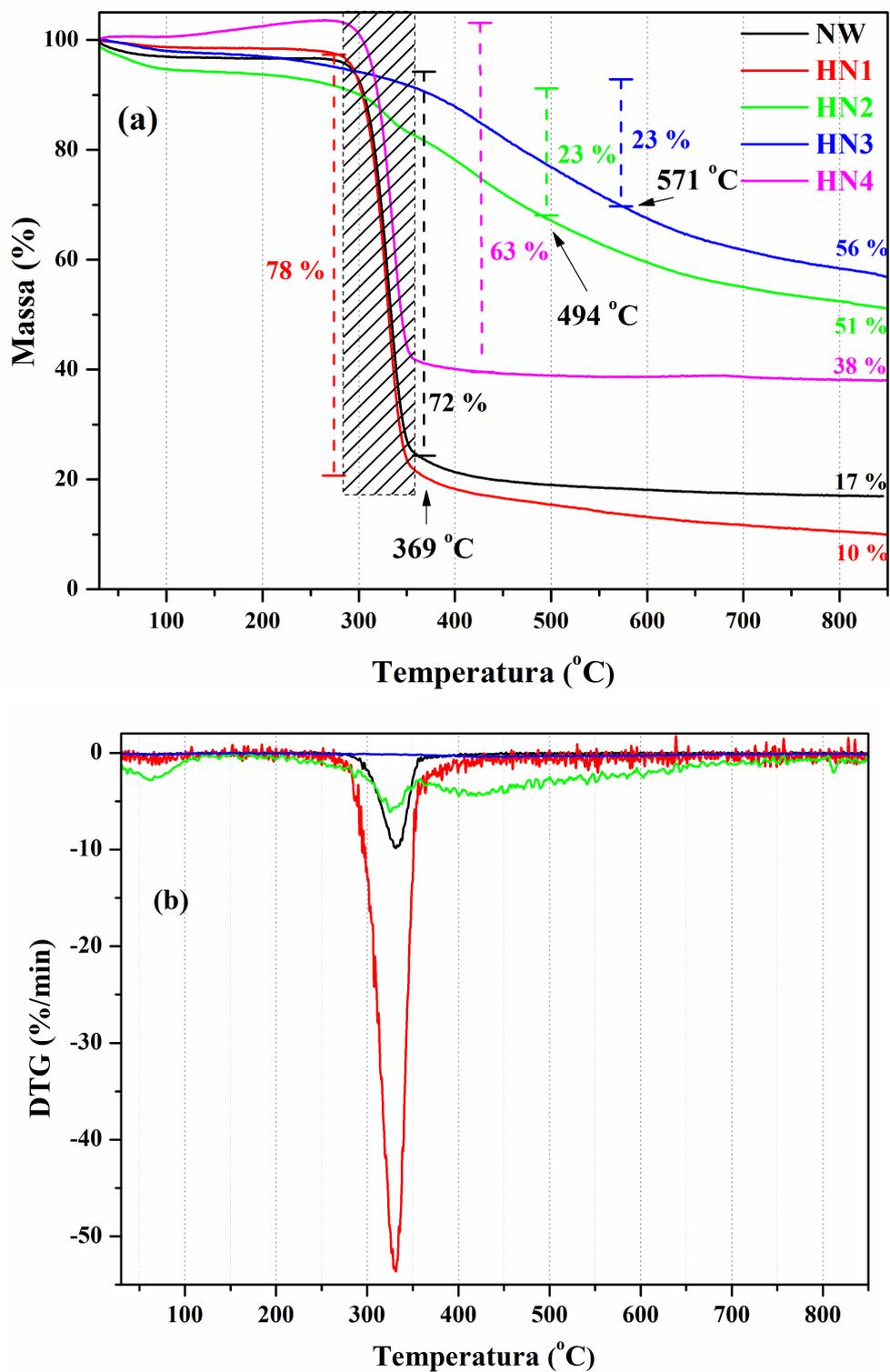
As curvas TGA/DTG em atmosfera inerte ( $N_2$ ) do carvão hidrotérmico, obtido pela HTC da nanocelulose em diferentes temperaturas (210, 230 e 250 °C) por 4 h e com massa inicial

de aproximadamente 0,7 g são mostradas nas Figuras 41a e 41b. Tais curvas exibem dois eventos térmicos característicos, um referente à perda de água adsorvida e o outro referente à liberação de matéria volátil (MAU; GROSS, 2018). Observou-se que a liberação de água adsorvida ocorreu em até aproximadamente 200 °C, e que a quantidade de água liberada dependeu da temperatura da reação da carbonização, sendo que o precursor liberou 4 %. Já para os carvões hidrotérmicos, o teor de água liberada foi de 2 a 7 %. As curvas TGA revelaram ainda que as propriedades térmicas do carvão hidrotérmico obtido a 210 °C (HN1) são semelhantes àsquelas do precursor. Enquanto que os carvões hidrotérmicos obtidos a 230 e 250 °C possuem propriedades térmicas semelhantes entre si, além de apresentarem maior estabilidade térmica quando comparado ao precursor, provavelmente, devido ao menor teor de matéria volátil e maior teor de carbono fixo. Consequentemente, apresentaram maior HHV.

As curvas DTG dos carvões hidrotérmicos apresentaram um perfil dependente da temperatura de reação. Observou-se que a temperatura inicial do evento relacionado à liberação de matéria volátil ou água estrutural aumentou gradualmente de 267 para 285 °C com o aumento da temperatura de reação. Além disso, a temperatura final deste evento diminuiu de 393 para 357 °C com o aumento de temperatura. Isso indica que o aumento da temperatura de reação diminuiu o teor de matéria volátil presente no carvão hidrotérmico. De acordo com Lin *et al.* (2016) isto implica em uma maior dificuldade de ignição dos carvões hidrotérmicos em comparação ao precursor. Os autores indicaram que a temperatura de ignição dos carvões hidrotérmicos diminuiu devido ao baixo teor de matéria volátil. Além disso, uma diminuição no teor da matéria volátil conduz a um aumento do carbono fixo, aumentando a estabilidade térmica em atmosfera de  $N_2$ .

A curva TGA da amostra HN4 indicou menor perda de matéria volátil e maior teor de carbono fixo em comparação ao precursor. Contudo, o perfil da curva foi semelhante ao perfil da curva de TGA da nanocelulose. Além disso, ao comparar os carvões hidrotérmicos preparados nas mesmas condições experimentais (tempo, temperatura e massa) e com pH diferentes (3,3 e 12), a amostra gerada em pH básico (HN4) apresentou menor teor de carbono fixo e maior quantidade de matéria volátil em relação às amostras geradas em pH ácido (HN2 e HN3). Dessa forma, os resultados expressos nas análises termogravimétricas reforçam que o pH do meio reacional atua como um retardador (pH básico) ou um catalisador (pH ácido) (STUTZENSTEIN *et al.*, 2018; REZA *et al.*, 2015a), corroborando com a informação disposta no diagrama de Van Krevelen. De acordo com Stutzenstein *et al.* (2018) o aumento de pH inicial tem o efeito de

Figura 41 – (a) Curva TGA e (b) curva DTG para os produtos de carbonização hidrotérmica da nanocelulose.



Fonte: Elaborado pelo autor.

aumentar a massa recuperada de carvão hidrotérmico, enquanto que a redução de pH intensifica a reação de hidrólise durante o processo HTC. No entanto, os autores mostraram que a razão

atômica  $O/C$  diminui com o aumento de pH. Tal comportamento seria devido a realização da HTC na presença de ácido cítrico como meio reacional (pH=3,3), ocasionando o aumento dos grupos oxigenados. Diante do exposto, os autores afirmaram que os compostos ricos em oxigênio se difundem preferencialmente na água do processo. Logo espera-se aumento do grau de carbonização em pH mais baixo. Os resultados apresentados no diagrama de Van Krevelen (vide Figura 39) mostraram que a razão atômica  $O/C$  diminuiu com a diminuição do pH, indicando que a acidez advinda da nanocelulose atuou como um catalisador da HTC.

As amostras HN1, HN4 e precursor apresentaram HHV aproximadamente iguais, indicando semelhança composicional e térmica, confirmando os resultados das análises elementar CHN e termogravimétrica. No entanto, os carvões hidrotérmicos produzidos a 210 °C apresenta alto teor de oxigênio, levando à formação de estruturas desordenadas quando ocorre a carbonização do precursor. Ao passo que, a reação a 250 °C apresenta baixo teor de oxigênio, levando à formação de estruturas mais aromatizadas, consequentemente, aumentando a estabilidade térmica do carvão hidrotérmico (MAU; GROSS, 2018), conforme mostrado nas curvas TGA das amostras HN1 e HN3.

O padrão de difração de raios X da nanocelulose é mostrado na Figura 42. A partir dos picos de difração ( $2\theta$ ), largura a meia altura (FWHM) e pelas Equações 5.3, 5.4 e 5.5 adiante calculou-se: a distância interplanar ( $d$ ) dos principais picos de difração; o tamanho médio do cristalito da direção normal ao plano de difração ( $L_{002}$ ) e; o índice de cristalinidade ( $CI$ ) para a nanocelulose:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.3)$$

$$L_{002} = \frac{k\lambda}{FWHM(2\theta) \cos \theta} \quad (5.4)$$

$$CI = \frac{I_{002} - I_{amorpho}}{I_{002}} \quad (5.5)$$

onde  $k$  é a constante de Scherrer ( $k = 0,89$  para a celulose) que depende da geometria da partícula,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  $CuK\alpha$  (0,154 nm),  $I_{002}$  é intensidade do plano

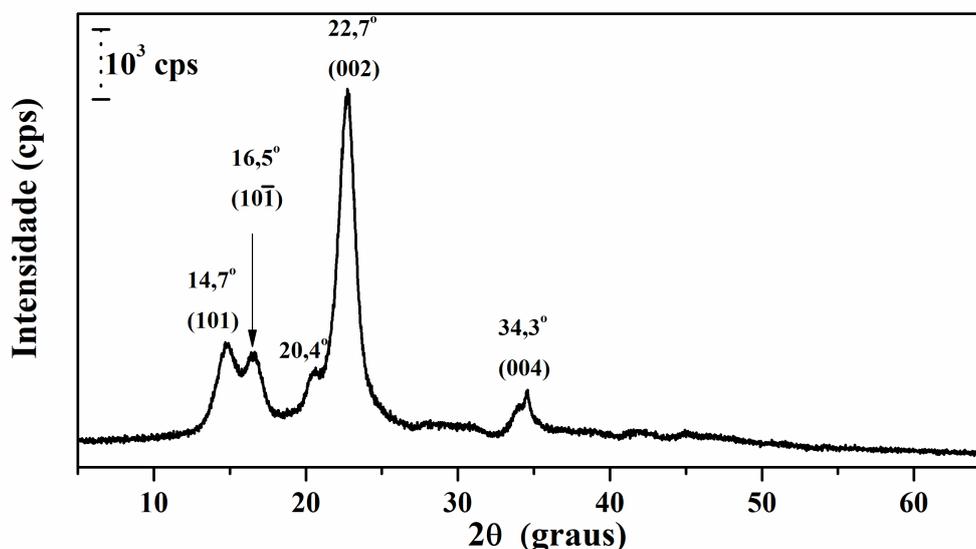
de reflexão situado em aproximadamente  $22,7^\circ$  ( $2\theta$ ), e por fim,  $I_{amorfo}$  é intensidade do halo amorfo situado entre  $14,7$  e  $22,7^\circ$  ( $2\theta$ ).

A nanocelulose apresenta  $CI$  de 91 %, a distância interplanar para os planos 101,  $10\bar{1}$  e 002 são de 5,92, 5,13 e 4,05 Å, respectivamente (Figura 42). O tamanho do cristalito para o plano 002 é 10,57 nm. A celulose apresenta seis diferentes polimorfos cristalinos conhecidos: celulose I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> e IV<sub>II</sub> (FESTUCCI-BUSELLI *et al.*, 2007). Celulose I e II são encontradas na natureza, enquanto os demais tipos são obtidos artificialmente por tratamentos químicos ou térmicos. Os picos de difração por volta de 14,1, 16,2, 22,3 e 34,3° ( $2\theta$ ) poderiam ser atribuído aos planos cristalinos da celulose I (NISHIYAMA *et al.*, 2002; NISHIYAMA *et al.*, 2003; NISHIYAMA *et al.*, 2012). Já os picos por volta de 13,5, 20,4, 22,7 e 33,5° ( $2\theta$ ) poderiam ser atribuídos à celulose II. Desta forma, a nanocelulose tem estrutura semelhante à celulose I (NISHIYAMA *et al.*, 2002; NISHIYAMA *et al.*, 2003; NISHIYAMA *et al.*, 2012), precursor utilizado nesta TESE.

A celulose I possui um arranjo cristalino com cadeias numa orientação paralela ao eixo da microfibrila, consistindo em duas formas cristalinas diferentes dependendo das pontes de hidrogênio, sendo elas a celulose  $I_\alpha$  e  $I_\beta$  (FESTUCCI-BUSELLI *et al.*, 2007). A celulose  $I_\alpha$  possui uma estrutura cristalina triclinica (parâmetros de célula:  $a = 6,717$  Å,  $b = 5,962$  Å,  $c = 10,400$  Å,  $\alpha = 118,08^\circ$ , grupo espacial  $P1$ ) (NISHIYAMA *et al.*, 2002; NISHIYAMA *et al.*, 2003; NISHIYAMA *et al.*, 2012; KHAJAVI *et al.*, 2011). Já a celulose  $I_\beta$  possui estrutura cristalina monoclinica (parâmetros de célula:  $a = 7,784$  Å,  $b = 8,201$  Å,  $c = 10,38$  Å,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ , e  $\gamma = 96,5^\circ$ , grupo espacial  $P2_1$ ) com duas cadeias de celulose por célula unitária (NISHIYAMA *et al.*, 2002; NISHIYAMA *et al.*, 2003; NISHIYAMA *et al.*, 2012; KHAJAVI *et al.*, 2011). Segundo Park *et al.* (2010) as quantidades relativas da celulose  $I_\alpha$  e  $I_\beta$  variam de acordo com a origem, sendo a fase  $I_\beta$  mais abundante em plantas. Diante disso, provavelmente, a nanocelulose possui estrutura com maior quantidade de celulose  $I_\beta$  devido ao seu precursor ser a celulose de algodão (SPAGNOL, 2013).

Os difratogramas dos carvões hidrotérmicos, mostrados na Figura 43, revelaram que a estrutura do precursor (Figura 43(a)) foi totalmente alterada para as amostras obtidas a 230 (Figura 43(f)) e 250 °C (Figura 43(g)), sem a adição de KOH. Porém, a reação a 230 °C ainda observou-se no difratograma, um pequeno pico por volta de  $22,7^\circ$  ( $2\theta$ ), conforme indicado pela seta (Figura 43(f)). Por outro lado, o padrão de difração do carvão hidrotérmico produzido em pH básico permaneceu semelhante àquele da nanocelulose, corroborando com os resultados de

Figura 42 – Difratoograma de raios-X do precursor (nanocelulose).



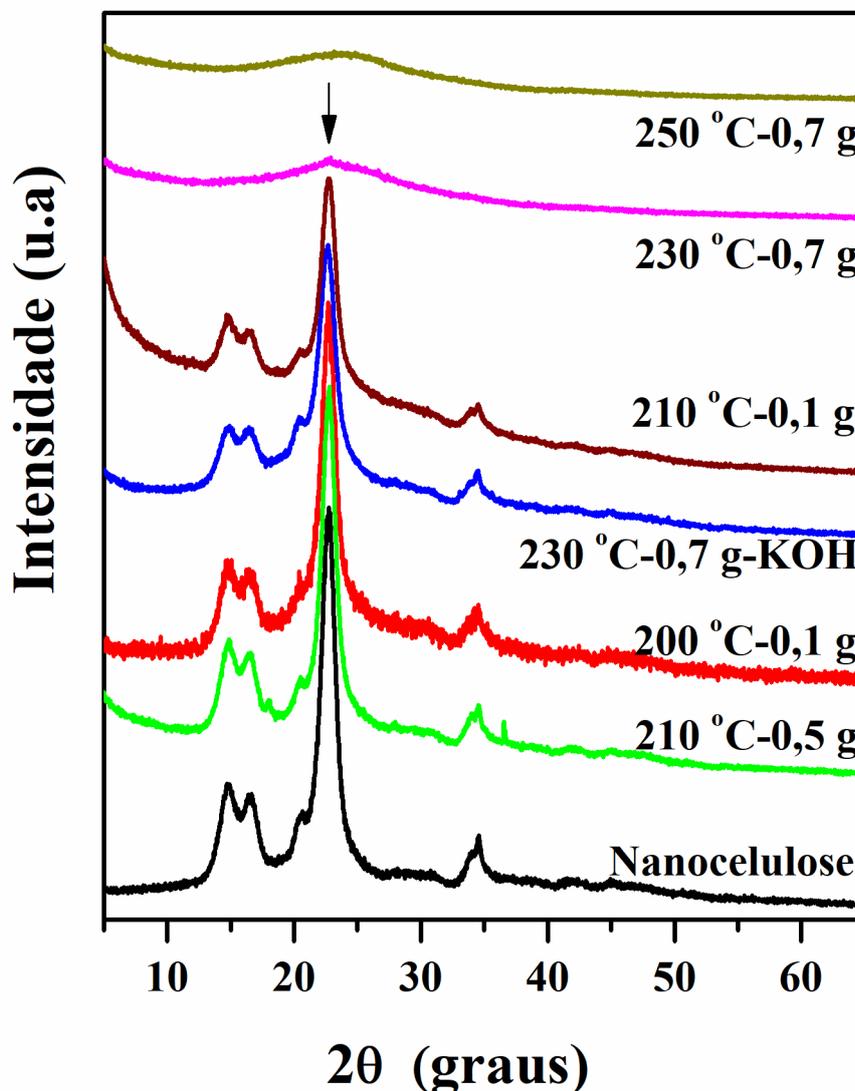
Fonte: Elaborado pelo autor.

análise elementar (CHN) e análise térmica (TGA). A degradação completa da nanocelulose foi observado para a amostra HN3. Contudo esta apresentou estrutura de baixo ordenamento, típica de carbono amorfo, conforme relataram também outros autores consultados (MAU; GROSS, 2018).

Saqib *et al.* (2018) realizaram a HTC de comida desperdiçada, em temperaturas de 200, 250 e 300 °C por 1 h, usando um reator com capacidade de 1 L usando 100 g do precursor suspensa em 300 g de água deionizada. Os autores também mostraram por XRD que os carvões hidrotérmicos possuem baixo ordenamento estrutural, exibindo a natureza amorfa das amostras. No entanto, apontaram a presença do plano (002) entre 18,5 a 24,94° (2θ) para o carvão hidrotérmico. Além disso, indicaram que a temperatura de reação intensificou o grau de cristalinidade do carvão hidrotérmico e atribuíram o aumento da largura de linha com a elevação da temperatura às reflexões entre camadas aromáticas policíclicas irregulares do carbono amorfo. Desta forma, os carvões hidrotérmicos obtidos pela HTC da nanocelulose podem apresentar grupos aromáticos em sua estrutura. Contudo, estes materiais apresentaram baixo ordenamento a médias e longas distâncias.

Investigações adicionais da composição química e estrutural da nanocelulose e dos carvões hidrotérmicos podem ser obtidas usando a espectroscopia FTIR, que fornecem informações sobre os grupos funcionais presentes na superfície da amostra. Os espectros FTIR dos carvões hidrotérmicos obtidos em diferentes temperaturas e com massa inicial de 0,1 g estão apresentados na Figura 44a. A Figura 44b mostra a evolução da posição dos modos

Figura 43 – Difratogramas de raios-X do precursor e dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir da HTC da nanocelulose nas condições indicadas.

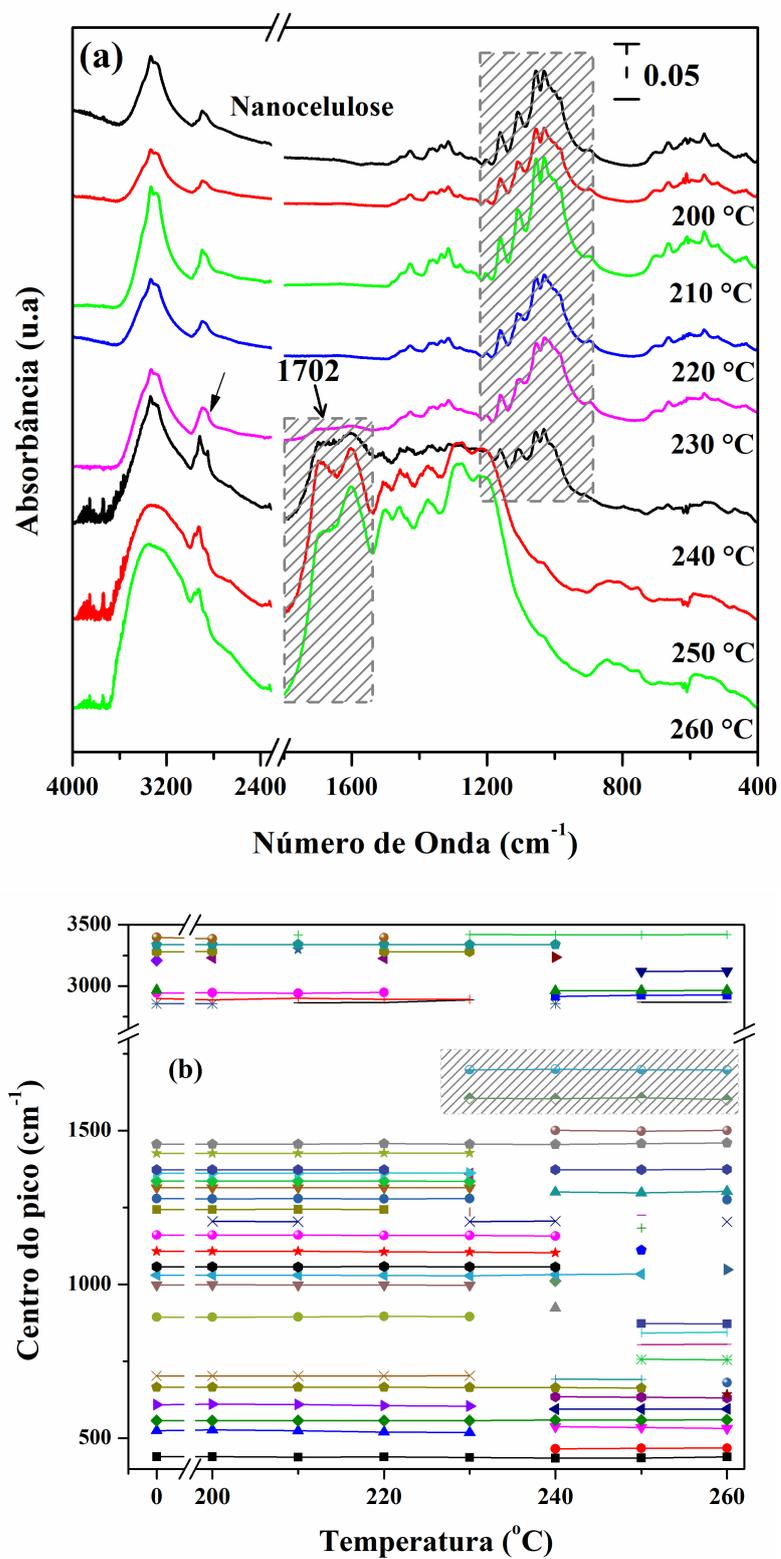


Fonte: Elaborado pelo autor.

vibracionais com o aumento da temperatura de reação. Os resultados indicaram que não há diferenças significativas nos modos vibracionais dos carvões hidrotérmicos obtidos no intervalo de temperatura de 200-220 °C (amostras HN5, HN6 e HN7). Por outro lado, os espectros FTIR dos carvões hidrotérmicos apresentaram modificações nas amostras obtidas a partir de 230 °C, como indicado na atribuição tentativa dos modos vibracionais abaixo:

1. A banda larga entre 3400 a 3100  $cm^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento OH da água adsorvida ou das hidroxilas da nanocelulose ou são ligações OH da própria estrutura do carvão hidrotérmico. No precursor essa banda é mais estreita, possivelmente, devido à

Figura 44 – (a) Espectros FTIR dos diferentes carvões hidrotérmicos a partir da decomposição de 0,1 g de nanocelulose nas temperaturas indicadas por 4 h. (b) Evolução da posição dos modos vibracionais em função da temperatura de reação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

natureza mais homogênea das hidroxilas presentes. Por outro lado, observa-se que o carvão hidrotérmico obtido em temperaturas superiores a 230 °C, apresenta um alargamento desta banda. Como o principal mecanismo de formação do carvão hidrotérmico é a desidratação, indicado pelo diagrama de Van Krevelen mostrado na Figura 39, esta banda deveria diminuir e não intensificar. Possivelmente, isto ocorreu devido à adsorção de maiores quantidades de água, conforme as curvas TGA do produto de carbonização e pela mudança do perfil da ligação *OH*, principalmente, nas extremidades da cadeia componentes do carvão hidrotérmico (parte hidrofílica).

2. Os modos entre 2980-2800  $cm^{-1}$  são referentes aos estiramentos simétricos e antissimétricos de  $CH_2$  alifáticos. Os carvões hidrotérmicos preparados com temperaturas iguais ou superiores a 230 °C revelarem vibrações dos grupos  $CH_2$  e  $CH_3$ . A diminuição desta banda indicaria o mecanismo de desmetilação durante a reação de HTC, o que não ficou claro a partir dos espectros FTIR. No entanto, a partir da análise CHNS foi possível obter esta informação de forma concisa, como mostrado no diagrama Van Krevelen (que o principal mecanismo de carbonização foi a desidratação);
3. O surgimento da banda por volta de 1702  $cm^{-1}$ , referente à vibração  $C = O$  de ácido carboxílico, indica a oxidação do carbono no meio ácido;
4. O surgimento da banda em aproximadamente 1580  $cm^{-1}$ , atribuída à ligação  $C=C$ , é um indício da aromatização do carvão no processo HTC. Com a elevação da temperatura tem-se uma intensificação desta banda, ou seja, aumenta-se o grau de carbonização. Tal resultado corrobora com aqueles da análise elementar CHNS;
5. A nanocelulose apresenta bandas em 1425  $cm^{-1}$  associado a vibrações intermoleculares da ligação de hidrogênio presentes no anel glicosídicos (HAAFIZ *et al.*, 2013). As bandas situadas por volta de 1460, 1430, 1372, 1335 e 1320  $cm^{-1}$  podem ser atribuídas a deformação  $C - H$ , vibrações de flexão  $COH$  e  $HCC$  típicas de celulose cristalina (GONZALEZ *et al.*, 2014). Estas bandas são modificadas na formação do carvão hidrotérmico. Para reações realizadas em temperaturas iguais ou superiores a 230 °C ocorrem a destruição e surgimento de novos grupos funcionais. Desta foram, as bandas na região 1400-1000  $cm^{-1}$  estão relacionadas às vibrações  $C-O$ ,  $O-H$  de carbonilas, carboxilas, hidroxilas, éster e éter, indicando a funcionalização dos carvões hidrotérmicos, ou seja, a presença de grupos funcionais na superfície diferentes daqueles observados no precursor;
6. O precursor apresenta uma banda na região de 1160  $cm^{-1}$  característica da celulose e

referente a estiramentos C-O-C (ligação do anel glicosídico) (GONZALEZ *et al.*, 2014). Além disso, as bandas por volta de 1060 e 1030  $cm^{-1}$  são atribuídas ao alongamento simétrico de álcool primário (C-O) e estiramento C-O (REHMAN *et al.*, 2014). No entanto, observa-se que estas bandas diminuem de intensidade ou desaparecem dependendo da temperatura de reação. A diminuição da intensidade destas ligações ocorre devido a reação de desidratação no processo HTC, levando ao desaparecimento destas bandas quando o carvão hidrotérmico é preparado em temperaturas superiores a 230 °C;

7. A banda por volta de 890  $cm^{-1}$  no precursor está associado à ligações  $\beta$ -glicosídica entre as unidades de açúcar (HAAFIZ *et al.*, 2013; REHMAN *et al.*, 2014). No carvão hidrotérmico observa-se que esta banda diminui de intensidade ou desaparece dependendo da temperatura de reação;
8. Os carvões hidrotérmicos preparados a temperaturas superiores a 230 °C apresentaram uma banda por volta de 790  $cm^{-1}$  atribuído a vibração C-H do anel aromático, indicando a formação de estruturas aromáticas não-polar e hidrofóbicas (KANG *et al.*, 2012; PAUL *et al.*, 2013).
9. Às vibrações por volta de 670  $cm^{-1}$  na nanocelulose são referentes as deformações C-OH do anel glicosídico fora do plano (PAVIA *et al.*, 2010). A diminuição ou desaparecimento desta banda está relacionada ao mecanismo de desidratação do precursor durante a carbonização hidrotérmica.

Os espectros FTIR dos carvões hidrotérmicos, preparados pela HTC de 0,1 g de nanocelulose, mostraram uma pequena modificação estrutural, quando a reação ocorre a 230 °C, observada pela presença das ligações C=O e C=C. Contudo, as bandas do anel glicosídico permaneceram, indicando que esta temperatura não foi suficiente para a carbonização completa da nanocelulose. Para a decomposição completa a temperatura necessária foi de 250 °C.

Para a avaliação dos parâmetros reacionais massa e pH, foram realizados experimentos com diferentes massas (0,1 e 0,7 g), onde observou-se que ao aumentar a massa inicial do precursor diminuiu o pH inicial da dispersão (nanocelulose e água destilada) de 4,8 para 3,54 quando a massa aumenta de 0,1 para 0,7 g (vide Tabela 5). Isto ocorre provavelmente devido à metodologia empregada na obtenção da nanocelulose, hidrólise ácida. Ao realizar o tratamento com ácido sulfúrico na celulose, possivelmente, os grupos ácidos não foram totalmente retirados da superfície e/ou poros da nanocelulose. Com a diminuição do pH espera-se uma aceleração nas reações HTC. De modo contrário, o aumento de pH retarda a formação do carvão hidrotérmico.

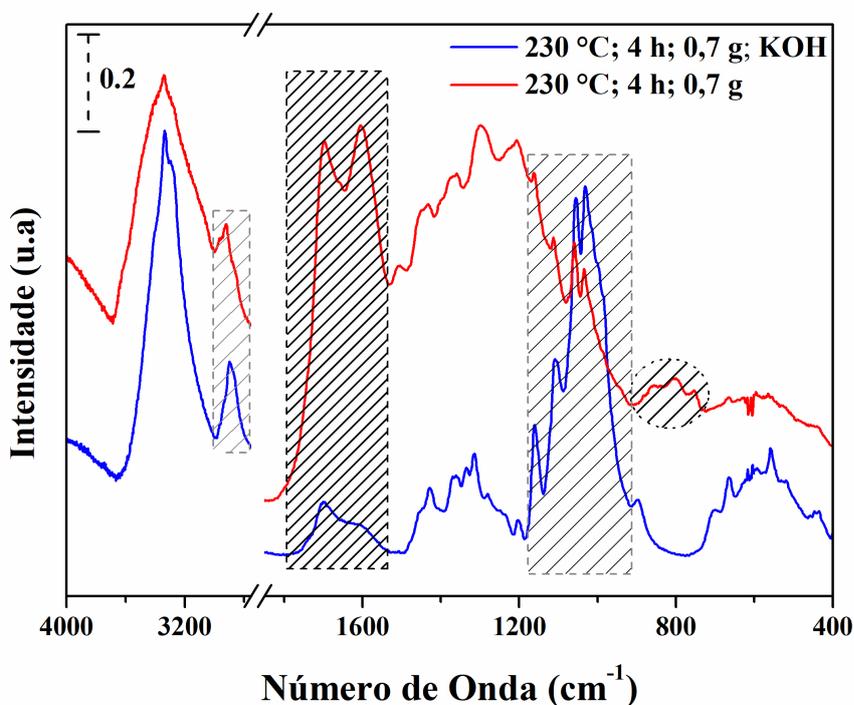
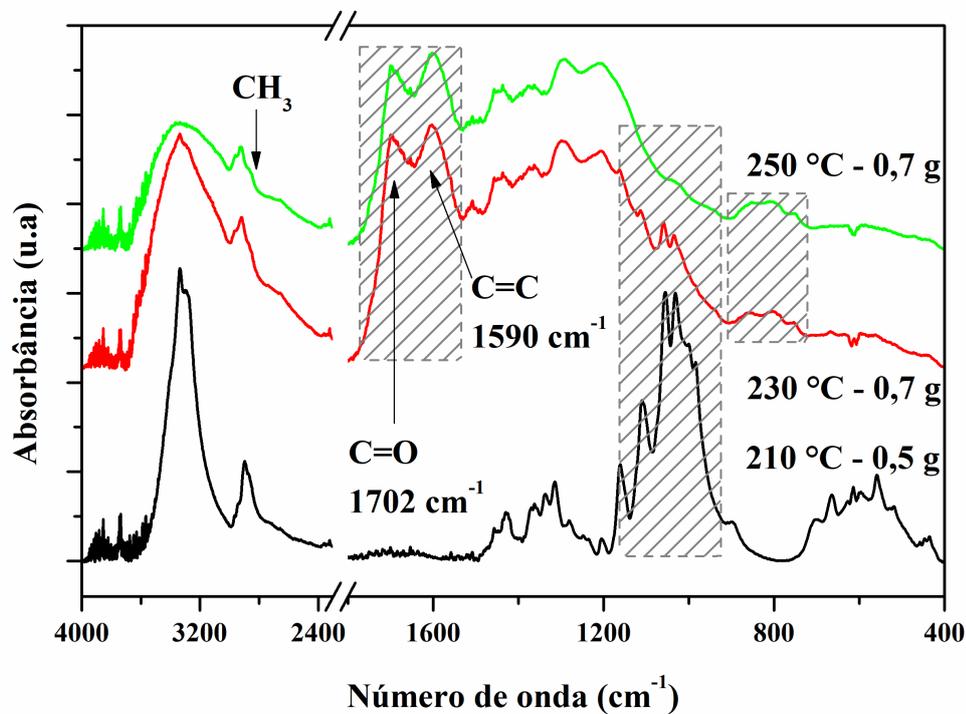
Para verificar esta hipótese foi realizado um experimento de carbonização em meio básico (KOH). Os espectros FTIR mostrados nas Figuras 45a e 45b suporta a conjectura.

A atribuição dos modos vibracionais destes espectros foi realizado anteriormente. O espectro FTIR do carvão hidrotérmico obtido a 230 °C ainda apresenta bandas referentes às vibrações C-O, associados às ligações intramolecular e intermolecular dos anéis glicosídicos. Observa-se que os modos vibracionais do carvão hidrotérmico obtido a 210 °C por 4 h partindo de 0,7 g (amostra HN1) é semelhante ao produto de HTC da nanocelulose obtido a 230 °C por 4 h partindo de 0,7 g, mas pH 12 ajustado com KOH (HN4), sendo os espectros das amostras semelhantes ao do precursor. Assim, comparando os espectros das amostras preparadas nas mesmas condições experimentais (temperatura, tempo e massa), mas avaliando o meio reacional, observa-se um retardo na reação de carbonização hidrotérmica em meio básico. Por outro lado, os carvões hidrotérmicos (HN8 e HN2) obtidos com diferentes massas iniciais do precursor (100 mg-pH 4,6 e 0,7 g-pH 3,3), mas na mesma temperatura (230 °C) e o mesmo tempo de residência (4 h), apresentam diferentes espectros, principalmente nas regiões 1700-1000  $cm^{-1}$ . Assim a acidificação acelerou a reação de carbonização. A Figura 45b mostra o perfil espectral entre os produtos de HTC (HN2 e HN4), preparados nas mesmas condições 230 °C, 0,7 g e 4 h, mas meio distintos. Em suma, o pH (a concentração de íons de  $H^+$ ) atua como um catalisador ou retardador da reação HTC.

Lu *et al.* (2013) realizaram a carbonização hidrotérmica da celulose e avaliaram a influência do tempo e da temperatura de reação. Os autores indicaram que após o desaparecimento significativo da celulose, o carbono é predominantemente convertido em compostos furânicos, aromáticos e alquílicos. Adicionalmente, à medida que o tempo de reação aumenta, há uma ligeira diminuição nos carbonos furânicos, porém os carbonos aromáticos aumentam. Além disso, os autores propuseram que a redução dos grupos furânicos pode ser resultado da condensação intramolecular e desidratação, contribuindo para a geração de estruturas aromáticas mais condensadas. De acordo com Kang *et al.* (2012) o aumento da temperatura de reação diminui o teor de oxigênio no produto de HTC, diminuindo assim a quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio. Consequentemente, a perda de oxigênio observada nos sólidos recuperados correlaciona com diminuição dos grupos furânicos.

A imagem SEM do precursor (Figura 46) revelou que suas partículas possuem morfologia do tipo placa, sendo estas placas formadas por aglomerados de bastões. Tal morfologia indica que, possivelmente, a hidrólise ácida da celulose (metodologia usada na obtenção da

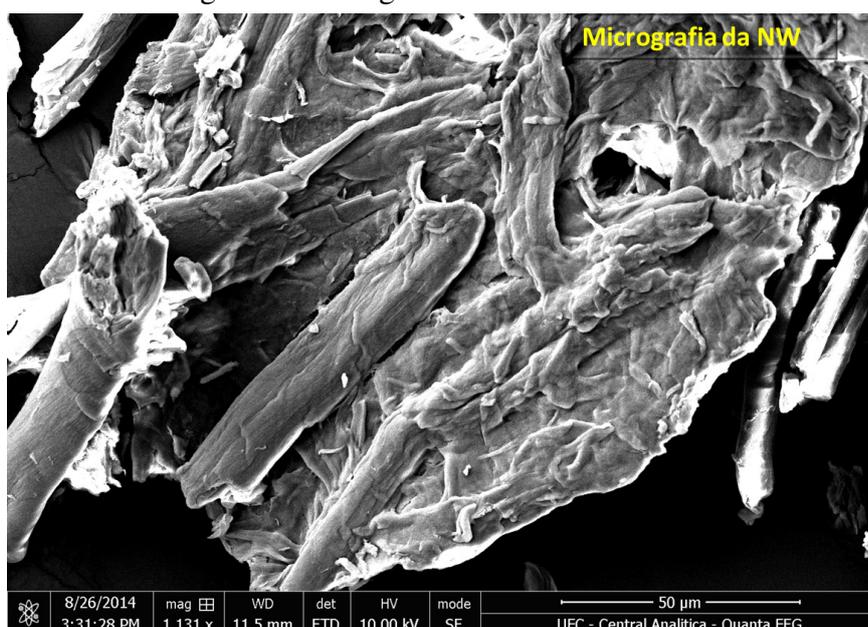
Figura 45 – (a) Espectros FTIR dos diferentes carvões hidrotérmicos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de 0,7 g de nanocelulose a 210 (HN1), 230 (HN2) e 250 °C (HN3). (b) Espectros FTIR dos carvões hidrotérmicos obtidos a 230 °C utilizando 0,7 (HN2) e 0,7 g (HN4) de nanocelulose, mas em meios reacionais de KOH (HN4) e sem adição de aditivos (HN8).



Fonte: Elaborado pelo autor.

nanocelulose), não transformou completamente todas as partes moles da celulose. Entretanto, ao realizar o HTC da nanocelulose a 210 °C usando 0,7 g, a morfologia tipo placa foi perdida (Figura 47), restando os bastões. Possivelmente, isto ocorreu pelo processo HTC ser de fora para dentro, ou seja, o método de carbonização hidrotérmica atua sobre a superfície do precursor realizando uma hidrólise, conseqüentemente quebrando as cadeias da celulose e eliminando as partes moles (amorfas), conforme observado no padrão de difração da Figura 42. Por fim, as partes cristalinas também são carbonizadas, dessa forma o precursor perde sua morfologia, dependendo da severidade da reação (Figuras 48 e 49). De acordo com Paul *et al.* (2013) a divisão hidrolítica começa nas regiões amorfas da celulose, de modo que o grau de cristalização da celulose aumenta com a hidrólise. Além disso, os autores descrevem que a reação de hidrólise da celulose é um processo relativamente rápido, ocorre em temperaturas abaixo de 200 °C, enquanto a cristalização é um processo mais lento.

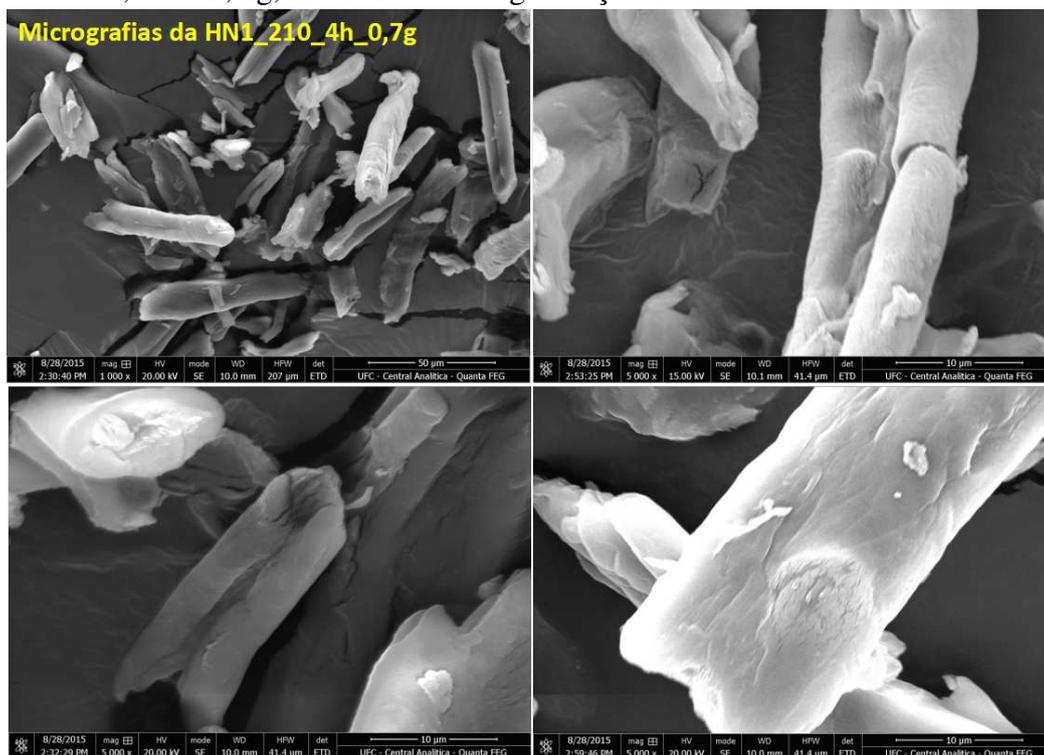
Figura 46 – Imagem SEM da nanocelulose.



Fonte: Elaborado pelo autor.

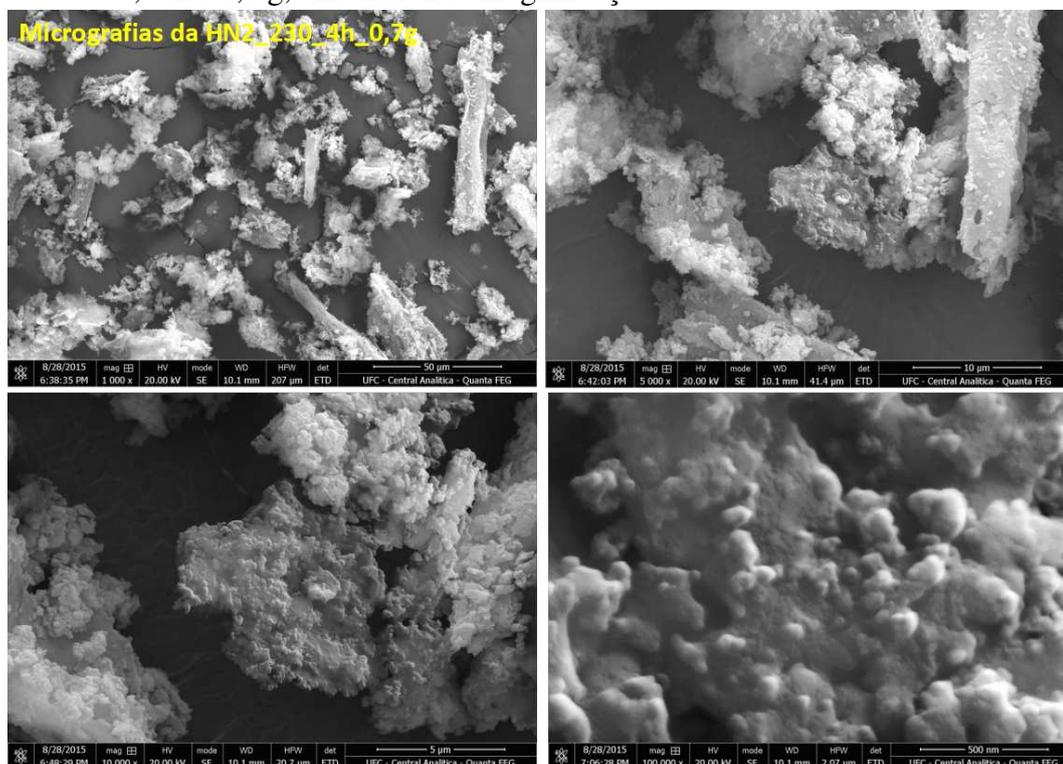
Kang *et al.* (2012) realizaram a carbonização hidrotérmica da celulose a 225, 245 e 265 °C por 20 h, usando 30 g de celulose por 90 mL de água, mas sem agitação constante. Os autores indicaram que a morfologia dos carvões hidrotérmicos foi similar a bastões, sugerindo que o carvão mantém o esqueleto da fibra da celulose após a carbonização. Além disso, os autores mostraram que algumas microesferas são encontradas quando a reação ocorre a 225 °C e a quantidade de microesferas aumenta com a elevação da temperatura de reação.

Figura 47 – Imagens SEM do produto do tratamento hidrotérmico da nanocelulose obtido a 210 °C, 4 h e 0,7 g, em diferentes magnificações.



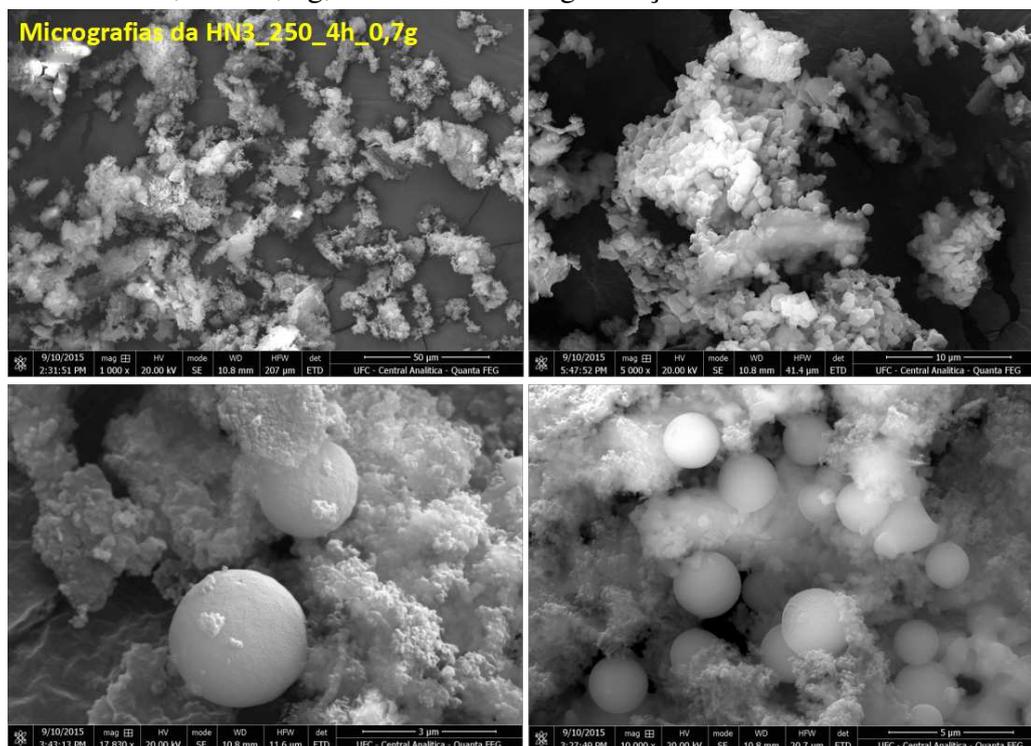
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 – Imagens SEM do produto do tratamento hidrotérmico da nanocelulose obtido a 230 °C, 4 h e 0,7 g, em diferentes magnificações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49 – Imagens SEM do produto de carbonização hidrotérmica da nanocelulose obtido a 250 °C, 4 h e 0,7 g, em diferentes magnificações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Geralmente, os trabalhos da literatura indicam que a morfologia do carvão hidrotérmico obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de carboidratos são esferas (PAUL *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2012), semelhante às esferas embebidas na matriz carbonácea do carvão hidrotérmico obtido a 250 °C por 4 h partindo de 0,7 g de nanocelulose (vide Figura 49). Entretanto, na maioria dos trabalhos da literatura as reações são conduzidas sem agitação. Assim, sugere-se que a morfologia foi modificada quando há agitação durante a carbonização hidrotérmica e não foi observado partículas esféricas para as reações conduzidas a 210 e 230 °C. No entanto, quando a reação ocorre a 250 °C aumenta drasticamente a severidade da reação, levando à formação de partículas esféricas mesmo com agitação moderada de 160 rpm (vide Figura 49). Assim, um estudo sistemático da agitação durante a carbonização hidrotérmica da nanocelulose precisa ser realizado.

O resumo das propriedades texturais (área superficial específica, volume de poros e o diâmetro de poros, obtidas pelos métodos BET, BJH, MP e t-plot) dos carvões hidrotérmicos é apresentado na Tabela 10. De acordo com a IUPAC (GREGG; SING, 1982; THOMMES *et al.*, 2015) as isotermas de adsorção de  $N_2$  são classificadas como tipo II e III (vide Figura 50) com histerese tipo III. As isotermas mostraram que os ramos de adsorção e dessorção

praticamente não tocam, formando uma histerese aberta. Os carvões hidrotérmicos apresentaram caráter predominantemente mesoporoso (2 a 50 nm), possuindo supermicroporos (0,7 a 2 nm) (COUTINHO; OTANI, 2006) com distribuição relativamente homogênea de tamanho de poros, como mostrado nas Figura 50. Vale ressaltar, que nos microporos ocorre o efeito de sobreposição dos potenciais que emanam das paredes da cavidade, resultando em potenciais de adsorção elevados, preenchendo os poros do adsorvato similar a uma espécie de fase líquida, mesmo em pressões relativamente reduzidas (MCENANEY, 1988). As histereses ocorrem devido a presença de mesoporos pelo efeito da condensação capilar em pressões mais próximas à pressão de saturação ( $p/p_0 \simeq 1$ ) (MCENANEY, 1988). Além disso, os mesoporos têm um efeito benéfico na diminuição da resistência ao transporte de íons, e os microporos são propícios a aumentar a capacitância específica porque possuem uma grande quantidade de sítios de adsorção, indicando que os carvões hidrotérmicos podem ser aplicados como adsorventes de metais ou como supercapacitores (HAO *et al.*, 2017). As isotermas observadas na Figura 50 mostraram que não ocorre o fechamento da histerese, indicando que depois da despressurização, o gás de  $N_2$  fica preso nos microporos.

Tabela 10 – Resumo das propriedades texturais do carvão hidrotérmico obtido pela carbonização hidrotérmica da nanocelulose: Área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros.

Amostras	BET				BJH		
	$V_m(cm^3(STP)g^{-1})$	$V_p(cm^3g^{-1})$	$a_s(m^2g^{-1})$	$r_s(nm)$	$V_p(cm^3g^{-1})$	$a_p(m^2g^{-1})$	$r_p(nm)$
Nw	4,4188	0,026859	19,233	1,9811	0,032203	22,689	1,64
HN1	2,4624	0,017776	10,718	6,6344	0,021006	13,894	1,64
HN2	8,1571	0,07313	35,504	8,2392	0,078774	45,729	1,64
HN3	7,8143	0,061115	34,012	7,1876	0,067352	43,449	1,64

Amostras	MP				t plot		
	$V_p(cm^3g^{-1})$	$a_1(m^2g^{-1})$	$a_2(m^2g^{-1})$	$d_p(nm)$	$V_2(cm^3g^{-1})$	$a_1(m^2g^{-1})$	$a_2(m^2g^{-1})$
Nw	-0,00011625	4,2603	18,439	1,5	0,015282	2,7012	5,5261
HN1	-0,00092154	2,853	12,693	1,5	0,0094524	1,9751	3,9717
HN2	-0,001269	11,212	41,16	1,5	0,019636	10,905	23,852
HN3	0,0035599	8,6453	33,209	1,5	0,022874	8,339	16,792

$V_m$ =Volume de monocamada

$V_p$ =Volume total dos poros

$a_s$ =Área superficial específica por BET

$r_s$ =Diâmetro de poros por BET

$a_p$ =Área superficial específica por BJH

$r_p$ =Diâmetro de poros por BJH

$a_2 - a_1$ =Área de microporos

$a_1$ =Área superficial total específica

$a_2$ =Área superficial externa

$d_p$ =Diâmetro de poros

$V_2$ =Volume de poros

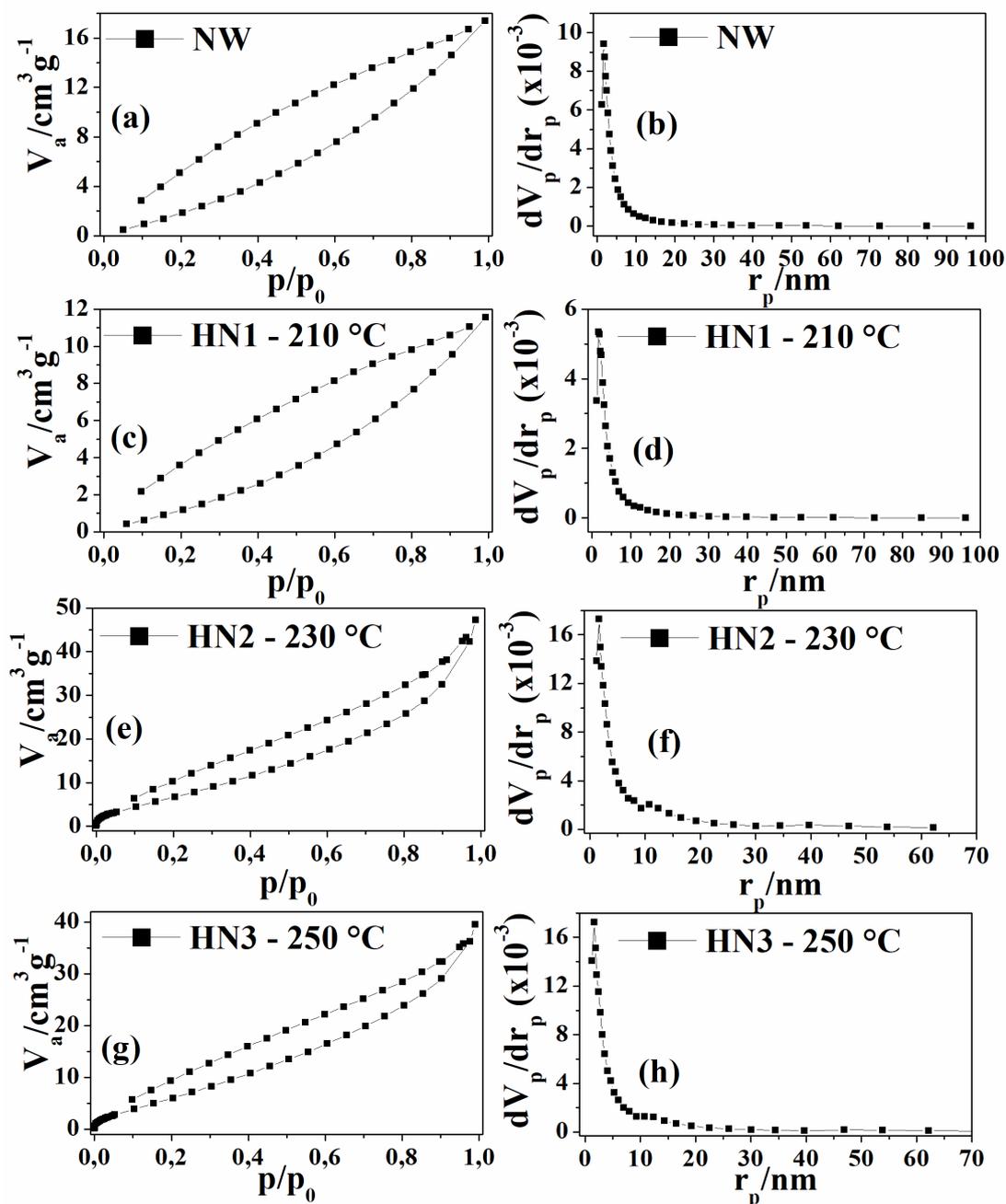
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os carvões hidrotérmicos apresentaram baixa área superficial (entre 10 a 50  $m^2/g$ , vide Tabela 10). Estes resultados provavelmente estão relacionadas ao bloqueio dos poros, devido à presença de matéria volátil, não sendo convertida para ácidos orgânicos na fase líquida durante a reação de HTC. Outra possibilidade é a migração dos compostos orgânicos voláteis para a superfície do carvão hidrotérmico (LEDESMA *et al.*, 2018). Observa-se que o aumento de temperatura da reação elevou a área superficial em aproximadamente 250 %, possivelmente, devido a reação de desoxigenação que pode remover parte da matéria volátil que estava bloqueando a microporosidade, corroborando com o resultado de TGA (vide Figura TG-DTG-HN) que mostra a diminuição de matéria volátil presente no carvão hidrotérmico obtido a 230 e 250 °C. Além disso, este fenômeno ajudaria a explicar o surgimento do evento relacionado a eliminação de água adsorvida no TGA, ou seja, o aumento da área superficial levaria ao aumento de água adsorvida. Enquanto que, Wu *et al.* (2017) sugeriram que o aumento da temperatura na reação HTC leva a intensificação do grau de carbonização e a formação de carbono aromático. Conseqüentemente, aumentando a estabilidade química e o ordenamento estrutural, levando à redução da área superficial.

A nanocelulose e o carvão hidrotérmico preparado a 210 °C apresentaram volume de monocamada de aproximadamente 4,4 e 2,5  $cm^3(STP)g^{-1}$ , respectivamente. Além disso, a área superficial específica (19,2  $m^2/g$ ) e área de microporos (14,2  $m^2/g$ ) da nanocelulose são maiores do que as respectivas áreas (10,7 e 9,8  $m^2/g$ ) deste carvão (HN1). Este resultado indica que a hidrólise da nanocelulose durante o processo HTC diminuiu a área de contato para a adsorção do gás ( $N_2$ ) (POPOV *et al.*, 2016), corroborando com as micrografias (vide Figuras 46 e 47). O aumento de temperatura (230 e 250 °C) de reação aumentou a área superficial e o volume de poros do carvão hidrotérmico (HN2 e HN3) em comparação com a nanocelulose de 19 para 35  $m^2/g$  e de 0,02 para 0,07 ( $cm^3/g$ ), sugerindo que ocorreu a formação de poros durante o processo HTC da nanocelulose, devido as mudanças morfológicas, térmicas, composicionais e estruturais discutidas anteriormente. Vale ressaltar que a temperatura de reação diminuiu o teor de matéria volátil, corroborando com sugestão apresentada por Ledesma *et al.* (2018).

Este estudo sistemático da obtenção dos carvões hidrotérmicos a partir da HTC da nanocelulose mostra que os parâmetros reacionais (temperatura, massa e/ou meio reacional) influenciam diretamente nas propriedades do material obtido. Entretanto, é necessário avaliar o tempo de residência e outros meios reacionais. Os dados aqui analisados indicaram que o aumento de temperatura elevou o teor de carbono fixo e diminuiu o teor de matéria volátil,

Figura 50 – (a), (c), (e) e (g) Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  do precursor e dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica da nanocelulose. (b), (d), (f) e (h) Distribuição de diâmetro de poros calculado pelo método BJH.



Fonte: Elaborado pelo autor.

a redução do pH acelerou a reação de carbonização, enquanto que o meio reacional básico a retardou.

### 5.3 Carvões hidrotérmicos Magnético

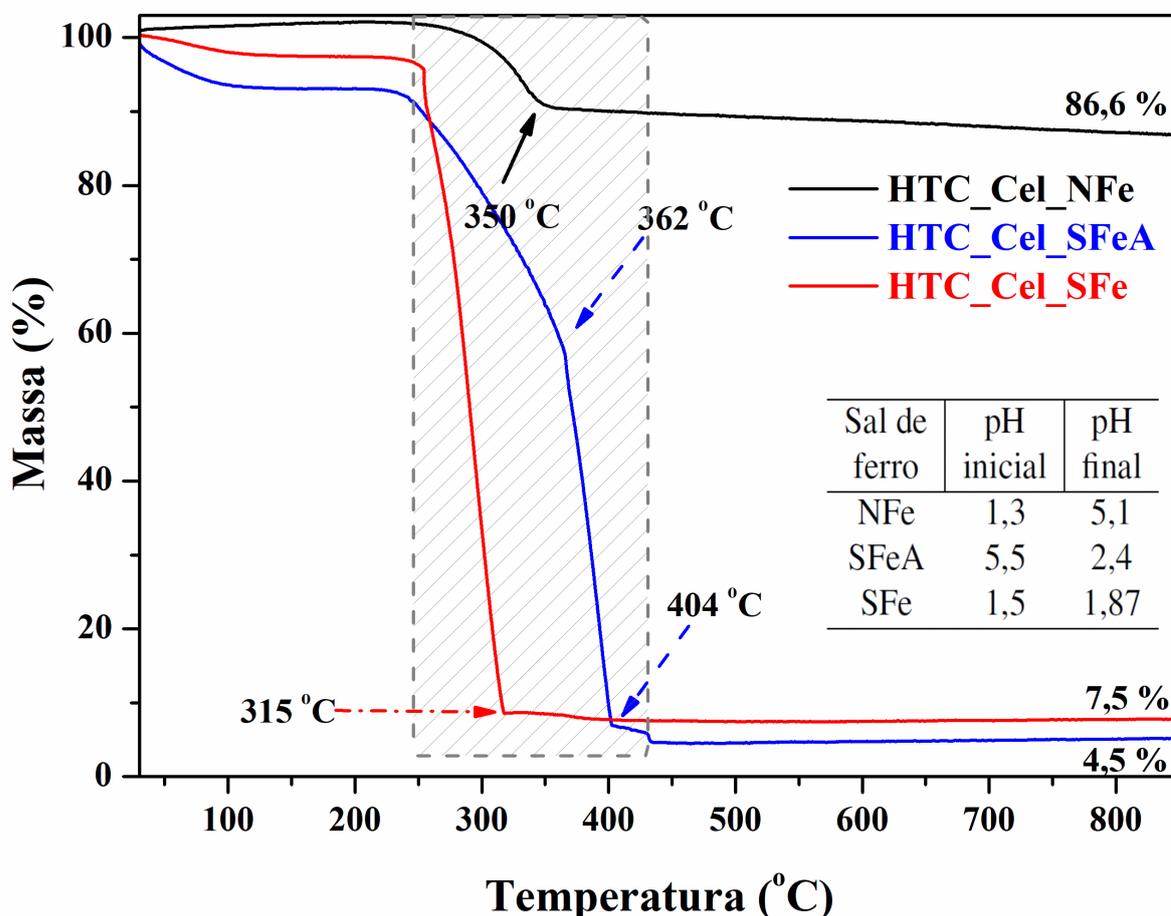
Em geral, o processo por carbonização hidrotérmica ocorre utilizando carboidratos e sal de ferro (nitratos, sulfatos e cloretos) como precursores para formação de compósitos do tipo  $Fe_yO_x@C$ , como mostram os trabalhos das referências: Iram *et al.* (2010), Reza *et al.* (2015b), Rattanachueskul *et al.* (2017), Liu *et al.* (2016), Cheng *et al.* (2010), Jiang *et al.* (2011), Zhu e Diao (2011), Jia *et al.* (2011), Tang *et al.* (2017). Contudo, todos estes trabalhos têm em comum a obtenção da fase característica do óxido de ferro hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ), que não é magnética. Se uma etapa adicional de tratamento térmico em faixa de temperaturas específicas for realizada, sob um atmosfera que atua como redutora ou promovendo uma reação com o próprio carbono, pode ocorrer a formação da fase magnética  $Fe_3O_4$  (magnetita) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). Nesta tese um avanço obtido foi a produção de carvões magnéticos em única etapa. A maioria dos experimentos foi realizado envolvendo a carbonização hidrotérmica da celulose na presença do sal de ferro (III). Porém, a escolha deste sal se deu após alguns testes prévios, conforme será relatado abaixo. O material obtido apresentou uma excelente resposta magnética, como indicado pelas medidas de VSM. O procedimento foi realizado em uma única etapa e não envolveu o uso de bases, tratamento térmico ou síntese prévia da fase magnética. Além disso, o mecanismo de formação da fase magnética do material foi sugerido.

#### 5.3.1 Avaliação dos sais de ferro na formação de $Fe_yO_x@C$

Inicialmente, a formação do carvão magnético em única etapa foi avaliada através de HTC da celulose na presença de diferentes sais de ferro: nitrato de ferro (III) (NFe), sulfato de ferro (II) e amônia (SFeA) e sulfato de ferro (III) (SFe). As condições experimentais foram 220 °C por 17 h, usando aproximadamente 5 mols de C para 1 mol de Fe. As curvas TGA destes compósitos em fluxo de ar sintético, são mostradas na Figura 51. Tais curvas revelaram três eventos térmicos característicos de perda de massa relacionados à liberação de água adsorvida, perda de água estrutural e decomposição de matéria orgânica (GU *et al.*, 2018).

A decomposição de todo o material carbonáceo na atmosfera oxidante implica em resíduo constituído de óxido de ferro, com valor esperado superior a 50 %, pois a reação foi realizada utilizando a proporção 5 mols de carbono para 1 mol de ferro (II) ou (III). Desta forma, as quantidades em massa de óxido de ferro e carbono seriam aproximadamente iguais (vide Tabela 11). No entanto, os teores de cinzas são aproximadamente 5, 8 e 86 % para *HTC\_Cel\_SFeA*,

Figura 51 – Curvas TGA em atmosfera oxidante (ar sintético) dos diferentes nanocompósitos, preparados através da carbonização hidrotérmica da celulose na presença dos sais de ferro (nitrato de ferro (III), sulfato de ferro (III), sulfato de ferro (II) e amônia) a 220 °C por 17 h e concentração (1 mol de *Fe* para 5 mols de Carbono). Os pH iniciais e finais das reações estão colocados como *Insert*.



Fonte – Elaborado pelo autor

*HTC\_Cel\_SFe* e *HTC\_Cel\_NFe*, respectivamente. Assim, o compósito preparado com sulfato de ferro (III) apresentou baixo teor de metais, devido, possivelmente, a lixiviação. A goetita ( $\alpha - FeOOH$ ) pode precipitar em  $pH \geq 1$  e a ferrihidrita ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ ) o pH de precipitação deve ser  $\geq 2$ , já lepidocrocita ( $\gamma - FeOOH$ ) o pH deve está entre 5 e 7. Dessa forma, a precipitação/formação do  $Fe_yO_x$  depende do pH final da reação. Observou-se que o pH das reações realizadas com nitrato de ferro (III) aumenta, provocando a precipitação do óxido-hidróxido de ferro, em seguida levando a formação de óxido de ferro. Enquanto que as reações realizadas com demais sais apresentou pH final relativamente baixo, isto indica que ocorre ocorrer a precipitação da goetita. Vale ressaltar que a goetita é formada a partir de íons de  $Fe^{3+}$  dissolvidos, possivelmente, leva a diferença nos resíduos observados no TGA. Portanto,

dependendo da aplicação, este método não é viável. Além disso, este compósito não apresentou resposta magnética ao ser testado frente a um ímã. O mesmo comportamento pode ser observado para o precursor sulfato de ferro (II) e amônio na qual apresentou resíduo de 8 %. Por outro lado, o compósito preparado com nitrato de ferro (III) apresentou 86 % de resíduo e resposta magnética frente a um ímã. Diante disso, o nitrato de ferro (III) foi escolhido como meio de preparação de carbonos magnéticos em única etapa.

### 5.3.2 *Carvão hidrotérmico magnético ( $Fe_yO_x@C$ )*

Os carvões magnéticos apresentam um vasto potencial de aplicações em diversas áreas, medicina, biotecnologia, tecnologia ambiental, etc (REZA *et al.*, 2015b). Especialmente, devido às suas propriedades que podem ser usadas para: separação seletiva das amostras complexas usando um campo magnético externo; direcionamento para o local desejado e mantidas no local usando um campo magnético externo para a aplicação de entrega de drogas magnéticas; geração de calor quando submetidas a um campo magnético alternado sendo empregado especialmente durante a hipertermia do fluido magnético (SAFARIK; SAFARIKOVA, 2009). O limitante das aplicações dos carvões magnéticos é as baixa porosidade (REZA *et al.*, 2015b), mas considerando as propriedades magnéticas associadas aos grupos oxigenados presentes na superfície do carvão magnético, proporcionaram uma condição favorável para a adsorção de uma variedade de moléculas, íons e outros materiais (RATTANACHUESKUL *et al.*, 2017). Devido à preocupação com relação à preservação do meio ambiente, vem crescendo a procura por materiais de baixo custo para serem utilizados como adsorventes de corantes em meio aquoso. Para converter biomassa por HTC em adsorventes magnéticos à base de carbono, muitos estudos realizaram a ativação adicional em alta temperatura para aumentar a área superficial específica, antes ou depois da deposição dos precursores magnéticos (RATTANACHUESKUL *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018a). Essa abordagem fornece procedimentos complicados possuindo várias etapas. Portanto, embora seja bastante desafiador, este trabalho mostrou a possibilidade de preparação do carvão magnético via HTC em única etapa.

Uma vez que estudos apontraram que a temperatura de degradação completa da celulose, em condições hidrotérmicas, ocorre a 220 °C por 4 h (SEVILLA; FUERTES, 2009b), neste trabalho foram realizados experimentos (vide Tabela 6) em temperaturas que variaram entre 210 a 230 °C, visando à preparação do carbono magnético a partir da celulose em uma única etapa, sem a adição de outros reagentes, além da celulose e do nitrato de ferro (III). Adicionalmente,

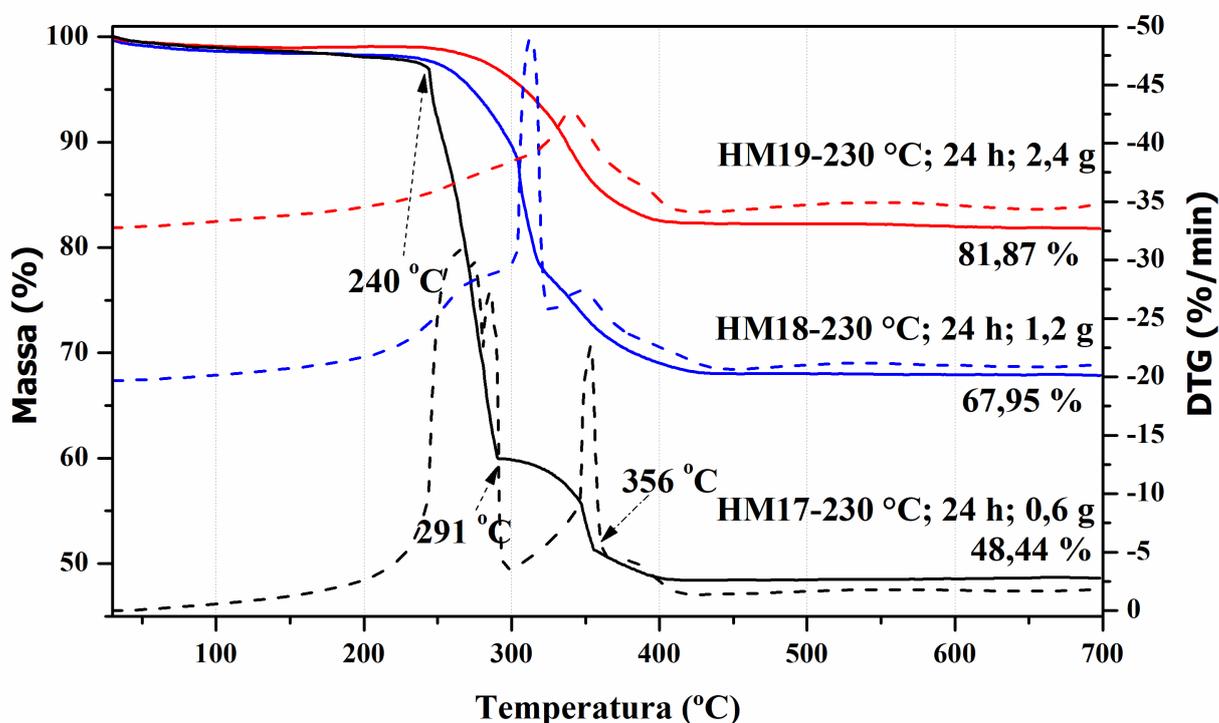
também foi avaliado o tempo de residência (4 a 48 h) na preparação das amostras magnéticas para garantir a carbonização completa da celulose. A fim de avaliar a formação do compósito no processo de HTC também foram conduzidas reações sem adição de sal de ferro. Para avaliar a formação da fase do óxido de ferro foram realizadas diferentes reações com tempos de residência variando entre 0 e 24 h, mas fixando a temperatura (230 °C) e massa inicial de 2,4 g de nitrato de ferro (III) ou concentração de aproximadamente 6 mols de carbono para 1 mol de ferro.

A Tabela 6 mostra que o pH final e a massa recuperada dependem das condições experimentais de temperatura, tempo e massa de nitrato de ferro (III). O pH final aumenta com a elevação do tempo de reação e com o aumento de massa de sal férrico. Por exemplo, a amostra HM03 preparada a 210 °C por 48 h e massa de sal férrico de 3,0 g apresentou pH final de 6,4, enquanto a amostra HM01 nas mesmas condições de temperatura e tempo, mas massa de 0,75 g apresentou pH de 4,9. Similarmente, para as reações que ocorreram em 24 ou 48 h, a 210 ou 230 °C e massa de sal férrico na faixa de 0,6 a 0,75, 1,2 a 1,5 g e 2,4 a 3,0 g apresentam pH menores que 4, entre 4,5 e 5 e maior que 6, respectivamente. Estas observações, indicam que durante a carbonização hidrotérmica da celulose na presença dos íon  $Fe^{3+}$ , a formação de ácidos orgânicos não foi privilegiada. O mecanismo de como isto ocorre ainda deve ser estudado.

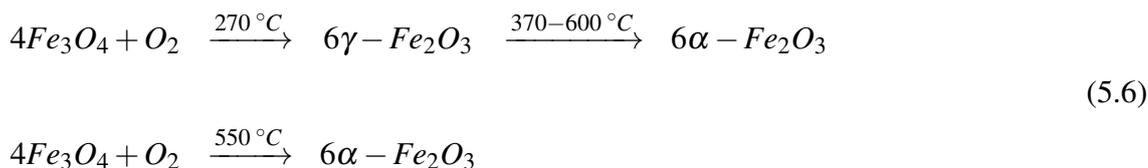
A Figura 52 mostra as curvas de TGA/DTG dos carvões magnéticos em atmosfera de ar sintético obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose com nitrato de ferro (III). O carvão magnético HM17 preparado usando 0,6 g de nitrato de ferro a 230 °C por 24 h apresentou três eventos térmicos: *i*) o primeiro evento está associado à liberação de água adsorvida com perda de massa de aproximadamente 3 % até 240 °C; *ii*) o segundo evento situado entre 240 e 290 °C com a perda de 37 % em massa, pode ser atribuído à liberação de água estrutural e de carbono amorfo, observado na análise térmica do carvão hidrotérmico obtido pela HTC da celulose; *iii*) o terceiro evento foi observado entre 290 - 356 °C com perda de massa de 9 %. Este evento pode ser atribuído à liberação de carbono do tipo grafítico (SHAROVA *et al.*, 2017), conforme observado no TGA do carvão HC17 (vide Figura 23) ou a transformação dos óxidos de ferro maghemita/magnetita em hematita com ganho de massa de 3,5 % (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). Essa transformação ocorre através da oxidação, como descrito na literatura: Cornell e Schwertmann (2006), Jubb e Allen (2010), Zhu *et al.* (2010), Jia *et al.* (2011). A equação 5.6 mostra a transformação das estruturas típicas de óxido de ferro (magnetita e maghemita) em hematita. A oxidação da magnetita pode ser convertida em maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) a baixas temperaturas  $\leq 270$  °C (THINES *et al.*, 2017), que por sua vez, pode ser

transformada em hematita em temperaturas superiores a 370 °C. Enquanto que o tratamento térmico em atmosfera oxidante da magnetita em altas temperaturas ( $\geq 550$  °C) leva a transição de fase para a hematita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). Por fim, a amostra apresentou um resíduo de 48 %, referente a hematita, devido a oxidação do ferro levando a formação dos íons de  $Fe^{3+}$  que pode apresentar-se em duas estruturas:  $\gamma - Fe_2O_3$  e  $\alpha - Fe_2O_3$ , como a maghemita é instável (ZHU *et al.*, 2010), o mais provável é que a fase final seja a  $\alpha - Fe_2O_3$ .

Figura 52 – Curvas TGA (linha contínua) em atmosfera de ar sintético e o DTG (linha tracejada) do carvão magnético obtido pela HTC da celulose por 230 °C e 24 horas, mas em diferentes concentrações: 0,6 g; 1,2 g; 2,4 g.



Fonte – Elaborado pelo autor.



Considerando uma desidratação completa da celulose e com conversão de 100 % de carbono, os cálculos estequiométricos prevê que a massa recuperada do sólido seria de 44,45 % da quantidade de massa da celulose. Os resultados desses cálculos estão mostrados na Tabela 11. Esta Tabela também apresenta as quantidades aproximadas de massa do nitrato de ferro (III)

e íon de ferro ou do número de mols de  $Fe^{3+}$  utilizadas na carbonização hidrotérmica. Além disso, a tabela também mostra a previsão da quantidade de óxido de ferro presente na matriz carbonácea do carvão hidrotérmico. Para a amostra obtida usando 0,6 g de nitrato de ferro (III) (HM17) ocorre a formação de 21 % de óxido de ferro, contrariando o resultado do TGA que apresenta um resíduo de 48 %. No entanto, ao analisar o rendimento em massa de 14,54 % do carvão hidrotérmico (HMC) obtido pela HTC da celulose a 230 °C por 24 h (vide Tabela 6), infere-se que o rendimento em massa na conversão da celulose em carvão hidrotérmico foi de aproximadamente 15 % diferindo do resultado previsto 44,45 %. Considerando que o carvão magnético seja formado por 150 mg de matéria carbonácea e 118,17 g de óxido de ferro (III), levaria a um resíduo em  $Fe_2O_3$  de 44,06 %, valor próximo ao observado no resíduo do TGA. De modo análogo, a amostra preparada com 1,2 g de nitrato de ferro (III) deveria apresentar um teor de óxido de ferro calculado em relação à matéria carbonácea de 34,79 %, mas levando em consideração a conversão em carvão hidrotérmico da celulose, o teor de óxido de ferro teria sido 61,25 %, valor próximo ao observado pelo do resultado de TGA ,que apresentou um resíduo de 67,95 %. Partindo de 2,4 g de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  com o teor de óxido de ferro de 51,62 % calculado e considerando a conversão da celulose em carbono de 44,45 %, porém o rendimento da celulose em carvão hidrotérmico foi aproximadamente 15 %. Levando em consideração este resultado o teor de óxido de ferro em relação à matéria carbonácea foi de 75,97 %, valor que foi aproximadamente o mesmo resíduo que o do TGA (81,87 %). Estes resultados indicam que não ocorre lixiviação dos íons de ferro na carbonização hidrotérmica.

Ao comparar as curvas TGA dos carvões magnéticos, obtidos pela HTC de celulose na presença do sal férrico, observou-se aumento no resíduo de óxido de ferro com o aumento de massa de nitrato de ferro. Isto indica, como esperado, que a quantidade de óxido de ferro precipitada depende da concentração dos íons. Além disso, a massa recuperada do carvão magnético aumentou de forma proporcional à quantidade de nitrato de ferro utilizada na reação de HTC (vide Tabela 6), seguindo o modelo descrito na equação 5.7.

$$M_r = [21 \pm 1] \cdot [M_n] - [3,5 \pm 1,5] \quad (5.7)$$

onde  $M_r$  é a massa recuperada de compósito e  $M_n$  a massa inicial de nitrato de ferro (III). Em outras palavras, a porcentagem de matéria orgânica diminui com o aumento de massa de nitrato de ferro na reação HTC. O pH inicial diminuiu com o aumento dos íons de ferro, indicando que deveria ocorrer uma intensificação no grau de carbonização. Nesse contexto, o grau de carbonização pode ser observado pela diminuição da quantidade de água estrutural liberada e

Tabela 11 – Resumo dos cálculos de massa, número de mols e massa prevista do sólido obtido pela carbonização hidrotérmica.

Amostras	$M_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$	$M_{Fe^{3+}}$	Mols Fe	$M_{Celulose}$	$M_C$
HM10	3,0 g	414 mg	$7,41 \times 10^3$	1 g	444,5 mg
HM19	2,4 g	332 mg	$5,94 \times 10^3$	1 g	444,5 mg
HM13	1,5 g	207 mg	$3,71 \times 10^3$	1 g	444,5 mg
HM18	1,2 g	166 mg	$2,97 \times 10^3$	1 g	444,5 mg
HM15	0,75 g	104 mg	$1,86 \times 10^3$	1 g	444,5 mg
HM17	0,6 g	83 mg	$1,48 \times 10^3$	1 g	444,5 mg
Amostras	Mols C	Mols C/Fe	$R_{Fe/C}$	$M_{Fe_2O_3}$	$M_{Fe_2O_3}/(M_C + M_{Fe_2O_3})$
HM10	$37 \times 10^3$	4,99	93,14 %	591,65 g	57,11 %
HM19	$37 \times 10^3$	6,23	74,69 %	474,27 g	51,62 %
HM13	$37 \times 10^3$	9,97	46,57 %	296,22 g	39,99 %
HM18	$37 \times 10^3$	12,46	37,35 %	237,14 g	34,79 %
HM15	$37 \times 10^3$	19,89	23,40 %	148,51 g	25,04 %
HM17	$37 \times 10^3$	25	18,67 %	118,17 g	21,00 %

$M_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}$  = massa inicial de nitrato de ferro (III)

$M_{Fe^{3+}}$  = massa do íon de ferro referente a quantidade de massa de nitrato utilizada

Mols Fe = quantidade de mols de ferro utilizado na reação

$M_{Celulose}$  = massa de celulose utilizado na HTC

$M_C$  = massa em carbono referente a quantidade de celulose

Mols C = quantidade de mols de carbono

Mols C/Fe = razão entre as quantidade de mols de carbono e ferro

$R_{Fe/C}$  = razão em massa entre a quantidade de carbono e ferro

$M_{Fe_2O_3}$  = massa esperada de óxido de ferro (hematita ou maghemita)

$M_{Fe_2O_3}/(M_C + M_{Fe_2O_3})$  = o teor de óxido de ferro presente no produto sólido obtido pela carbonização hidrotérmica, considerando uma desidratação completa formando uma matriz carbonácea e óxido de ferro (III)

Fonte – Elaborado pelo autor

pela estabilidade térmica observada pelo perfil da curva DTG. Por exemplo, o pico relacionado à liberação de água estrutural está situado em 265, 314 e 341 °C para as reações realizadas com massas de nitrato de ferro (III) de 0,6, 1,2 e 2,4 g, respectivamente.

As curvas DTG apresentadas na Figura 52, mostram que os eventos térmicos dependem da concentração de sal férrico. Por exemplo, o aumento da estabilidade térmica foi devido à elevação do grau de carbonização. A reação realizada com 0,6 g de nitrato de ferro (III) possuiu temperatura final de degradação total da matéria orgânica em 410 °C, ao aumentar a quantidade de massa inicial para 1,2 g a temperatura de decomposição completa da matriz carbonácea aumenta para 440 °C. A temperatura de decomposição da matéria orgânica depende do tipo de carbono que está sendo gerado no processo HTC, dominado pela razão entre as hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ . Em outras palavras, quanto maior a estabilidade térmica maior o número de ligações  $sp^2$  ou maior o ordenamento estrutural (SHAROVA *et al.*, 2017). Entretanto, no evento térmico

referente à liberação de água adsorvida não foram observados picos, possivelmente, devido à pequena quantidade em torno de 1 % de perda de massa, conforme mostrado na curva TGA.

O carvão magnético HM17, apresentou picos de DTG situados em 265, 285 e 352 °C. A posição deste pico depende do tamanho do cristalito (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). De forma similar, o DTG da amostra HM18 mostrou picos situados em 275, 312 e 347 °C. A curva de DTG do carvão magnético HM19 exibiu dois picos situados em 340 e 387 °C. Possivelmente, essa mudança ocorreu devido à redução da proporção de matéria orgânica. Vale salientar que os picos das curvas DTG sofreram deslocamentos para maiores temperaturas com o aumento de concentração de nitrato de ferro utilizada no início da reação, possivelmente, ocasionado pela elevação da estabilidade térmica com a elevação do grau de carbonização e com a diminuição do pH inicial (ZHU *et al.*, 2010; JIA *et al.*, 2011).

De acordo com Zhu *et al.* (2010) ocorre uma transição de fase da maghemita para hematita a 626 °C, que pode ser observada por um pico exotérmico na curva DSC, com perda de massa desprezível. No entanto, Jia *et al.* (2011) não detectaram na curva DTA o pico entre 600 e 700 °C correspondente à transição de  $\gamma - Fe_2O_3$  para  $\alpha - Fe_2O_3$ . Além disso, a estabilidade térmica da maghemita é bem estabelecida. Nesse sentido, ao submeter  $\gamma - Fe_2O_3$  a altas temperaturas esta pode ser transformada em  $\alpha - Fe_2O_3$ . Vale ressaltar que a temperatura dessa transformação estrutural irreversível ocorre por volta de 400 °C, como indicado por Jia *et al.* (2011). Porém, a temperatura da transformação de fase depende do tamanho de cristalito. Segundo Liu *et al.* (2011) a transição da fase  $\gamma$  para  $\alpha - Fe_2O_3$  ocorre a 500 °C para cristalitos de tamanho 40 nm. Estes autores mostraram também a influência da temperatura no crescimento do cristalito da  $\alpha - Fe_2O_3$  e obtiveram a equação 5.11,

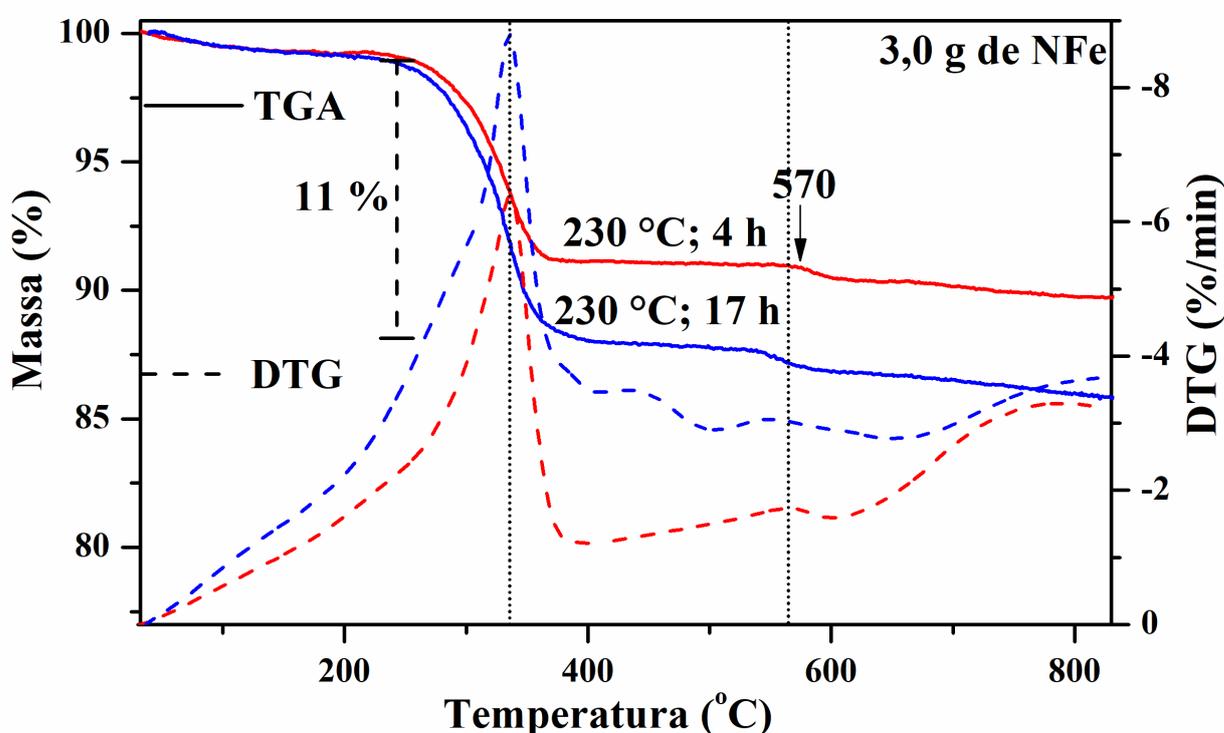
$$\frac{d}{d_0} = A \left( \frac{T}{(d_0)^{1/2}} \right)^n \quad (5.8)$$

onde  $d_0$  e  $d$  são o tamanho de cristalito do produto antes e depois das calcinações,  $T$  é a temperatura de calcinação (K),  $n$  (2,297) é a inclinação da curva e  $A$  ( $1,473 \times 10^{-5}$ ) é uma constante arbitrária. Além disso, indicaram que as propriedades magnéticas dependem do tamanho do cristalito.

As análises termogravimétricas em atmosfera oxidante ( $N_2/O_2$ ) dos (nano)compósitos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica da celulose na presença de nitrato de ferro (III), na razão de 5 mols de C para 1 mol de  $Fe^{3+}$  são apresentadas na Figura 53. Os perfis das curvas TGA das amostras HM09 e HM10 apresentaram três eventos térmicos característicos: i) O primeiro, refere-se à liberação de água adsorvida de 100 à 250 °C (GU *et al.*, 2018); ii) O

segundo seria relacionado à liberação de matéria volátil (na forma de água estrutural e dióxido de carbono) em aproximadamente 250-380 °C (DUDDER *et al.*, 2016); *iii*) o último evento, possivelmente, referente a liberação de carbono grafítico (SHAROVA *et al.*, 2017), devido a necessidade de maiores temperaturas (aproximadamente entre 550 – 600 °C). Os resíduos das amostras HM09 e HM10 foram aproximadamente de 88,71 % e 91,04 %, possivelmente da hematita, mostrando que os parâmetros reacionais produzem materiais com composições semelhantes.

Figura 53 – Curvas TGA e DTG em atmosfera oxidante (ar sintético) dos nanocompósitos  $Fe_yO_x@C$ , obtidos a 230 °C por 4 h (HM09) e 230 °C por 17 h (HM10).



Fonte – Elaborado pelo autor.

Com o objetivo de avaliar a evolução das reações de HTC, em função dos diferentes parâmetros utilizados foram realizadas medidas FTIR para a identificação de grupos funcionais presentes no precursor (celulose) e no carvão hidrotérmico (HMC) e nos carvões magnéticos, obtidos em diferentes parâmetros reacionais. Além disso, os espectros serão apresentados de forma a analisar as modificações dos grupos funcionais em diferentes condições experimentais de massa inicial do nitrato de ferro (III), tempo e temperatura. Nesta perspectiva, o espectro FTIR da celulose foi discutido no capítulo anterior. Os espectros FTIR do HMC obtido a 230 °C por 24 h é semelhante ao espectro da amostra HC10 obtida a 230 °C por 4 h, assim como a

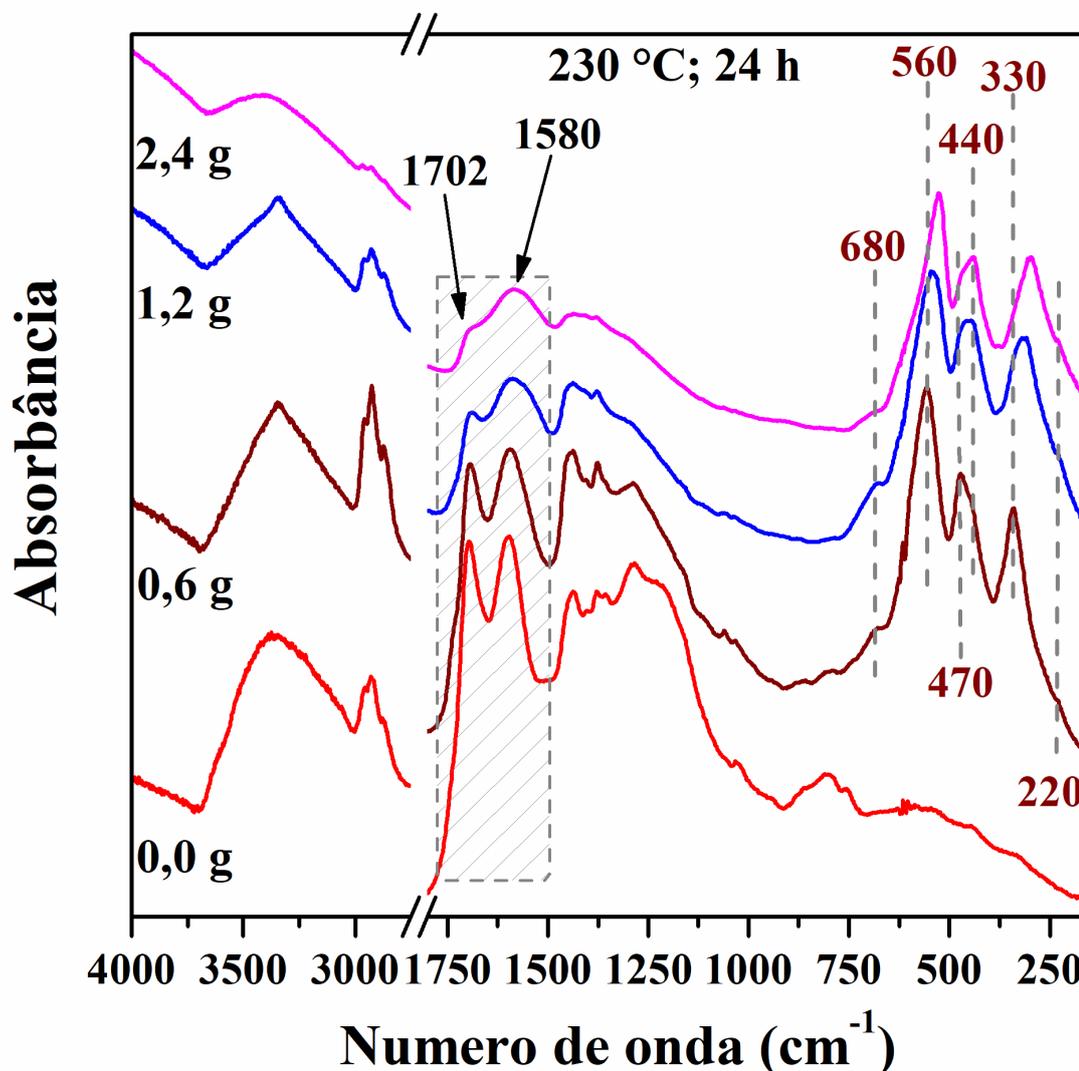
discussão.

Os espectros FTIR do carvão magnético foram analisados de acordo com os parâmetros reacionais: concentração de nitrato de ferro (III) na carbonização hidrotérmica (Figuras 54 e 56), tempo de reação (Figuras 57 e 58 e 59) e temperatura (Figura 60). De forma geral, todos os espectros apresentam bandas características das vibrações  $Fe - O$  (situadas entre 150 e 800  $cm^{-1}$ ),  $C = C$  (no intervalo de 1560 a 1610  $cm^{-1}$ ) e  $C = O$  (em aproximadamente de 1700  $cm^{-1}$ ) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). Além disso, alguns espectros ainda apresentam os modos vibracionais (estiramentos e deformações) característicos da celulose ( $-OH$ ,  $C - O - C$  e  $C - H$ ), devido a reação de carbonização não ser completada (FALCO, 2012; FALCO *et al.*, 2011a; PAVIA *et al.*, 2010). O grau de carbonização da reação foi avaliado pelas condições experimentais da concentração dos íons de  $Fe^{3+}$ , tempo e temperatura. Adicionalmente, a análise conjunta dos espectros FTIR dos carvões magnéticos e a resposta magnética pela aplicação de um campo externo, indicaram a formação de óxidos de ferro magnéticos (magnetita ou maghemita), devido à natureza ferrimagnética.

A literatura mostra que as bandas características de vibrações  $Fe - O$  são observadas por volta de 695, 540, 460, 440, 320, 265 e 230  $cm^{-1}$  (JUBB; ALLEN, 2010; RENDON, 1981; CHAMRITSKI; BURNS, 2005). A hematita possui seis modos vibracionais ativos no infravermelho em, aproximadamente, 660, 530 - 520, 440 - 470, 380 - 400, 310 - 335 e 230  $cm^{-1}$ , sendo dois modos paralelos ao momento de dipolo ( $A_{2\mu}$ ) e o restante perpendicular ao eixo  $c$  ( $E_{\mu}$ ) (CHAMRITSKI; BURNS, 2005). A posição de cada banda pode ser influenciado pelo tamanho e morfologia das partículas. De acordo com Cornell e Schwertmann (2006), o espectro na região infravermelho da maghemita apresenta bandas por volta de 700, 640-660, 620, 580, 560, 460, 430, 390 e 305  $cm^{-1}$ . A Figura 55 mostra o espectro FTIR da amostra HM18, na região 150 a 800  $cm^{-1}$ , com a deconvolução espectral obtida por uma soma de lorentianas e gaussianas. O espectro FTIR indicou a presença de uma mistura de fases com a presença de maghemita e hematita. Contudo, a elucidação final da fase de óxido de ferro magnético será realizado por medidas EPR.

Os carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose com nitrato de ferro (III) em diferentes massas iniciais (Figuras 54 e 56) apresentaram as mesmas bandas supracitadas e discutidas. Contudo, a posição das bandas referentes  $Fe - O$  deslocam-se para menores números de onda, possivelmente, indicando uma mudança morfológica ou intensificação de uma das fases presentes (hematita ou maghemita), levando a modificação

Figura 54 – Espectros FTIR dos carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose e nitrato de ferro (III) a 230 °C; tempo de residência de 24 h e diferentes massas: HMC (0,0 g); HM17 (0,6 g); HM18 (1,2 g); HM19 (2,4 g)

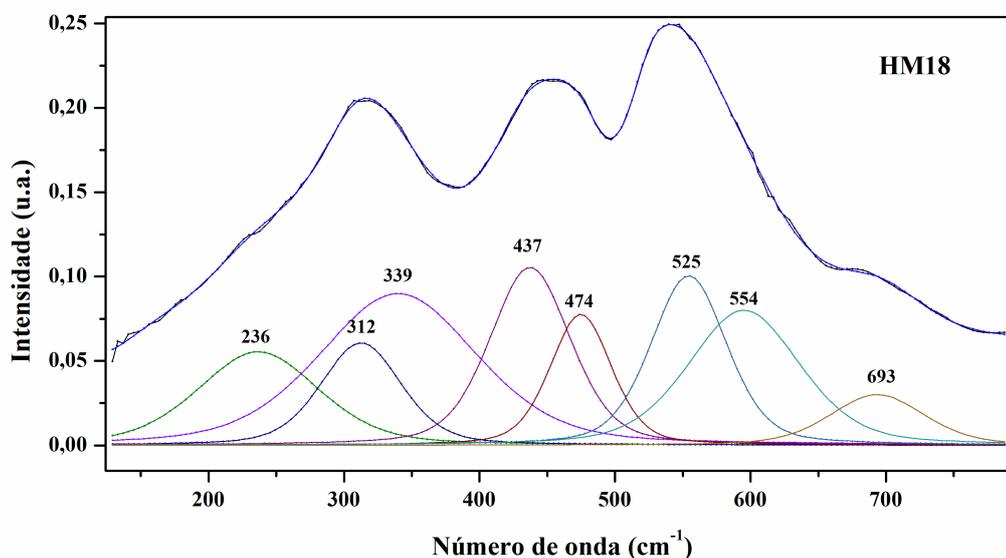


Fonte – Elaborado pelo autor.

da energia de vibração (JUBB; ALLEN, 2010). Além disso, foi observado um aumento da intensidade destas bandas com o aumento da massa inicial de nitrato de ferro (III), indicando maior concentração de óxido de ferro na matriz carbonácea.

A literatura mostra que reações de HTC são catalisadas em meio ácido (REZA *et al.*, 2015a; LU *et al.*, 2014; RATHER *et al.*, 2017). Observou-se que ao aumentar a quantidade de sal férrico ocorreu a diminuição do pH do meio (vide Tabela 6). Consequentemente, a elevação da massa do sal de ferro aumentou a concentração de íons  $H^+$ , catalisando a reação HTC, como mostra a Figura 56. A evolução da reação foi observada pela diminuição ou desaparecimento das bandas referentes às vibrações de  $CH$ ,  $OH$  e  $C-O-C$ , observadas por volta de 3200, 2900

Figura 55 – Deconvolução dos espectros FTIR da amostra HM18, para a região de 130 a 780  $cm^{-1}$ .

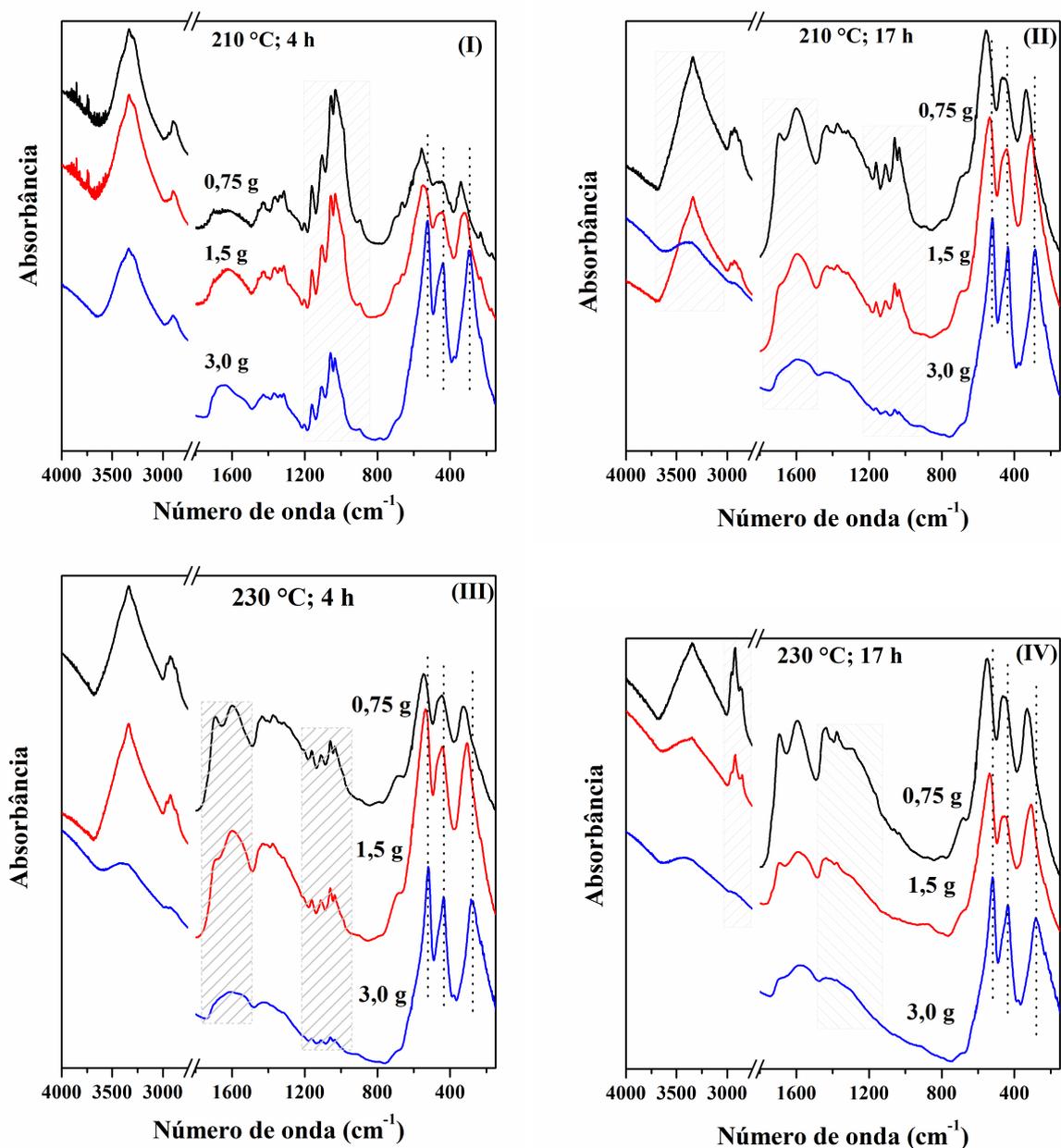


Fonte – Elaborado pelo autor.

e de 1200 a 800  $cm^{-1}$ . Outra forma de observar o grau de carbonização é o surgimento ou intensificação das bandas em aproximadamente 1700 e 1580  $cm^{-1}$ , referentes às vibrações de  $C=O$  de ácidos carboxílico e  $C=C$  de anéis aromáticos. Os espectros da Figura 56(I) indicaram que a celulose foi completamente degradada a temperatura de 210 °C por 17 h, confirmando o efeito catalisador do meio, uma vez que os resultados apresentados na seção 5.1 indicaram que a carbonização da celulose ocorreu a 230 °C. O aumento da concentração modifica a posição dos modos vibracionais relacionados as ligações  $Fe-O$  (vide Figuras 56II). Tal fato, pode ser relacionado a transformação estrutural ou morfológica (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006; JUBB; ALLEN, 2010). No entanto, para confirmação dessa hipótese será necessário a realização de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Por outro lado, a Figura 57 apresenta os espectros FTIR das amostras obtidas nas mesmas concentrações, mas em diferentes tempos (0 a 24 h). Tais espectros revelaram que a posição das bandas referentes às vibrações  $Fe-O$  não foram alteradas (vide linhas pontilhadas na Figura 57). Esse comportamento sugere que o deslocamento depende da quantidade de nitrato de ferro (III) adicionada durante a carbonização hidrotérmica, indicando mais uma vez que o aumento de massa de sal férrico leva a uma mudança estrutural ou morfológica. Adicionalmente, os espectros mostraram que a celulose não foi completamente degradada para pequenos tempos, como pode ser observado pela presença dos modos na região 1200 a 800  $cm^{-1}$  (vide região

Figura 56 – Espectros FTIR dos diferentes carvões magnéticos obtidos nas condições de temperatura e tempo fixos, porém com massa inicial de nitrato de ferro (III) distintas: (I) temperatura de 210 °C e tempo 17 h e massas de nitrato de ferro (III): 3,0 g (HM02), 1,5 g (HM05) e 0,75 g (HM07); (II) temperatura de 210 °C e tempo 4 h, massa de sal férrico: 3,0 g (HM01), 1,5 g (HM04) e 0,75 g (HM06); (III) temperatura de 230 °C e tempo 17 h, massa de nitrato de ferro (III): 3,0 g (HM10), 1,5 g (HM13) e 0,75 g (HM15); (IV) temperatura de 230 °C e tempo 4 h, massa de sal férrico: 3,0 g (HM09), 1,5 g (HM12) e 0,75 g (HM14).

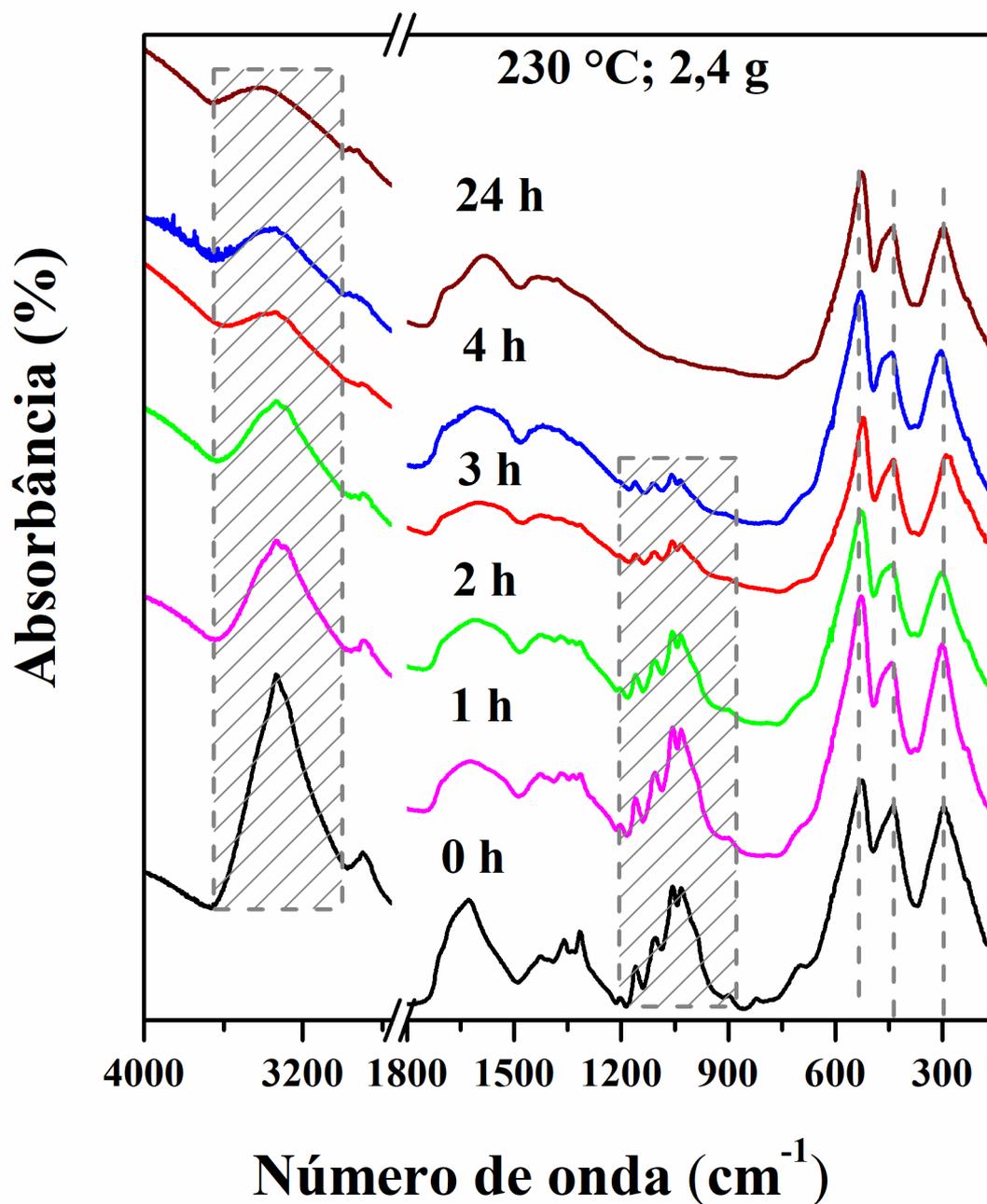


Fonte – Elaborado pelo autor

racheado na Figura 57). De modo análogo, todas as bandas referentes às vibrações  $O-H$  e  $C-O-C$ , diminuem a intensidade com o aumento de tempo, indicando que a evolução do carvão hidrotérmico no processo HTC é dominado pelas reações de desidratação e desoxigenação. Vale

ressaltar que o carvão magnético preparado a 0 h também apresenta os modos vibracionais da ligação  $Fe - O$  de óxido de ferro, indicando que o processo de precipitação do ferro na estrutura carbonácea ocorre rapidamente.

Figura 57 – Espectros FTIR dos diferentes carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose com 2,4 g de nitrato de ferro (III) a 230 °C em diferentes tempos: 0 h; 1 h; 2 h; 3 h; 4 h; 24 h.



Fonte – Elaborado pelo autor.

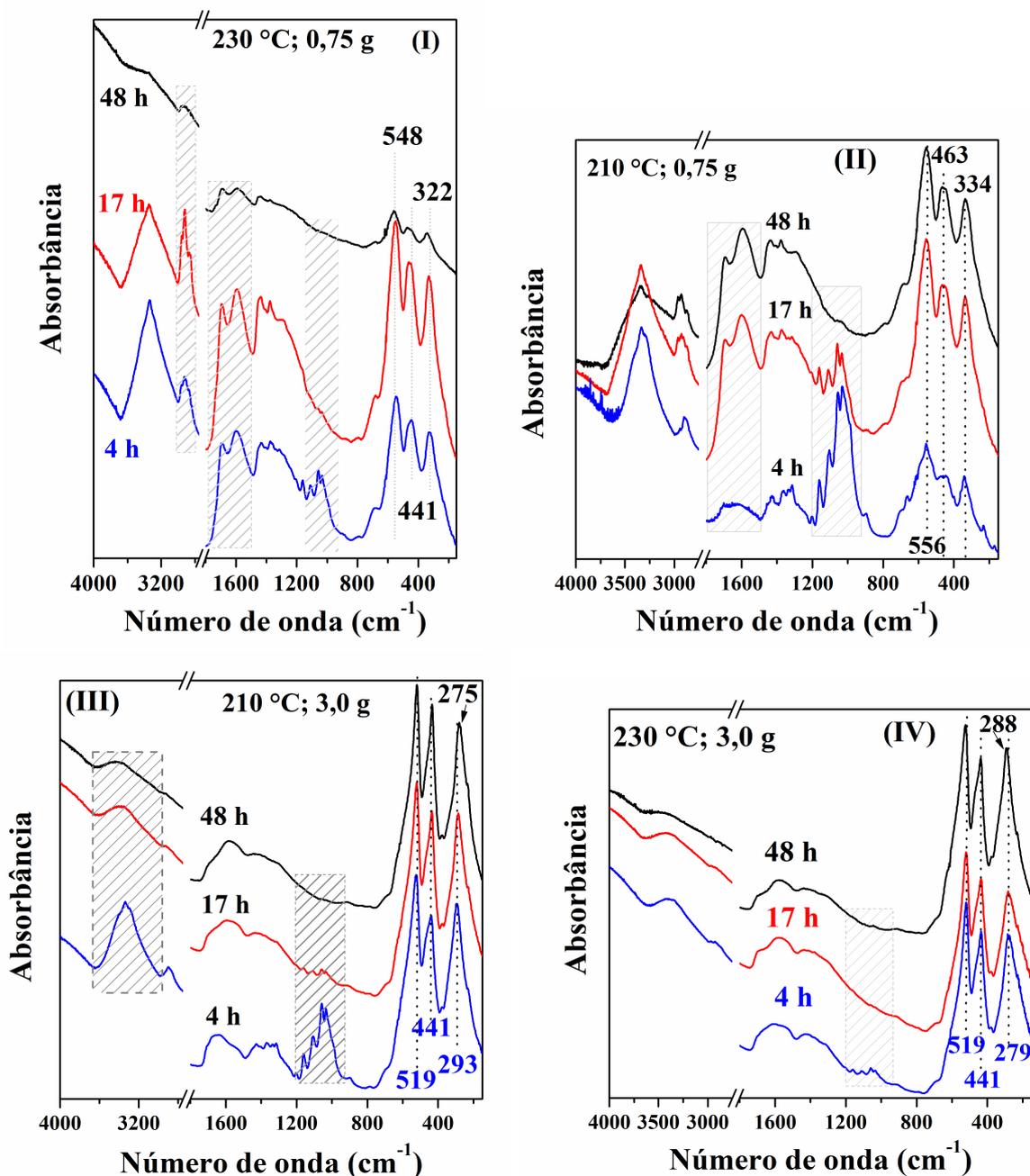
As Figuras 58 e 59 apresentam os espectros FTIR dos carvões magnéticos preparados com massa do sal férrico e temperatura fixas, mas diferentes tempos. Tais Figuras mostraram

que o grau de carbonização da celulose elevou-se de forma sutil com o aumento do tempo de reação (vide região racheada entre 1200 e 800  $cm^{-1}$  nas Figuras 58 e 59). Além disso, os espectros indicam que a celulose sofreu uma decomposição completa ao realizar a carbonização hidrotérmica em 48 h. A degradação da celulose durante a HTC depende da massa de sal férrico e da temperatura. Porém, o tempo de 48 h foi suficiente para realizar a decomposição completa da celulose nas condições mínimas de temperatura (210 °C) e massa de sal férrico (0,75 g).

A elevação da temperatura atua de forma drástica na degradação do precursor, possivelmente, devido ao processo de carbonização hidrotérmica ocorrer em meio aquoso, com um ambiente fechado e pressão autogerada. Dessa forma, aumentar a temperatura eleva-se a pressão, modificando as propriedades do meio. Nesse contexto, a avaliação da temperatura como parâmetro reacional na preparação do carvão magnético pode ser analisada pela Figura 60. Tal Figura mostra os espectros FTIR dos carvões magnéticos nas temperaturas de 210 e 230 °C. Ao realizar a carbonização hidrotérmica a 210 °C em pequenos intervalos de tempo (4 h) e para massas menores (0,75 a 1,5 g) a degradação da celulose é incompleta (vide Figuras 56, 58 e 59). Contudo, ao intensificar a concentração ou elevar o tempo, os modos vibracionais característicos da celulose desaparecem. De modo análogo, o efeito da elevação da temperatura acelera o grau de carbonização da celulose (Figura 60).

O processo de carbonização hidrotérmica da celulose na presença de nitrato de ferro (III) nas temperaturas de 210 e 230 °C, os espectros FTIR indicaram que, inicialmente, a celulose sofre uma hidrólise com a promoção catalítica dos íons de ferro (CAO *et al.*, 2015) acelerando o processo de desidratação. A hidrólise, seguida da reação de carbonização, leva à formação de açúcares, ácidos solúveis e pequenos colóides carbonáceos com baixo grau de polimerização (SEVILLA; FUERTES, 2009b). Enquanto isso, possivelmente, os íons de ferro são hidrolisados para  $FeOOH$  sob as condições hidrotérmicas. Conseqüentemente, ambos os processos levam à formação de produtos insolúveis. Com relação à reação de carbonização, de acordo com Yan *et al.* (2015), as reações de polimerização e condensação ocorreriam devido à desidratação intermolecular, desidrogenação ou condensação de aldol. Durante esse processo ocorre a liberação de  $H_2$  e  $CO$ . Por outro lado, a fase insolúvel de  $FeOOH$  poderia ser reduzida pelo  $CO$  ou  $H_2$  liberados da carbonização formando o óxido de ferro ( $Fe_xO_y$ ). As nanopartículas de  $Fe_xO_y$  pode promover cataliticamente a condensação e a aromatização de colóides carbonosos ao seu redor (CAO *et al.*, 2015; YAN *et al.*, 2015). A matriz carbonácea, com domínios aromáticos, poderia ser formada pela condensação das moléculas geradas na decomposição e desidratação da

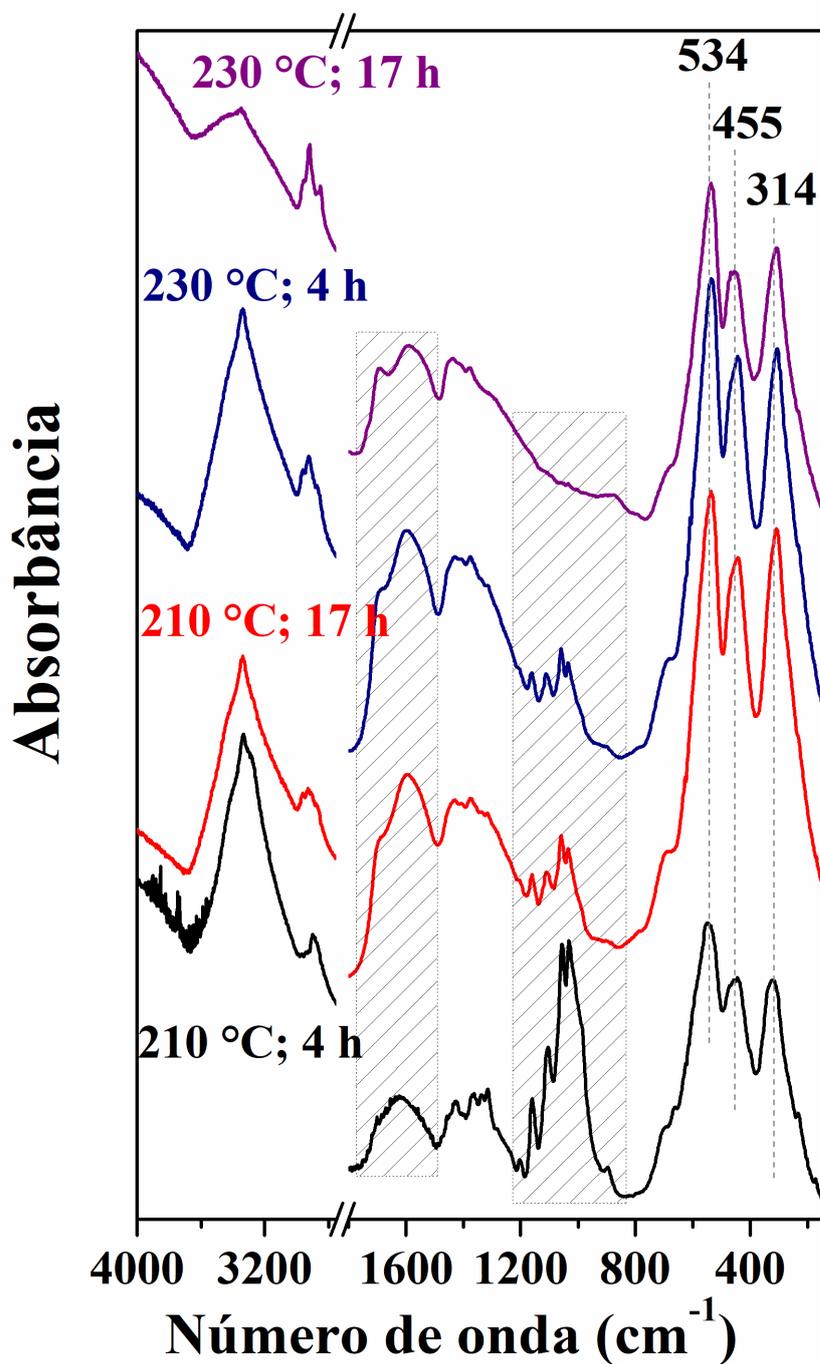
Figura 58 – Espectros FTIR dos diferentes carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose com 0,75 g e 3,0 g de nitrato de ferro (III) nos tempos de residência de 4, 17 e 48 h. (I) Temperatura de 230 °C, massas de nitrato de ferro (III) 0,75 g e tempos de reação de: 4 h (HM14), 17 h (HM15) e 48 h (HM16); (II) temperatura de 210 °C, massas de sal férrico 0,75 g e tempos de reação de: 4 h (HM06), 17 h (HM07) e 48 h (HM08); (III) temperatura de 210 °C, massas de nitrato de ferro (III) 3,0 g e tempos de reação de: 4 h (HM01), 17 h (HM02) e 48 h (HM03); (IV) temperatura de 230 °C, massas de sal férrico 3,0 g e tempos de reação de: 4 h (HM09), 17 h (HM10) e 48 h (HM11).



Fonte – Elaborado pelo autor.

celulose. A presença de anéis aromáticos foi observada pelas vibrações das ligações  $C = C$  e  $C - H$  fora do plano (região  $1560$  e  $890\text{ cm}^{-1}$ , por exemplo, observado no espectro das Figuras

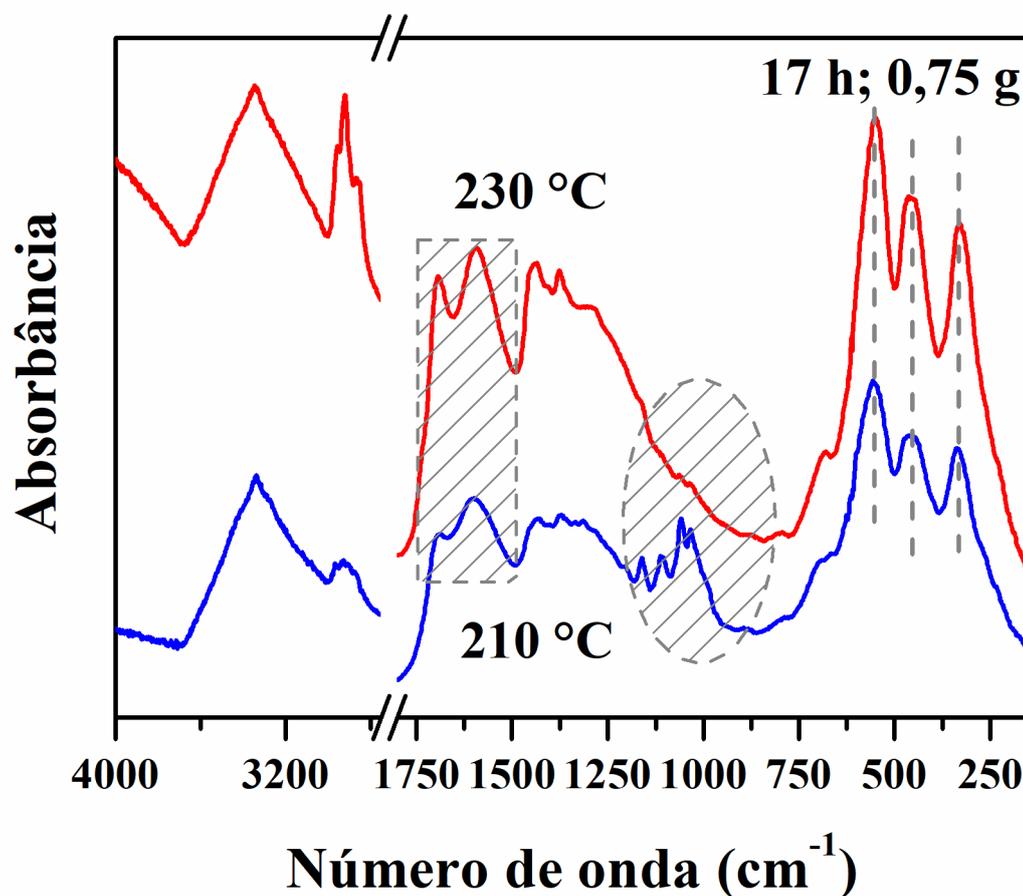
Figura 59 – Espectros FTIR dos diferentes carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose com 1,5 g de nitrato de ferro (III) nas temperaturas e tempos de residência de: 210 °C e 4 h (HM04); 210 °C e 17 h (HM05); 230 °C e 4 h (HM12); 230 °C e 17 h (HM13), respectivamente.



Fonte – Elaborado pelo autor.

60Id e 59d). De acordo com Rattanachueskul *et al.* (2017), as espécies  $Fe_xO_y$  estão ligadas à matriz carbonácea através dos grupos funcionais de superfície reativa (hidroxilas, carbonilas, carboxílicos, etc). Nesse sentido, os espectros FTIR dos carvões magnéticos revelaram a presença

Figura 60 – Espectros FTIR dos carvões magnéticos, para avaliação do parâmetro temperatura (210 e 230 °C), para a reação realizada a 17 h usando 0,75 g.



Fonte – Elaborado pelo autor.

destes grupos funcionais. Além disso, mostraram as vibrações de  $Fe - O$ . Diante do exposto, sugere-se a formação de um compósito do tipo  $Fe_xO_y@C$ . A determinação dos tipos de óxidos de ferro presentes na estrutura, será realizada por difração de raios X e espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR).

Para efeito de comparação com os dados da literatura (não existe dados de preparação em uma única etapa de compósitos magnéticos por carbonização hidrotérmica) em relação a preparação de compósitos magnéticos foi realizado um procedimento de tratamento térmico no carvão magnético em atmosfera inerte ( $N_2$ ), visando intensificar as propriedades magnéticas. Tal hipótese foi analisada, considerando uma possível redução da hematita que levaria à formação de magnetita, que apresenta excelente resposta magnética, devido sua natureza ferrimagnética (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006).

O espectro FTIR do carvão magnético tratado térmicamente (600 °C por 1 h) em

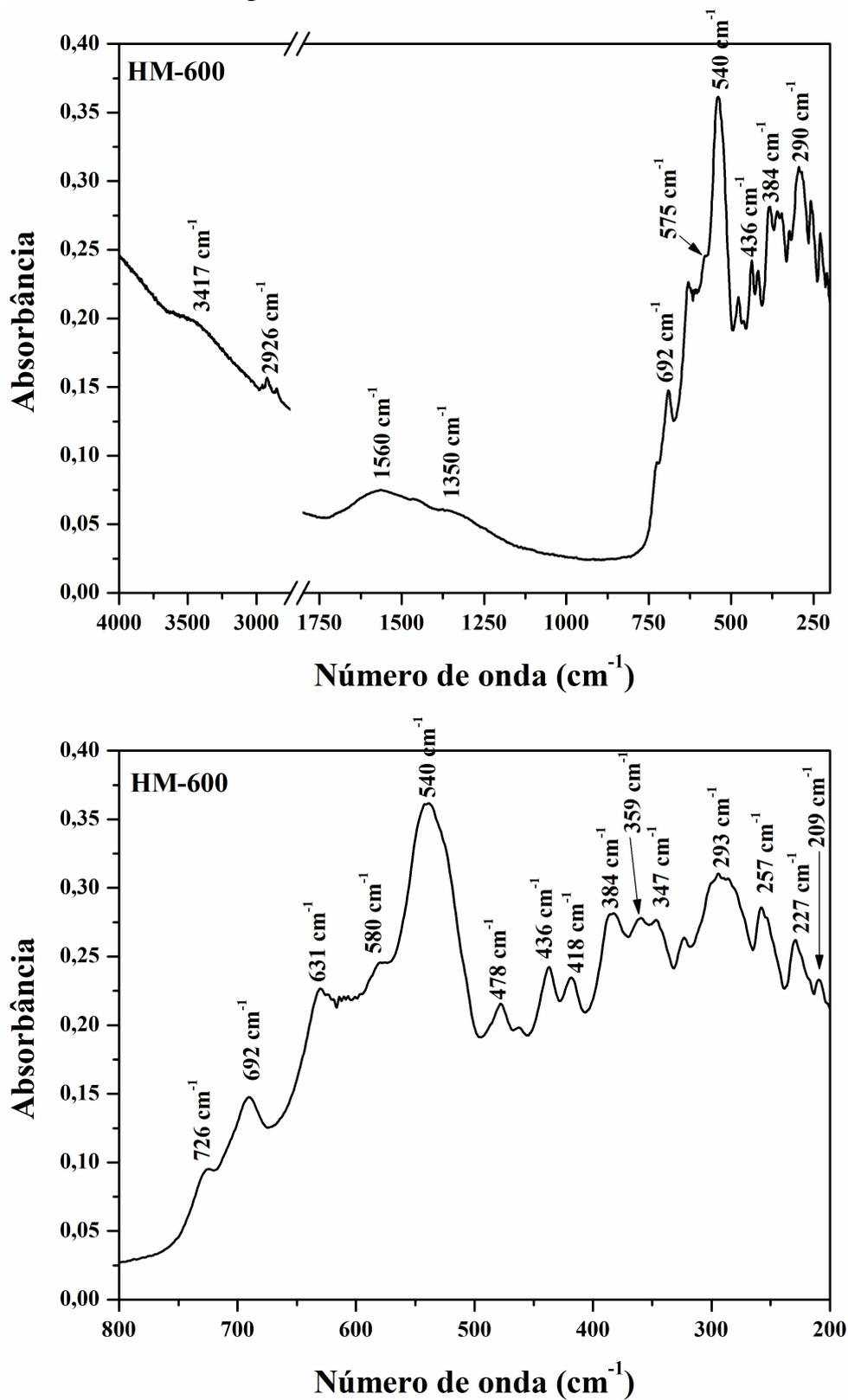
atmosfera inerte é apresentado na Figura 61. A banda em aproximadamente  $540\text{ cm}^{-1}$  é relacionada às vibrações da estrutura do octaédrico  $FeO_6$ . As bandas por volta de  $700\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de  $Fe - O$  correspondendo ao óxido  $Fe_2O_3$ . As bandas em aproximadamente  $1560$  e  $1350\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações  $C = C$  do carbono grafitizado no tratamento térmico. A banda em  $2926\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à presença de modos  $C - H$  alifáticos. A fase  $Fe_3O_4$  que pode ser formada pela redução de  $\alpha - Fe_2O_3$ , devido ao tratamento térmico, apresenta modos vibracionais entre  $700 - 200\text{ cm}^{-1}$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006), mas a confirmação desta afirmação não pode ser obtida pelas medidas de FTIR.

As características estruturais dos carvões magnéticos também foram analisadas por difração de raios X. Na Figura 62 apresentam-se os padrões de difração dos carvões magnéticos obtidos a temperatura de  $230\text{ }^\circ\text{C}$  com tempo de 24 h, mas diferentes massas iniciais de nitrato de ferro (III) 0,6 g (HM17), 1,2 g (HM18) e 2,4 g (HM19). Os picos em  $24,1, 33,1, 35,6, 40,9, 49,5, 54,1, 62,4$  e  $64,1^\circ$  ( $2\theta$ ) foram identificados como sendo da fase  $\alpha - Fe_2O_3$ -hematita (ICDS  $n^\circ$  15840). Os picos localizados em  $24,1, 30,1, 35,6, 43,2, 54,1, 57,2$  e  $62,4^\circ$  ( $2\theta$ ) foram atribuídas às fases da maghemita -  $\gamma - Fe_2O_3$  - (ICSD  $n^\circ$  87119) ou magnemita- $Fe_3O_4$ - (ICSD  $n^\circ$  65338).

A representação estrutural da maghemita, magnetita e hematita é apresentada na Figura 63, obtida pelo *software* VESTA, a partir das fichas cristalográficas destes compostos (ICDS  $n^\circ$  15840, 87119 e 65338, respectivamente). A fase  $\alpha - Fe_2O_3$  possui em sua composição apenas íons ferro trivalentes ( $Fe^{3+}$ ). Este óxido de ferro é mais estável termicamente em comparação com os demais. A hematita apresenta célula unitária formada por octaédros com, estrutura cristalina  $R\bar{3}2/c$ , como mostrado na Figura 63(a). A fase magnetita ( $Fe_3O_4$ ) possui em sua estrutura atômica ferros bi e trivalente. Apresenta estrutura cúbica, do tipo espinélio invertido, com grupo pontual  $F\bar{4}3m$  (Figura 63(c)). Os íons  $Fe^{3+}$  estão situados nos sítios tetraédricos (sítio A) e octaédricos (sítio B), enquanto os íons  $Fe^{2+}$  estão localizados nos sítios octaédricos (ou sítio B), sua fórmula pode ser escrita da seguinte maneira  $[Fe_8^{3+}]\{Fe_8^{3+}Fe_8^{2+}\}O_{32}$ , onde  $\{ \}$  representa os sítios octaédricos e  $[ \ ]$  os sítios tetraédricos. A fase  $\gamma - Fe_2O_3$  possui estrutura similar a magnetita, mas apresenta vacâncias nos sítios octaédricos resultando em uma estruturas com baixa simetria ( $P4_332$ ), como indicado pela Figura 63(b) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006; MAGALHÃES, 2008; RANDRIANANTOANDRO *et al.*, 2001; AYYUB *et al.*, 1988).

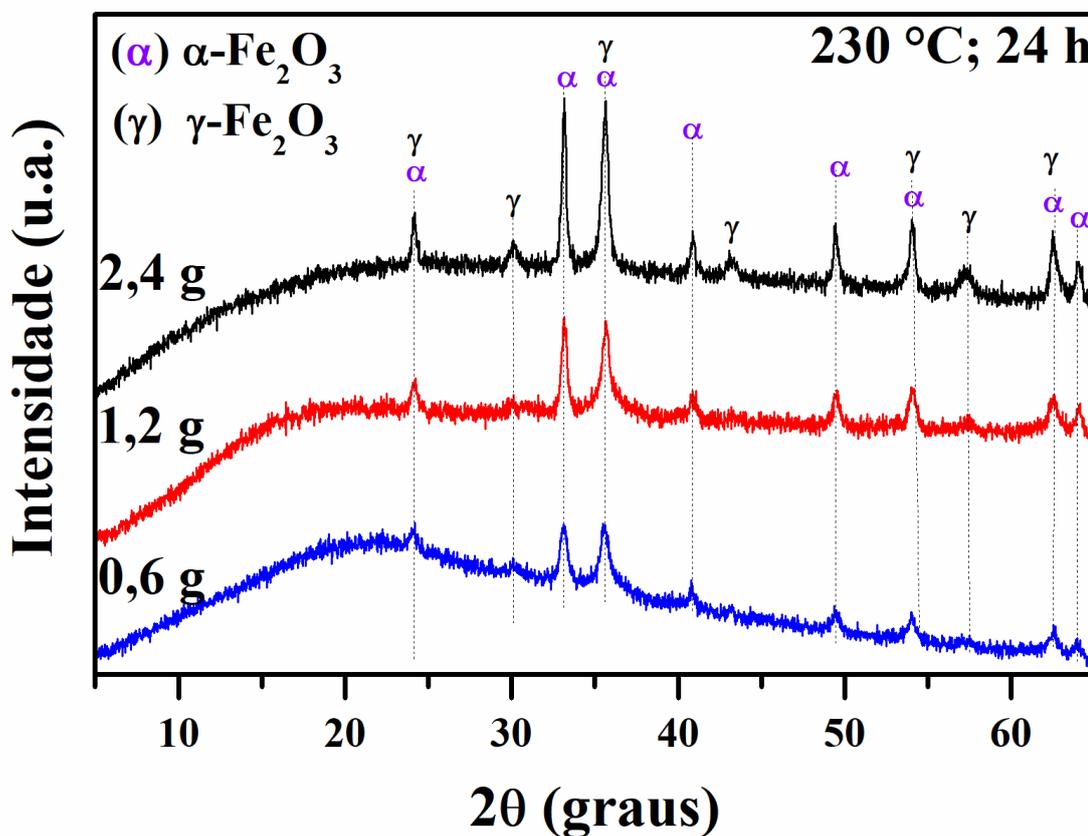
Os carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de nitrato de ferro (III) apresentaram perfil de difração similar (Figuras 64 a 67). Os

Figura 61 – Espectro FTIR do carvão magnético (HM09) tratado térmicamente a 600 °C em atmosfera de nitrogênio.



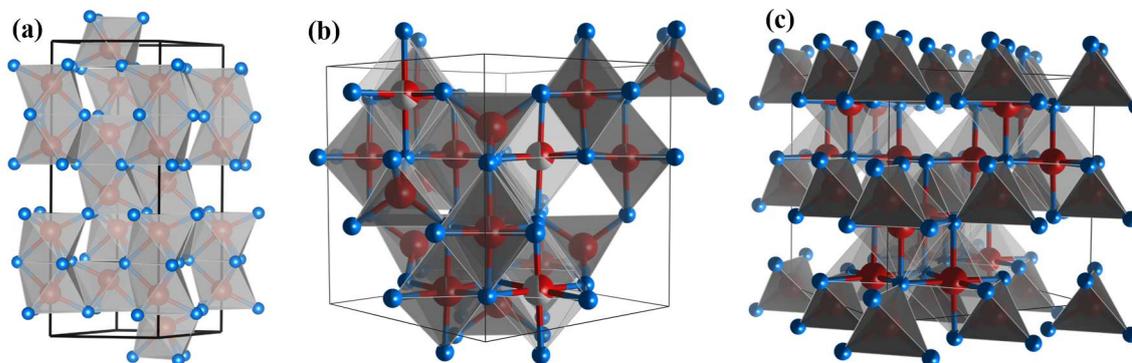
Fonte – Elaborado pelo autor.

Figura 62 – Difratomogramas de raios-X dos diferentes compósitos magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de nitrato de ferro (III). A relação de massa de ferro para a de carbono é aproximadamente 75 % relacionada a amostra HM19 (2,4 g), 38 % para o carvão magnético HM18 (1,2 g) e 19 % para a amostra HM17 (0,6 g).



Fonte – Elaborado pelo autor.

Figura 63 – Representação estrutural da (a) hematita, (b) maghemita e (c) magnetita. Estruturas obtidas a partir do arquivo cif da base de cristalografia, com os seguintes números de ICSD 15840, 87119 e 65338, respectivamente.



Fonte – Elaborado pelo autor.

difratogramas das diferentes amostras apresentam pequenas alterações nas intensidades das reflexões, devido massa de nitrato de ferro (III) utilizada na HTC (vide Figura 65). A análise

termogravimétrica observou que ao aumentar a concentração inicial de íons de  $Fe^{3+}$ , aumenta o resíduo final, corroborando com os resultados de XRD que apresentaram intensificação da intensidade. Além disso, o pico largo identificado em algumas amostras dos compósitos na região entre 5 e  $22^\circ$  ( $2\theta$ ) pode ser atribuído ao carbono de baixo ordenamento estrutural (correlatado à carbono amorfo) que, possivelmente, faz parte da constituição dos compósitos, conforme observado no padrão de difração da amostra HMC (vide Figura 28). Vale ressaltar, que o aumento na concentração de ferro, intensifica o grau de carbonização da celulose, como mostrado na Figura 65. No tratamento hidrotérmico a celulose perde a cristalinidade com o aumento de massa de sal férrico, conforme já constatado com os resultados de FTIR. Assim, provavelmente, o nitrato de ferro (III) possui uma função de catalisador na carbonização hidrotérmica (YAN *et al.*, 2015; LYNAM *et al.*, 2012).

A preparação de compósitos carbonáceos contendo hematita e magnetita é frequentemente relatada na literatura (TANG *et al.*, 2017; RATTANACHUESKUL *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2016; REZA *et al.*, 2015b; YAN *et al.*, 2015; PEHLIVAN *et al.*, 2013). A formação da hematita é devido a presença de íons de ferro (III) ( $Fe^{3+}$ ), que pode ser precipitado em meios ácidos, até mesmo em  $pH < 1$  em temperaturas acima de  $80^\circ C$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006; POURBAIX, 1974). Por outro lado, para a formação de magnetita é necessária a modificação de  $pH (\geq 8)$  e mistura de íons ferro II ( $Fe^{2+}$ ) e ferro III ( $Fe^{3+}$ ) numa proporção de 1 : 2 Pourbaix (1974). Na literatura, não foi constatado a formação de maghemita através do método da carbonização hidrotérmica por uma única etapa e sem ajustes de  $pH$ .

A hematita pode ser originada na desidratação da goetita ( $\alpha - FeOOH$ ) submetida a tratamento térmico ( $200$  a  $400^\circ C$ ). Além disso, a hematita também pode ser obtida pela desidratação da ferrihidrita ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ ) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). A carbonização hidrotérmica favorece a formação desses hidróxidos, devido ao baixo  $pH$  e o precursor ser nitrato de ferro (III) (SINHA *et al.*, 2015). O difratograma da maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) é similar ao da magnetita ( $Fe_3O_4$ ), com mudanças no perfil de difração para ângulos mais altos (LIU *et al.*, 2016). Porém, a fase magnetita tem em sua composição  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$ , esse último é mais instável e, normalmente, é precipitado em  $pH$  maior que 8 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). Assim, para a obtenção de  $Fe^{2+}$  seria necessária a redução em meio ácido do  $Fe^{3+}$  durante a reação HTC, mas o meio hidrotermal seria propício a oxidação. Outra possibilidade é a redução por aquecimento em atmosfera de  $H_2$  e  $CO$ , gases liberados na carbonização hidrotérmica da celulose, como discutido no capítulo. A literatura indica que a matéria orgânica funciona

como um meio redutor, mas teríamos uma competição entre redução e oxidação. No entanto, é possível obter maghemita a partir da goethita tratado termicamente em meio com glicose (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). A carbonização hidrotérmica da celulose apresenta como um subproduto glicose, devido a hidrólise da celulose, indicando a possibilidade de formação da maghemita.

Para complementar a análise estrutural, o método Rietveld foi usado para refinar as estruturas de óxido de ferro presentes nos compósitos. Com esta finalidade, os programas MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*) e EXPO2014 (*Crystal Structures Solution by Powder Diffraction Data*) de código aberto foram utilizados. O resumo do refinamento é apresentado na Tabela 12. Para a realização dos refinamentos utilizou-se a ficha Cristalográfica ICSD  $n^\circ$  15840 para a fase  $\alpha - Fe_2O_3$  (grupo espacial  $R\bar{3}2/c$  e simetria trigonal; parâmetros de rede,  $a = b = 5,024 \text{ \AA}$  e  $c = 13,72 \text{ \AA}$ ) e a ficha ICSD  $n^\circ$  87119 para a fase  $\gamma - Fe_2O_3$  (grupo espacial  $P4_332$  e simetria cúbica; parâmetro de rede,  $a = b = c = 8,34 \text{ \AA}$ ). Os parâmetros de qualidade do refinamento ( $R_p$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_{wp}$  e  $GoF$ ) mostram um bom ajuste para a identificação das fases hematita e maghemita, colaborando a discussão sobre a dificuldade de formação da magnetita.

Os parâmetros de rede mostrados na Tabela 12 são compatíveis com os padrões da hematita e maghemita. A porcentagem da fase maghemita e hematita presentes no carvão magnético sofrem pequenas alterações ao aumentar a concentração de nitrato de ferro (III), exceto para as amostras HM16 e HM-600. O carvão magnético HM600 apresenta maior porção da fase magnética devido à realização do tratamento térmico em atmosfera inerte ( $N_2$ ). Esta mudança pode ser observada pela interação da amostra com um campo externo, indicando que ao tratar termicamente o carvão magnético em atmosfera de nitrogênio ocorre uma transformação de  $\alpha - Fe_2O_3$  para  $\gamma - Fe_2O_3$ .

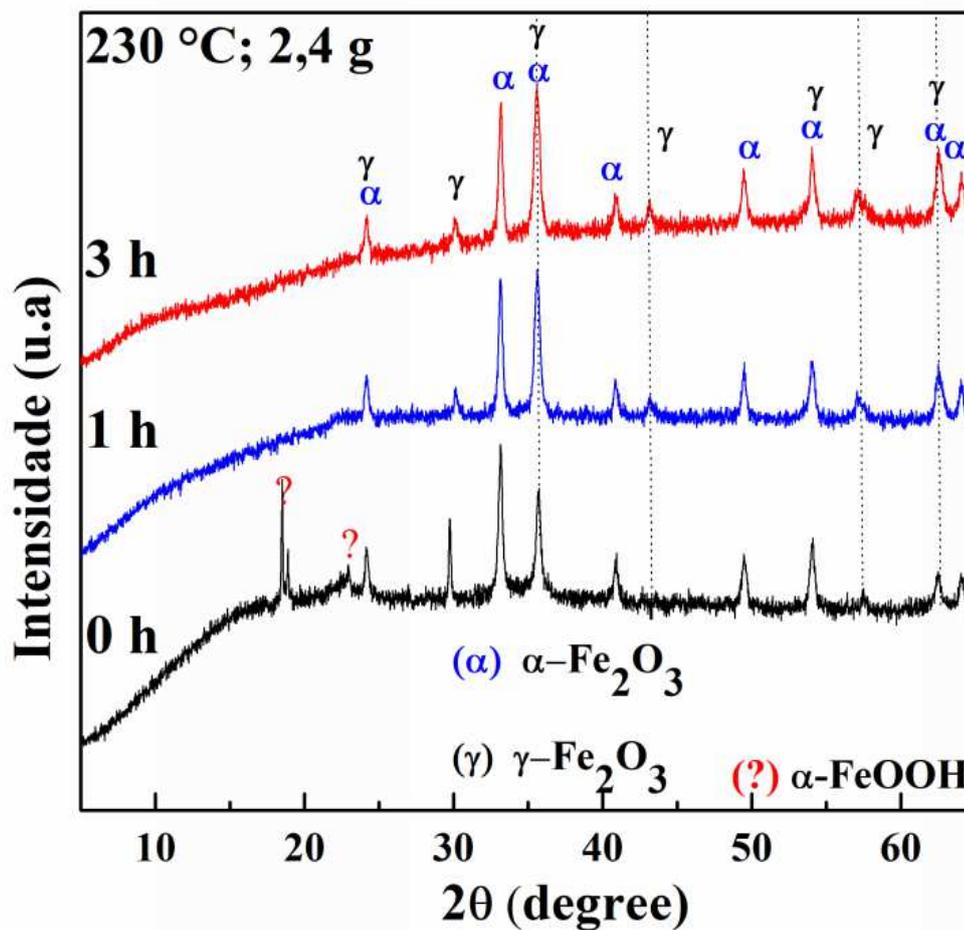
Tabela 12 – Parâmetros do refinamento Rietveld dos difratogramas dos carvões magnéticos e definição das fases de óxido de ferro.

Amostras	Parâmetros de qualidade do refinamento				Parâmetros de rede	
	Rp	Rexp	Rwp	GoF	$\alpha - Fe_2O_3$	$\gamma - Fe_2O_3$
HM01	0,017797	0,0013129	0,025218	1,920739	78,092	21,908
HM02	0,016877	0,013261	0,02397	1,807523	69,4226	30,5774
HM03	0,026805	0,015438	0,0366	2,370828	77,5785	22,4215
HM04	0,02477	0,014998	0,033361	2,224385	75,5672	24,4328
HM05	0,021204	0,014517	0,028352	1,952987	75,3754	24,6246
HM06	0,024276	0,019424	0,031049	1,598496	71,8075	28,1925
HM07	0,022978	0,018037	0,030118	1,669788	71,5602	28,4398
HM08	0,021009	0,015648	0,027984	1,788284	62,9419	37,0581
HM09	0,018982	0,0135	0,028169	2,086628	74,5845	25,4155
HM10	0,016991	0,013346	0,024482	1,834397	68,3916	31,6084
HM11	0,019217	0,013675	0,028426	2,078616	74,184	25,816
HM12	0,020472	0,014918	0,027498	1,843303	74,312	25,688
HM13	0,019924	0,013837	0,027371	1,978111	67,7639	32,2361
HM14	0,019946	0,017177	0,026095	1,519138	72,6157	27,3843
HM15	0,021744	0,015549	0,029024	1,866651	65,875	34,125
HM16	0,027662	0,016082	0,036253	2,254237	36,3443	63,6557
HM17	0,021396	0,016323	0,028863	1,768268	64,9834	35,0166
HM18	0,018316	0,013759	0,024982	1,815637	69,8505	30,1495
HM19	0,020004	0,013722	0,029323	2,136914	67,3001	32,6999
HM20	0,019422	0,013925	0,026909	1,932463	83,0641	16,9359
HM21	0,020589	0,013837	0,029495	2,131634	67,8862	32,1138
HM23	0,02083	0,01434	0,030188	2,105094	67,6134	32,3866
HM-600	0,018065	0,013355	0,027939	2,091974	17,9109	82,0891

Fonte – Elaborado pelo autor.

Para entender a evolução/transformação da fase de óxido de ferro formada na preparação do carvão magnético, foram realizadas reações em curtos períodos de tempo. A Figura 64 mostra os difratogramas das reações na relação 75 % de ferro para carbono (2,4 g de nitrato de ferro nonahidratado para 1 g de celulose) obtidas em tempos de 0 a 3 h e temperatura de 230 °C (o tempo 0 h significa que a amostra foi apenas aquecida até a temperatura da reação e ao atingir o equipamento foi desligado). A amostra obtida com o tempo zero apresenta uma mistura de fase entre goetita (picos indicados pelo símbolo "?" na Figura 64a), hematita e maghemita. No entanto, apresenta poucos picos da maghemita, indicando que inicialmente têm-se a formação da goetita que, sofreria, posteriormente, uma desidratação formando a hematita e uma pequena parte seria convertida na maghemita. Ao elevar o tempo de reação ocorre um aumento no número de planos cristalinos da maghemita, ou seja, cresce a porcentagem de maghemita formada (vide Figura 64).

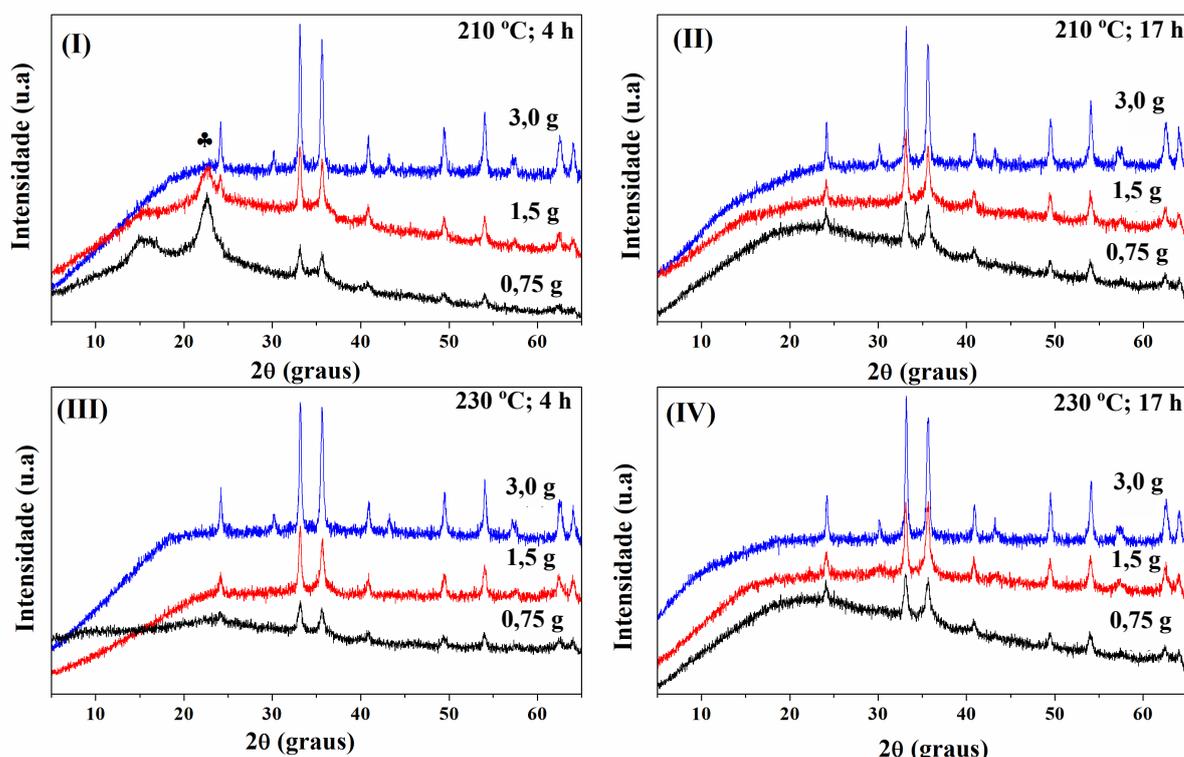
Figura 64 – Difratogramas de raios-X dos carvões magnéticos obtidos a partir da carbonização hidrotérmica da celulose e nitrato férrico, na relação de ferro para carbono de 75 %, em diferentes tempos de reação (0 a 3 h).



Fonte – Elaborado pelo autor.

A Figura 65 apresenta os difratogramas dos diferentes carvões magnéticos obtidos frente aos diversos parâmetros reacionais utilizados. Tais difratogramas foram dispostos de forma a comparar a massa inicial de nitrato de ferro (III) durante o processo de carbonização hidrotérmica. O efeito da concentração altera significativamente a intensidade dos planos cristalinos, indicando a maior formação de óxidos de ferro, corroborando com o resíduo observado no TGA. Além disso, o avanço da reação de carbonização da celulose foi intensificada com a elevação da massa de nitrato de ferro (III) (vide Figura 65I, o pico relacionado ao padrão de difração da celulose é completamente destruído). Desta forma, o aumento de massa do sal férrico atua como um catalisador na reação de HTC da celulose, como observado nas comparações das amostras HM06, HM04 e HM01, mostrando que a degradação completa da celulose ocorre a 210 °C em 4 h com massa inicial de nitrato de ferro (III) de 3,0 g (HM1). Porém, a celulose é parcialmente degradada com menores massas do sal férrico, corroborando com a discussão realizada anteriormente nos espectros FTIR dos carvões magnéticos em diferentes massas, onde também observou-se a aceleração da reação de carbonização hidrotérmica.

Figura 65 – Difratogramas de raios-X dos diferentes carvões magnéticos, preparados usando diferentes massas ( 0,75, 1,5 e 3,0 g) de nitrato de ferro (III) e os parâmetros tempo e temperatura fixados em: (I) 210 °C por 4 h; (II) 210 °C por 17 h; (III) 230 °C por 4 h; (IV) 230 °C por 17 h.



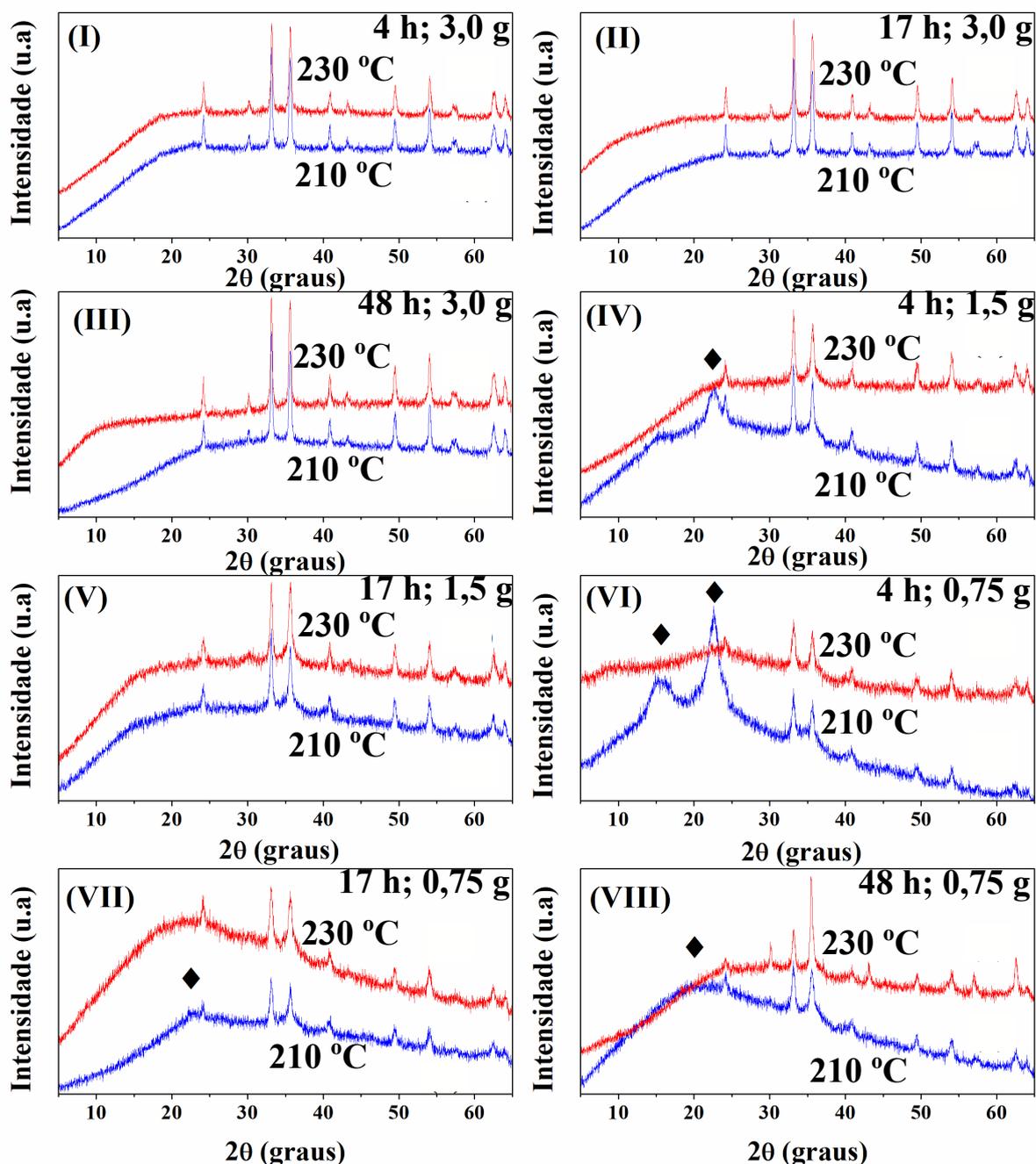
Fonte – Elaborado pelo autor.

De modo análogo, as Figuras 66 e 67 mostram o comportamento estrutural dos carvões magnéticos obtidos a partir da variação dos parâmetros temperatura e tempo. Os difratogramas comparativos entre as amostras HM04 e HM12 (Figura 66-IV), HM06 e HM14 (Figura 66-VI), HM08 e HM16 (Figura 66-VIII) preparadas nas temperaturas 210 e 230 °C apresentaram mudanças drásticas na estrutura para pequenos tempos e/ou concentrações. Porém, para tempos longos ou elevadas concentrações as modificações foram brandas entre as temperaturas 210 e 230 °C, como mostrado nos difratogramas comparativos das amostras HM03 e HM11, HM01 e HM09, HM05 e HM13 (Figura 66). Enquanto que, a variação do tempo de residência provocou modificações sutis (vide Figura 67), como observado nos difratogramas das amostras HM09, HM10 e HM11 preparadas a 230 °C e 3,0 g de nitrato de ferro (III) por 4, 17 e 48 h. Porém, para longos períodos a celulose perde totalmente sua estrutura inicial, como observado no difratograma dos carvões magnéticos HM06, HM07 e HM08 preparados a 210 °C e 1,0 g de sal de férrico por 4, 17 e 48 h (Figura 67-V). Portanto, todos os difratogramas dos produtos de carbonização hidrotérmica da celulose na presença de sal férrico indicaram uma estrutura típica de carbono amorfo, com vários picos referentes às fases dos óxidos de ferro, sugerindo a formação de um compósito.

De acordo com Liu *et al.* (2016) a temperatura é um fator crucial à cristalinidade dos óxidos de ferro obtidos. Outro fator relevante é a atmosfera de aquecimento, podendo levar a redução ou oxidação do ferro. Nesse contexto, ao realizar um aquecimento em atmosfera de  $N_2$  a hematita foi reduzida formando a magnetita (LIU *et al.*, 2016). Outra possibilidade é a redução da hematita na presença da matéria orgânica (celulose) formando a magnetita ou maghemita. Enquanto que, ao realizar um tratamento térmico na atmosfera de  $O_2$  ocorre a decomposição completa da matéria orgânica e espera-se uma conversão em hematita. Nesse sentido, foi realizado um aquecimento em atmosfera inerte ( $N_2$ ) do carvão magnético e avaliada a sua estrutura, como mostrado na Figura 68.

O difratograma de raios-X da amostra HM09 tratada termicamente a 600 °C por 1 h sob fluxo  $N_2$  do carvão magnético HM09 (vide Figura 68), apresentou modificação no perfil de difração em comparação com os difratogramas do seu precursor. Os planos cristalinos referentes a hematita diminuíram e o refinamento (vide Tabela 12) mostrou uma redução na quantidade dessa fase presente no compósito. A maioria dos picos poderiam ser atribuídos às fases  $\gamma-Fe_2O_3$  ou  $Fe_3O_4$ . A magnetita seria obtida pela redução do íon  $Fe^{3+}$  presentes na hematita. Por outro lado, segundo o trabalho de Randrianantoandro *et al.* (2001), a maghemita

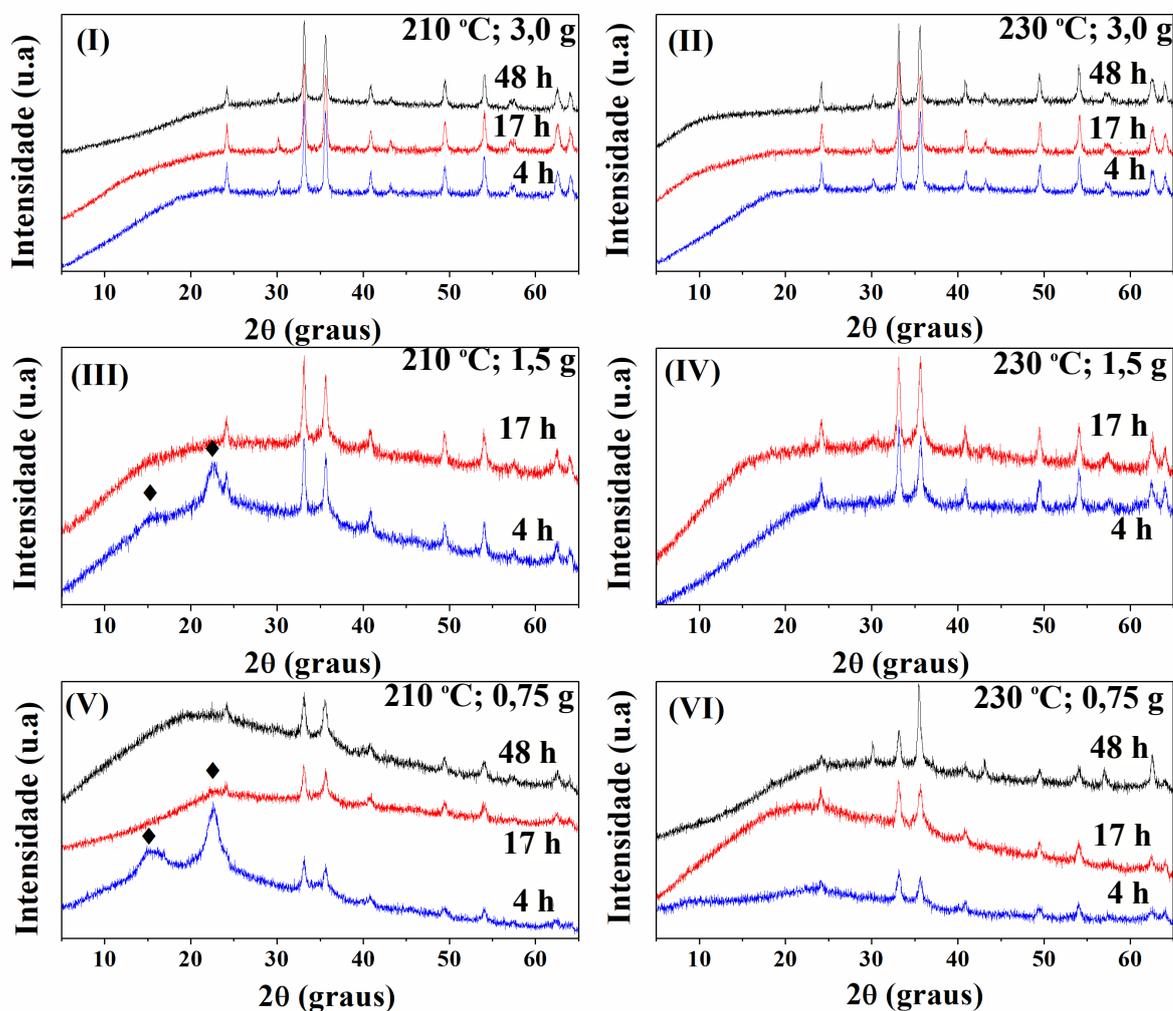
Figura 66 – Difratoogramas de raios-X dos diferentes carvões magnéticos, preparados a 210 e 230 °C e nos tempos e massas de sal férrico de: (I) 4 h e 3 g; (II) 17 h e 3 g; (III) 48 h e 3 g; (IV) 4 h e 1,5 g; (V) 17 h e 1,5 g; (VI) 4 h e 0,75 g; (VII) 17 h e 0,75 g; (VIII) 48 h e 0,75 g, respectivamente.



Fonte – Elaborado pelo autor.

pode ser obtida por redução do tamanho de cristalito da hematita. Em geral cristalitos com tamanhos acima de 30 nm possui como fase mais estável a hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ , estrutura romboédrica). Enquanto que a maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ , estrutura cúbica tipo espinélio) é mais estável dentro do intervalo 5-30 nm. Porém, a redução do tamanho abaixo de 5 nm favorece a

Figura 67 – Difratomogramas dos diferentes carvões magnéticos gerados durante 4, 17 e 48 h nas temperaturas e massa de nitrato de ferro (III) de: (I) 210 °C e 3 g; (II) 230 °C e 3 g; (III) 210 °C e 1,5 g; (IV) 230 °C e 1,5 g; (V) 210 °C e 0,75 g; (VI) 230 °C e 0,75 g, respectivamente.

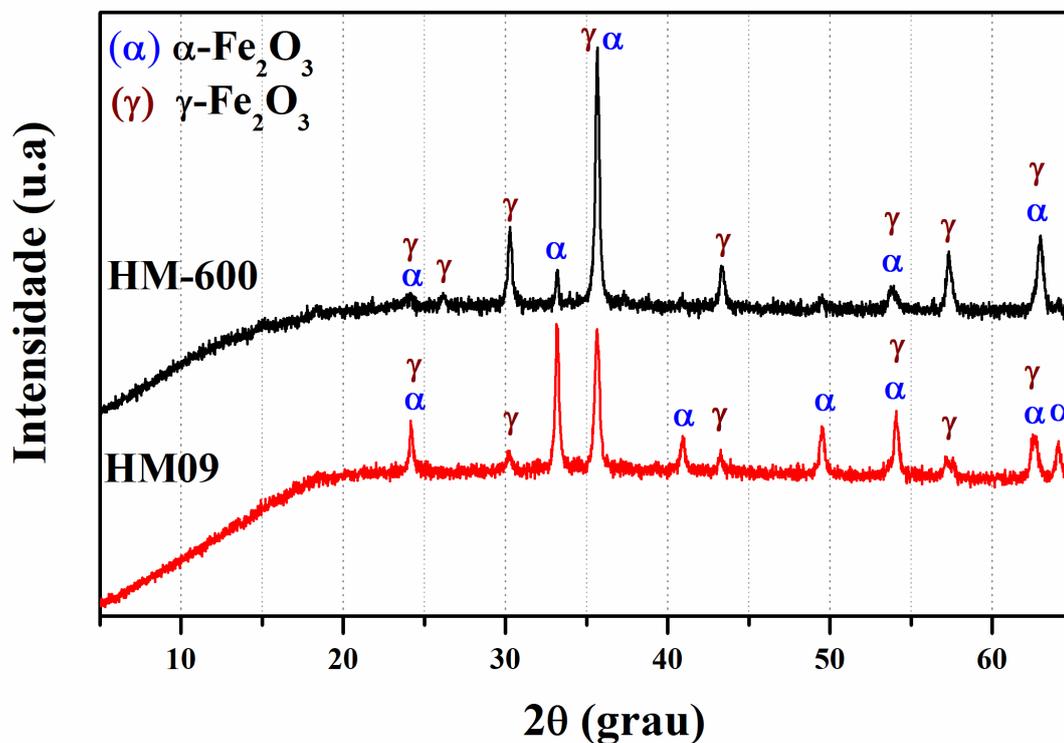


Fonte – Elaborado pelo autor.

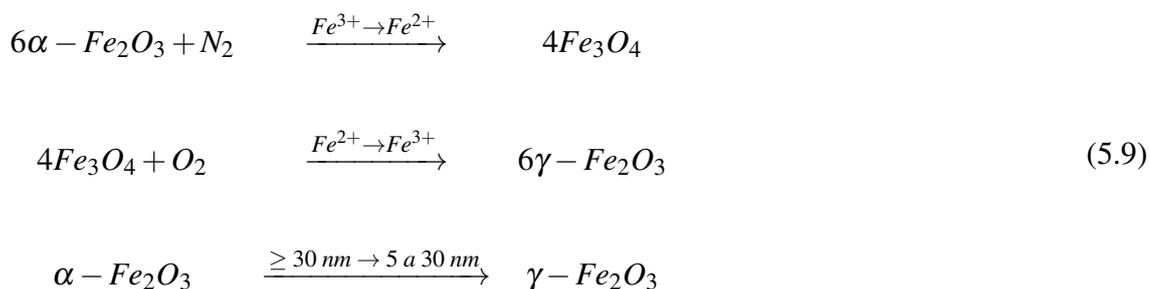
formação de partículas amorfas (AYYUB *et al.*, 1988). A maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é o equivalente oxidado da magnetita ( $8\text{Fe}_3\text{O}_4 = [8\text{Fe}^{3+}]_x[(8\text{Fe}^{2+})(8\text{Fe}^{3+})]_y\text{O}_3^{2-}$ ). A estrutura da magnetita apresenta 16 íons  $\text{Fe}^{3+}$  (sítio A e B) e 8 íons  $\text{Fe}^{2+}$  (sítio B), os sítios tetraédricos são ocupados por 8 íons  $\text{Fe}^{3+}$  e os sítios octaédricos são ocupados por 8 íons  $\text{Fe}^{3+}$  e por 8 íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Na maghemita apenas 5/6 das posições disponíveis são ocupadas e possui apenas íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Durante o processo de oxidação um íon de  $\text{Fe}^{2+}$  sai da coordenação octaédrica deixando uma vacância na rede cristalina e outro íon de  $\text{Fe}^{2+}$  se transforma em  $\text{Fe}^{3+}$ , como representado pela sua fórmula estrutural ( $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}_{5/3}^{3+}\square_{1/3}]\text{O}_4^{2-}$ ). Nesse contexto, poderia ocorrer a transformação da hematita na maghemita, indicando que o difratograma apresentado na Figura 68, seria referente a estrutura tipo maghemita. Em princípio, a transformação da hematita em maghemita pode ser representada

pela equação 5.9.

Figura 68 – Comparativo entre os difratogramas de raios-X do tratamento térmico, realizado a 600 °C por uma hora em atmosfera de N<sub>2</sub> do carvão magnético HM09, com o seu precursor.



Fonte – Elaborado pelo autor.



Segundo Kim *et al.* (2012) a fase da maghemita pode exibir alguns picos adicionais situados em 23,77 (210) e 26,10° (211) (2θ) que pode eventualmente ser utilizado para distingui-lo da fase de magnetita. No entanto, as intensidades desses picos são baixas por volta de 5 % para a distinguir fase magnetita. Além disso, mesmo observando-se alguns picos extras da fase maghemita, isto não garante que seja uma única fase. Dessa forma utilizou-se a espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR) analisar a fase magnética.

A distribuição dos cátions em estruturas cúbicas de face centrada do tipo espinélio, nos sítios octaedros (sítio B) e tetraedros (sítio A) têm um papel fundamental nas propriedades magnéticas, especificamente, para a magnetita e maghemita. A estrutura da maghemita é muito similar à da magnetita (estrutura cúbica do tipo espinélio). A principal diferença é a presença de  $Fe^{3+}$  como o único cátion na  $\gamma-Fe_2O_3$  (maghemita). Nesta fase, cada célula unitária (cúbica) contém em média 32 íons  $O^{2-}$ , 21,33 íons  $Fe^{3+}$  e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos, substituindo os íons  $Fe^{2+}$  em comparação com a magnetita. Em ferritas do tipo espinélio, as interações magnéticas inter-rede (A-B) são muito mais fortes do que intra-rede (A-A e B-B). As interações magnéticas que exibem estruturas de rotação colinear tais como as do sítio A são antiparalelas às dos sítios B (ANDRADE, 2012).

A distribuição eletrônica dos íons de ferro  $d^5$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ ) leva à elétrons desemparelhados na camada  $d$ . Assim, a  $\gamma-Fe_2O_3$  é um material adequado para uso da técnica EPR. A quantidade de elétrons desemparelhados para a distribuição  $d^5$  pode ser 1 ou 5, comumente chamado de *low-spin* e *high-spin*, respectivamente (CCALLATA, 2010). O íon  $d^5$  com uma configuração eletrônica de *high-spin* possui estado fundamental  $S = 5/2$ , enquanto a configuração *low-spin* possui estado fundamental  $S = 1/2$  (DOMRACHEVA *et al.*, 2018). Em geral, o íon  $Fe^{3+}$  em fase óxido possui configuração *high-spin* (WEIL; BOLTON, 2007; SORIN; VLASOVA, 1973; CCALLATA, 2010; MABBS; COLLISON, 1992; ARAUJO, 2014).

A obtenção do estado de oxidação do óxido de ferro através da espectroscopia EPR é determinado pelo valor de  $g$ ,

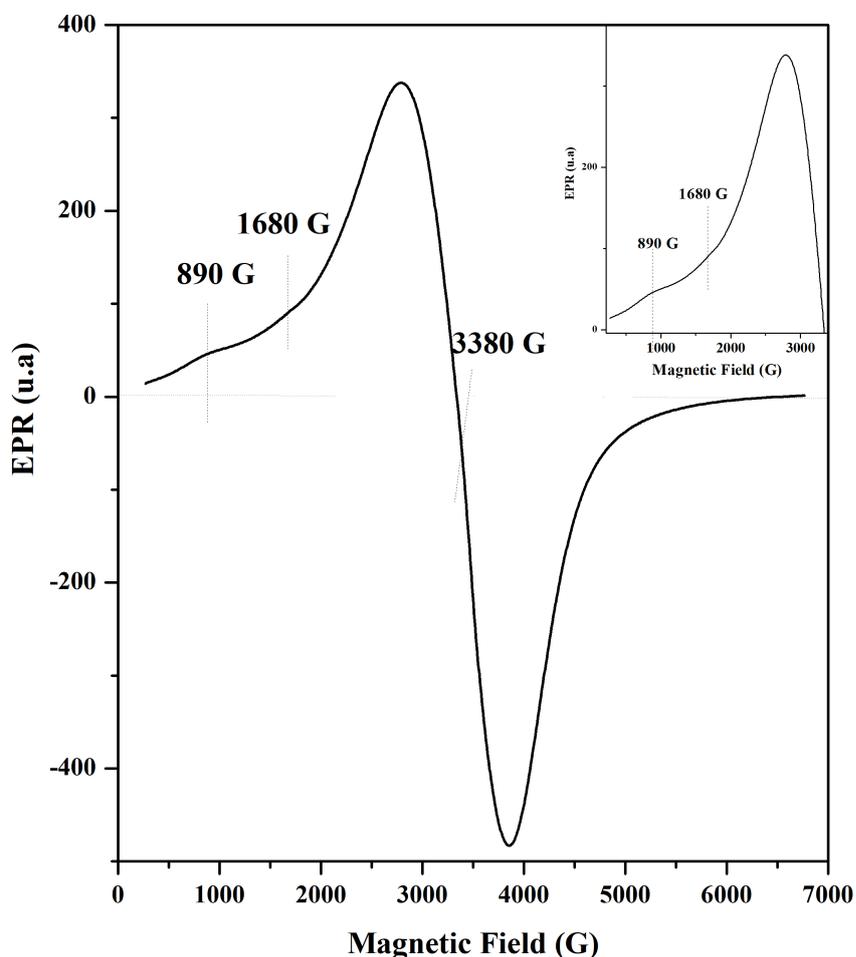
$$g = h\nu / B\mu_B \quad (5.10)$$

onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $h$  é a constante de Planck,  $B$  é o campo magnético e  $\nu$  é a frequência de radiação. Geralmente, o valor de  $g$  isotrópico ( $g_x = g_y = g_z$ ) é aproximadamente 2,00, enquanto para simetria axial ( $g_x = g_y = g_{\perp}$  e  $g_z = g_{\parallel}$ ) num sistema anisotrópico o valor de  $g$  é próximo de 6,00. Transições nas cadeias octaédricas do íon  $Fe^{3+}$  de baixa simetria  $O_h$ ,  $C_{2v}$ ,  $D_{2h}$  e  $D_{4h}$  o valor de  $g$  muda para aproximadamente 4,3 (CCALLATA, 2010; PARISH, 1991; MABBS; COLLISON, 1992; ARAUJO, 2014).

A Figura 69 apresenta o espectro de ressonância paramagnética da amostra HM18. Tal espectro revela característica de spin livre para  $g$  na faixa de 1,75 a 2,41, na região por volta de 2700 a 3900 G ( $1 \text{ Gauss (G)} = 10^{-4} \text{ Tesla (T)}$ ), típico de spin  $S = 1/2$ . Enquanto, a região

por de 500 a 2000 G apresenta dois sinais referentes a valores de  $g$  aproximadamente iguais 7,6 (890 G) e 4,1 (1680 G).

Figura 69 – Espectro de ressonância paramagnética de elétrons do carvão magnético HM18 obtido a 230 ° por 24 h usando 1,2 g de sal férrico.



De acordo com Quina (2016) o espectro de EPR do mineral natural monticelita apresenta um sinal do  $Fe^{3+}$  em  $g = 6,34$  numa condição anormal. Tal condição ocorreu devido à interação magnética de um *cluster* de íons de  $Fe^{3+}$  provenientes da presença de hematitas ( $Fe_2O_3$ ). O valor de  $g$  igual 4,36 seria produzido pelo dipolo do  $Fe^{3+}$ . Além disso, possui um sinal  $Fe^{3+}$  em  $g = 2,0$  de forma ondulada. O autor comenta que o número de linhas do espectro é dado pelas regra de seleção  $(2S + 1)$  no estado fundamental ( $g = 2,00$ ).

Segundo Tadyszak *et al.* (2017) a região de ressonância e a largura de linha em um espectro EPR são dependentes: da energia livre magnética dos spins; do tamanho de partículas; morfologia e distância entre as nanopartículas. Para a magnetita o sinal de íons de ferro de valência mista  $Fe^{2+}$  (elétrons confinados no orbital  $3d^6$ , no estado fundamental  $^5D_4$  e  $S = 3$ ) e

$Fe^{3+}$  ( $3d^5$ , estado fundamental  ${}^6S_{5/2}$  e spin  $S = 5/2$ ) pode ser observado em g igual a 1,83 a 2,47 com o campo magnético associado em 3520 a 2610 G, respectivamente.

O valor de g em 4,3 refere-se ao íon  $Fe^{3+}$  da maghemita, enquanto que para g igual a 7,6 refere-se à presença de hematita. Para os valores de g por volta de 2,0 são referentes ao sinal do íon  $Fe^{3+}$ , tanto da hematita, como da maghemita. Além disso, elétrons desemparelhados da matéria orgânica apresentam este sinal como, por exemplo, o grafeno oxidado (KEMPINSKI *et al.*, 2017). Assim, os valores obtidos para g são referentes aos íons  $Fe^{3+}$  (KUMAR *et al.*, 2016). Dessa forma, o processo de carbonização hidrotérmica da celulose com nitrato de ferro (III), formou um compósito de carvão hidrotérmico e óxido de ferro nas fases hematita e maghemita, corroborando com os difratogramas de XRD.

As amostras HM10, HM13 e HM15 preparadas a 230 °C e 17 h, com massas de nitrato de ferro (III) de 3,0, 1,5 e 0,75 g, respectivamente, foram submetidas a um campo magnético externo produzido por um ímã de neodímio. Tais amostras apresentaram resposta (atração) magnética macroscópica (Figura 70). Este fato é revelado como novo para a preparação de compósitos magnético à base de carbono, por utilizar uma única etapa a partir do método HTC. Ao contrário dos trabalhos encontrados na literatura, este trabalho mostrou eficaz na preparação de carvão magnético em única etapa. O compósito, obtido pelo processo HTC, apresentou uma resposta magnética positiva. O aumento de massa do sal férrico na reação de carbonização aumenta a resposta magnética, indicando um aumento na quantidade de maghemita formada. Entretanto, é necessária a realização de medidas quantitativas via Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), para avaliação adequada das propriedades magnéticas dos compósitos.

A Figura 71 apresenta a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado ( $M \times H$ ) para as amostras HM17, HM18 e HM19 preparadas a 230 °C por 24 h e massas de sal férrico de 0,6, 1,2 e 2,4 g. Tais medidas foram realizadas à temperatura ambiente e revelaram laços estreitos simétricos sugerindo boa resposta magnética na presença de um campo externo, assim como queda quando ocorre a retirada desse campo. Essas histereses possuem perfis característicos daqueles apresentados por partículas ferrimagnéticas, como as encontradas para a maghemita ou magnetitas (MCCURRIE, 1994; CULLITY, 2008; CAIADO, 2012). Estes materiais apresentam elétrons desemparelhados, cujos momentos magnéticos estão acoplados de tal forma que resulta em uma magnetização espontânea, ou seja, possuem um momento magnético total não nulo na ausência de um campo magnético externo. Na estrutura cristalina do tipo espinélio (normal e inverso), o acoplamento dos momentos magnéticos dos íons metálicos

Figura 70 – Comportamento dos carvões magnéticos (preparados a 230 °C por 17 h, mas diferentes massas de sal férrico 3,0 (HM10), 1,5 (HM13) e 0,75 g (HM15), respectivamente) na presença de um campo externo.



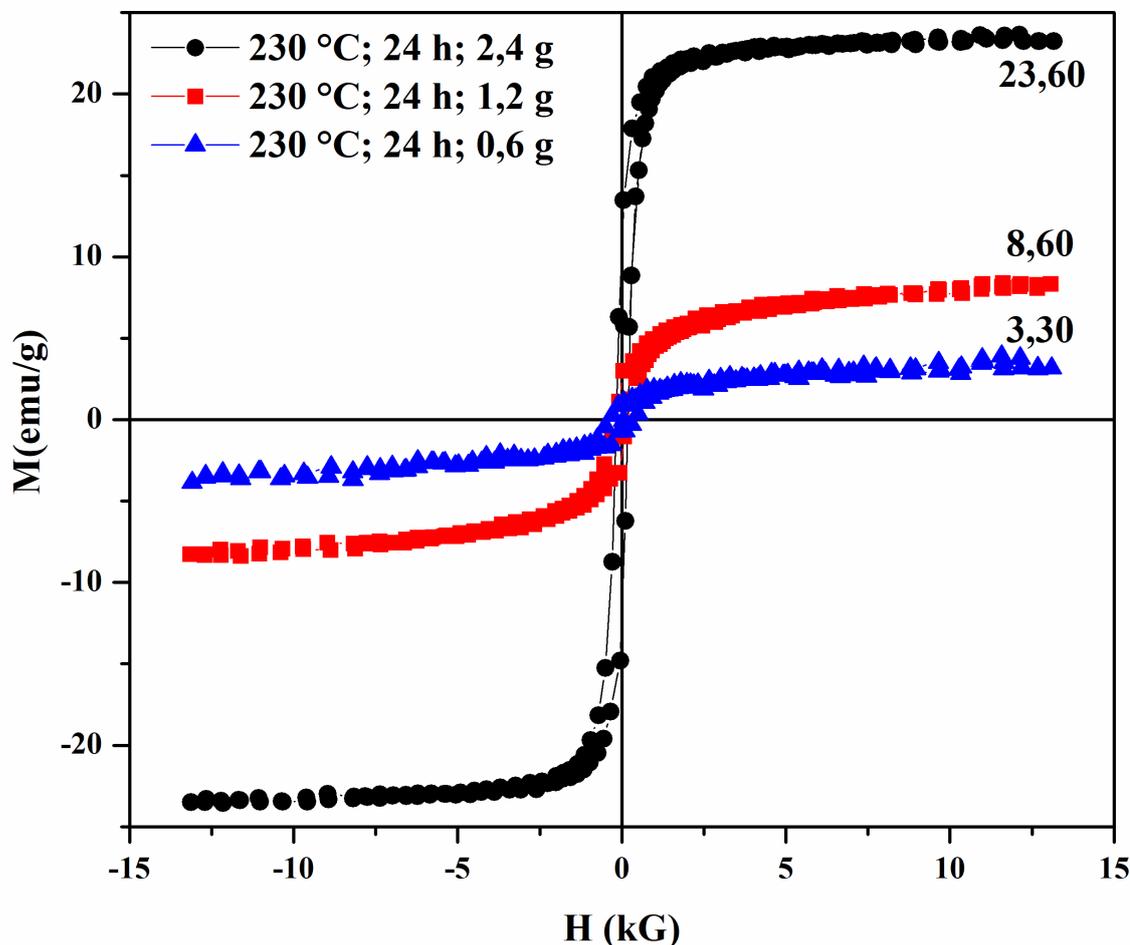
Fonte – Elaborado pelo autor.

nos sítios tetraédricos e octaédricos ocorrem de forma antiferromagnética (MCCURRIE, 1994; CULLITY, 2008; CAIADO, 2012).

Na fórmula unitária da maghemita ( $\square_{1/3}Fe_{8/3}O_4$ ) (onde  $\square$  representa vacância), o momento magnético de um íon  $Fe^{3+}$  localizado no sítio tetraédrico é cancelado pelo momento magnético do outro íon  $Fe^{3+}$  localizado no sítio octaédrico, de forma que o momento magnético resultante deve-se à  $2/3$  dos íons  $Fe^{3+}$ , os quais ocupam sítios octaédricos. Como cada célula unitária da maghemita apresenta 8 unidades  $\square_{1/3}Fe_{8/3}O_4$ , logo o momento magnético resultante da célula é igual a  $26,67\mu_B$  ( $8 \times 2/3$  de íons  $Fe^{3+} \times 5\mu_B = 26,67\mu_B$ ). A  $\gamma-Fe_2O_3$  possui estrutura cúbica tipo espinélio similar à magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Porém, a diferença está no fato de que apenas o cátion  $Fe^{3+}$  encontra-se na estrutura na maghemita. Nesse caso, as propriedades magnéticas surgem devido ao aparecimento das vacâncias (defeitos pontuais). Tais defeitos podem ser criados pelo movimento dos átomos ou íons, quando há um aquecimento durante o processamento do material, por exemplo, num processo de mudança de fase (MCCURRIE, 1994; CULLITY, 2008; CAIADO, 2012).

A magnetização de saturação ( $M_s$ ) das amostras é menor do que comparadas com a maghemita pura, que possui  $M_s$  variando entre 50 e 76  $emu/g$  (MCCURRIE, 1994; CAIADO, 2012). Essa redução pode ser devido à presença de componentes paramagnéticos em sua constituição, tais como, a hematita e o carbono. A matéria orgânica pode criar camadas que envolvam o material magnético promovendo uma queda no ordenamento dos momentos magnéticos.

Figura 71 – Curvas de magnetização (M) em função do campo magnético externo (H) das amostras indicadas obtidas pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença do sal férrico em diferentes massas: HM17 (0,6 g), HM18 (1,2 g) e HM19 (2,4).



Fonte – Elaborado pelo o autor

As amostras preparadas com maior concentração de nitrato de ferro (III) apresentam maiores valores de magnetização. Tal fato pode estar relacionado à maior quantidade da fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que é uma substância ferrimagnética, onde o alinhamento dos momentos magnéticos antiparalelos fornece o momento magnético resultante diferente de zero, sendo responsável pela resposta magnética (CAIADO, 2012). O aumento no teor de maghemita indicada pela intensificação da magnetização mostrada nas curvas VSM, está de acordo com os percentuais dos resíduos nas análises termogravimétricas (Figura 52).

As propriedades magnéticas das amostras estão resumidas na Tabela 13. Os valores de magnetização (M) crescem com o aumento da massa de nitrato de ferro (III), conforme indicado pela Figura 71. Vale ressaltar, que o tempo de reação de 4 h apresenta magnetização próxima a amostra preparada em 24 h, além disso a magnetização foi quase nula para reações de

0 h, indicando que não ocorre a formação da fase magnética em reações rápidas, corroborando com os resultados de XRD. Vários trabalhos sobre a preparação de carvão hidrotérmico com outras fontes de carbono como glicose, sacarose, amido e biomassa bruta na presença de íons de  $Fe^{3+}$  em condições similares às adotadas nesse estudo, não resultam em materiais magnéticos a partir da carbonização hidrotérmica em única etapa (WANG *et al.*, 2018a; ZHANG *et al.*, 2018a; XU *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2011). Reforçando assim a importância do uso da celulose juntamente com o sal de férrico, especificamente, sal nitrato de ferro nonohidratado [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ] como precursor dos carvões magnético formados a partir de única etapa.

Tabela 13 – Resumo das propriedades magnéticas coercividades (HC), remanência (Mr) e magnetização (M).

Amostras	Experimental	HC (kOe)	Mr ( $em\mu/g$ )	M ( $em\mu/g$ )
HM17	0,6 g, 230 °C e 24 h	0,37	0,85	3,30
HM18	1,2 g, 230 °C e 24 h	0,18	2,30	8,60
HM19	2,4 g, 230 °C e 24 h	0,17	11,15	23,60
HM20	2,4 g, 230 °C e 0 h	0,37	0,40	1,40
HM21	2,4 g, 230 °C e 1 h	0,21	9,04	16,43
HM22	2,4 g, 230 °C e 2 h	0,17	10,02	19,48
HM24	2,4 g, 230 °C e 4 h	0,18	11,41	20,95

Fonte – Elaborado pelo o autor.

As histereses dos carvões magnéticos revelaram pequenas coercividades variando entre 0,175 e 0,37 kOe (Tabela 13). Apesar de serem valores reduzidos, são suficientes para determinar que as nanopartículas de óxido de ferro ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) não possuem caráter predominantemente superparamagnético, pois para tal deveriam possuir coercividade praticamente nula ( $HC \sim 0$ ) (SILVA, 2009). Esse fato pode ser explicado por uma distribuição não homogênea de tamanhos, onde partículas maiores acima do diâmetro crítico superparamagnético compromete essa propriedade. No entanto, isso não invalida o uso deste material em aplicações como catálise, remediação ambiental, gravação magnética etc (ALIAHMAD; MOGHADDAM, 2013; CAMPOS *et al.*, 2015).

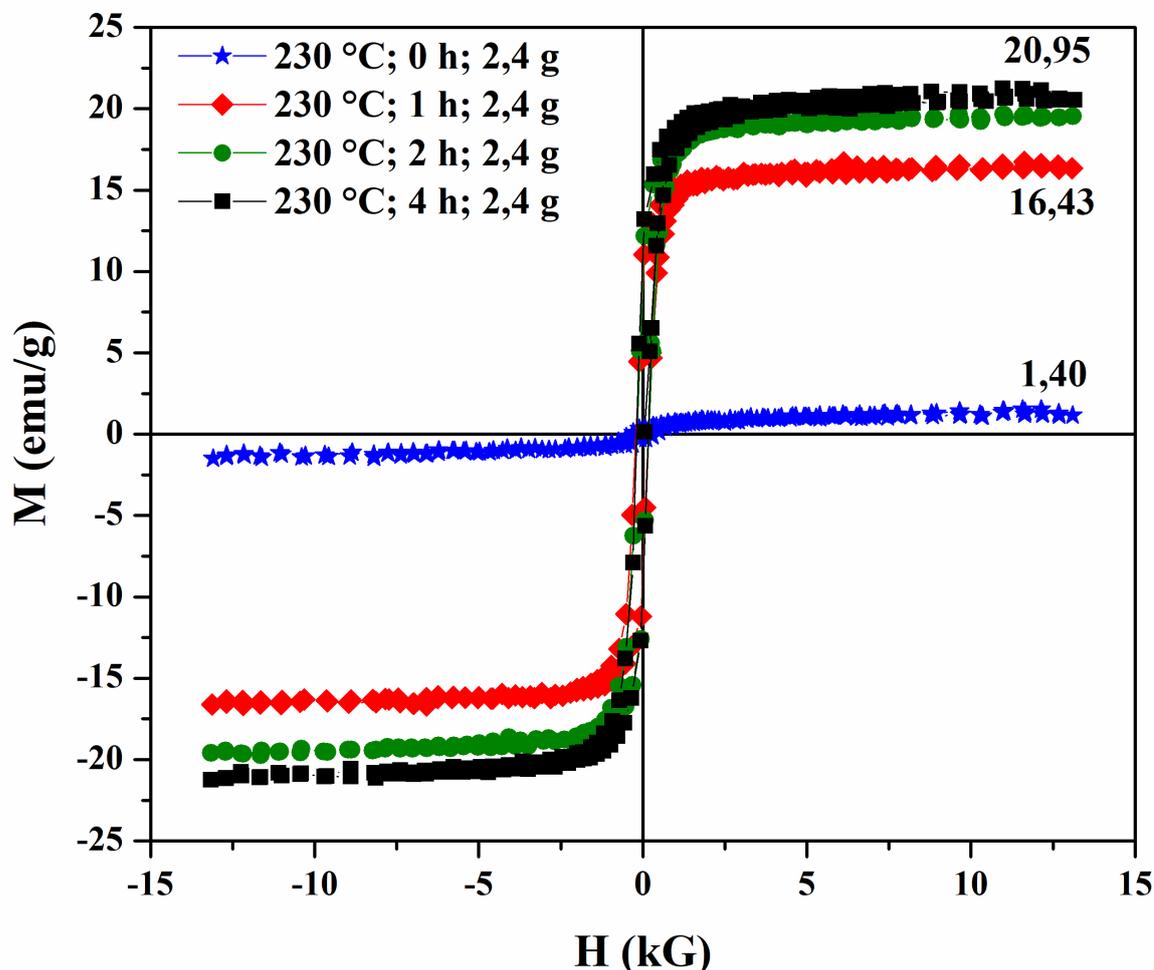
Todas as amostras chegaram na magnetização de saturação com pequenos campos (6 - 7 kG). A remanência (Mr) é o valor da magnetização remanescente quando o campo externo (H) retorna da magnetização de saturação para  $H = 0$ . A remanência também é chamada de magnetização residual e apresentam valores variando de 0,0188 a 11,15 emu/g, que juntamente com os baixos valores de coercividade, caracteriza esse material como magneticamente mole ou macio (SILVA, 2009). Isto significa que o material rapidamente é magnetizado na presença de

um campo magnético externo e também rapidamente desmagnetizado na ausência deste campo.

A Figura 72 mostra as curvas de histereses da magnetização (M) em função do campo aplicado (H) para as amostras preparadas variando o tempo de reação em 0, 1, 2, 3, 4 e 24 h, porém fixados os parâmetros: temperatura ( $230^{\circ}\text{C}$ ) e massa de sal férrico (2,4 g). A curva (quase uma reta) referente à amostra HM20 (tempo 0 h) mostra baixa magnetização característica de material paramagnético. Isto revela que a fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  não teve tempo suficiente para precipitar em quantidades significativas, sendo coerente com o difratograma da Figura 64, visto que essa amostra possui a maioria dos picos de difração indexados à fase da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Para a reação realizada com apenas 1 h (HM21) de tratamento hidrotérmico já observa boa resposta magnética com curvas saturadas ( $16,4\text{ em}\mu/\text{g}$ ), mostrando magnetização superior ( $\times 11$ ) aquela apresentada pela amostra HM20 ( $1,4\text{ em}\mu/\text{g}$ ). Esta observação revela que a maghemita é formada com uma hora de reação, corroborando com o refinamento Rietveld apresentado na Tabela 12 que mostra um percentual de 32 % para a fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Subsequentemente, para as reações realizadas entre 2 e 4 h praticamente obtém-se carvões magnéticos com magnetização de saturação muito próxima da amostra preparada por 24 h (vide Tabela 13 e Figura 72). Em princípio, as curvas de magnetização mostraram que inicialmente ocorre a formação de hematita e em seguida com o aumento de tempo reacional ocorre a formação da fase magnética, como mostrado também pela evolução dos difratogramas da Figura 64. Essa sequência para a formação do óxido de ferro não está totalmente elucidada, porém uma hipótese é que as condições reacionais (temperatura, pressão autogerada, pH e tempo) levaria a geração de defeitos na transformação da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e subsequentemente para a fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (VELÁSQUEZ *et al.*, 2018; SUPPIAH; JOHAN, 2019; PETROVSKY *et al.*, 1996; RANDRIANANTOANDRO *et al.*, 2001). Outros estudos também mostram essa transformação da hematita para maghemita através: *i*) do ajuste sutil de pH até chegar ao pH 9,6 (SUPPIAH; JOHAN, 2019); *ii*) da moagem em moinhos de bolas (200 rpm por 24 h) da hematita, a convertendo em magnetita ou maghemita (VELÁSQUEZ *et al.*, 2018; RANDRIANANTOANDRO *et al.*, 2001); *iii*) do aquecimento em atmosfera redutora que leva a transformação da hematita em magnetita como uma fase intermediária e, subsequentemente, a magnetita é submetida ao tratamento térmico em condições oxigenadas e temperaturas brandas levando a formação da maghemita (PETROVSKY *et al.*, 1996); *iv*) da redução da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em atmosfera de hidrogênio leva à formação da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (AHARONI *et al.*, 1962).

A Figura 73 mostra o comportamento da magnetização de saturação com os parâme-

Figura 72 – Curvas de magnetização ( $M$ ) em função do campo magnético externo ( $H$ ) das amostras indicadas obtidas pela carbonização hidrotérmica da celulose com 2,4 g de nitrato de ferro III a 230 °C, mas em diferentes tempos de reação: 0 (HM20); 1 h (HM21); 2 h (HM22) e 4 h (HM24).

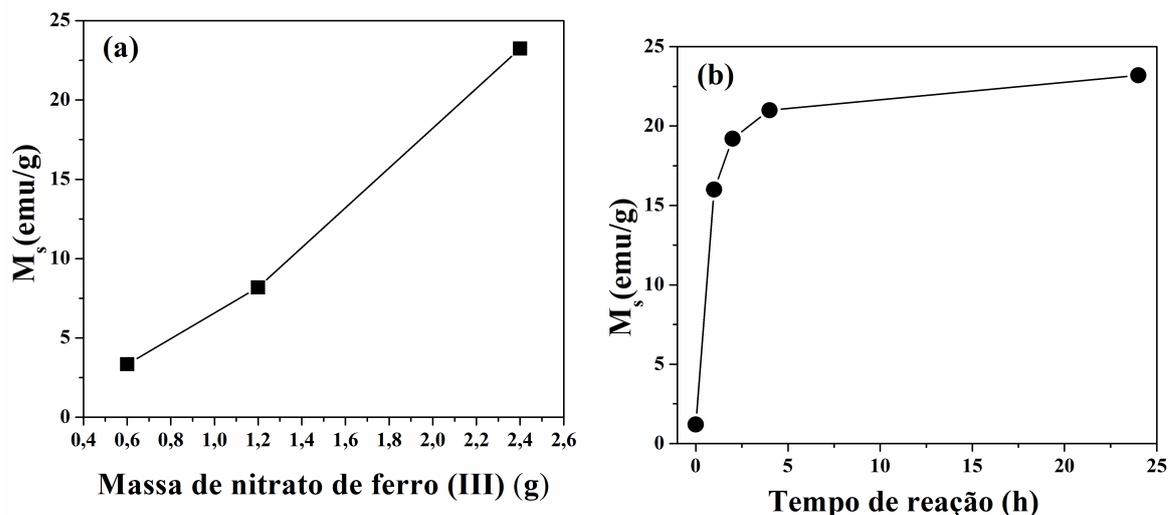


Fonte – Elaborado pelo o autor.

tros reacionais: massa inicial de nitrato de ferro (concentração de íons de ferro (Figura 73a)) e tempo de reação (Figura 73b). A magnetização de saturação cresce de forma linear e diretamente proporcional com a concentração de íons de ferro. O estudo da magnetização com o tempo de reação revela que o seu crescimento ocorre nas primeiras horas de reação. Contudo, após de duas horas de reação a magnetização torna-se praticamente constante (de 19 para 23  $em\mu/g$ )

A Figura 74 mostra as medidas de *Zero-Field-Cooling* (ZFC) e *Field-Cooling* (FC) que tratam da variação da magnetização em função da temperatura. A medida foi realizada para a amostra HM19. Na medida de ZFC, a amostra foi resfriada a campo zero até a temperatura de 10 K, em seguida foi aquecida. As medidas foram realizadas sob a influência de um campo magnético externo de 100 *Oe* até a temperatura ambiente. Para medida de FC a amostra foi

Figura 73 – Estudo (a) do efeito da massa dos precursores nitrato de ferro (III) e (b) tempo de reação na magnetização de saturação.



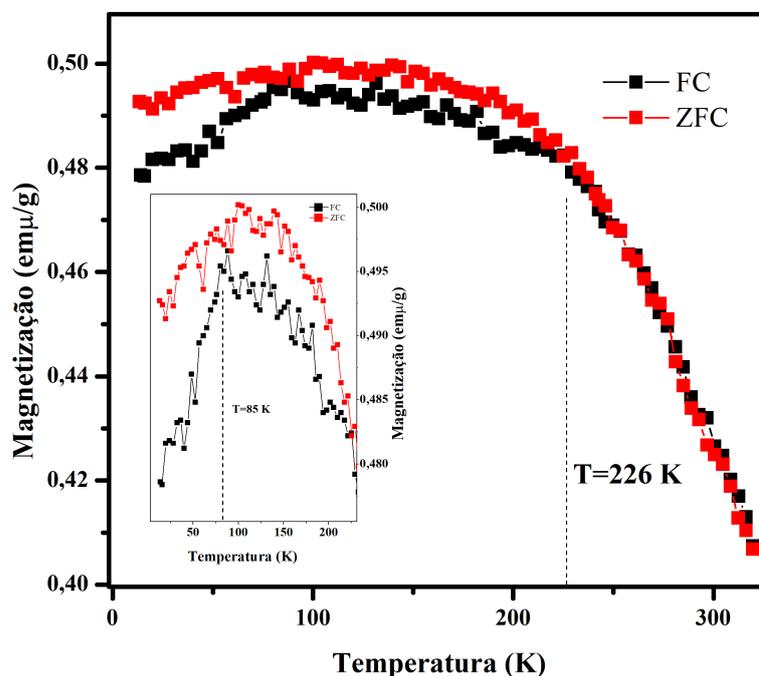
Fonte – Elaborado pelo o autor.

resfriada com campo de 100 *Oe* até a temperatura de 10 K, em seguida foi aquecida executando as medidas sob a influência deste mesmo campo até a temperatura ambiente.

Nestas medidas podem ser obtidas informações importantes da amostra medida, tais como, características das nanopartículas, mudança de fase, transição magnética, entre outras. Observa-se uma alteração sutil da curva (vide *insert* da curva de cor preta na Figura 74) como ponto máximo em aproximadamente 85 K. Essa temperatura é definida como a temperatura de bloqueio (TB) e indica que os momentos magnéticos das partículas estão fixos (bloqueados) numa direção. Abaixo da temperatura de bloqueio, as partículas comportam-se como se possuíssem um único domínio magnético (monodomínio) e acima dela o sistema apresenta comportamento superparamagnético (SPM). Para a maghemita, a literatura mostra que essa temperatura de bloqueio (TB) varia entre 50 K e 130 K (MENDES, 2015; AMORIM, 2011). Tal variação é devida à distribuição de diferentes tamanhos de partículas.

Segundo Han *et al.* (2011) a transição de fase típica de materiais antiferromagnética para paramagnética depende principalmente do tipo de material e do tamanho do grão e determinada pela temperatura de Neel. A hematita possui uma estrutura típica de materiais antiferromagnético. Os momentos magnéticos da hematita associados aos íons de ferro ficam situados no plano basal da estrutura. Em cada plano basal, as interações de troca entre os íons de ferro vizinhos são positivas e os momentos magnéticos estão alinhados no mesmo sentido. No entanto, entre dois planos basais subsequentes, as interações de troca são negativas e os momentos magnéticos associados são paralelos, mas com sentidos opostos caracterizando a he-

Figura 74 – Medidas de *Zero-Field-Cooling* (ZFC) e *Field-Cooling* (FC) para a amostra HM19 que tratam a variação da magnetização em função da temperatura



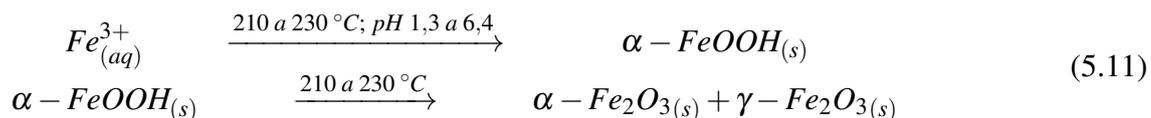
Fonte – Elaborado pelo o autor.

matita como sendo antiferromagnética em temperaturas abaixo da transição de Morin ( $\sim 250$  K). No entanto para temperaturas acima da temperatura de transição de Morin, a hematita possui momentos de spins diferente de zero, ou seja, os momentos magnéticos em planos vizinhos estão ligeiramente deslocados desse paralelismo o que produz uma fraca magnetização espontânea perpendicular ao plano basal ou ao eixo hexagonal  $c$ , apresentando um fraco ferromagnetismo (BOWLES *et al.*, 2010; AMORIM, 2011).

De acordo com Bowles *et al.* (2010) a temperatura exata da transição de Morin depende de vários fatores como: tamanho de grão, substituição de cátions, defeitos da rede, pressão e campo aplicado. A temperatura de transição de Morin esta situada em 226 K (vide linha pontilhada na Figura 74). Esse deslocamento possivelmente ocorre devido à presença de maghemita e carvão hidrotérmico, levando a defeitos estruturais.

De acordo com os resultados mostrados nessa Tese, durante o processo de HTC ocorre simultaneamente a formação do carvão hidrotérmico e a precipitação do óxido-hidróxido de ferro (III). Nesse cenário, o íon  $Fe^{3+}$  utilizado na reação de carbonização hidrotérmica precipita na forma de goetita mesmo a reação de HTC ocorre em pH ácido, como mostrado na Tabela 6, pois tal fase de ferro precipita a partir de pH aproximadamente 1. A goetita sofre uma reação de desidroxilação no decorrer do tratamento hidrotérmico, ocasionando a

formação da hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ). Além disso, a  $\alpha - FeOOH$  também pode evoluir para a fase  $Fe_3O_4$  ou  $\gamma - Fe_2O_3$ , devido ao efeito da temperatura e da pressão autogerada, na presença da degradação da matéria orgânica. Desta forma, as condições experimentais e as caracterizações realizadas sugerem que o processo de formação do compósito magnético obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de ferro (III), pode ser ilustrado pelas reações mostradas na equação 5.11.

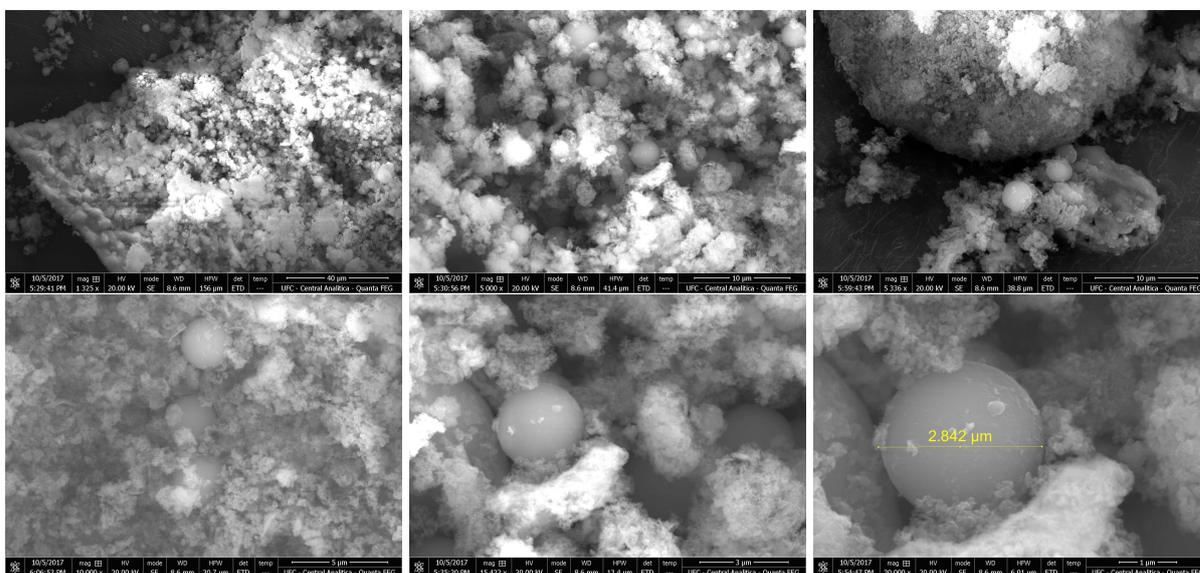


Por outro lado, em hipótese, os íons  $Fe^{3+}$  também poderiam sofrer um processo de redução para  $Fe^{2+}$ , provocada pela presença da matéria orgânica. A presença dos íons  $Fe^{2+}$  levaria a formação de  $\gamma - FeOOH$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). Contudo, tal fase também sofreria desoxidolixação durante a carbonização hidrotérmica, levaria a formação das fases maghemita ou magnetita. Porém, os íons  $Fe^{2+}$  podem ser facilmente oxidados e sua precipitação ocorre em pH maior que 8, bem acima dos valores obtidos nos experimentos. Outra possibilidade é a obtenção da maghemita a partir da goetita, através do tratamento térmico da goetita na presença de glicose, levando a formação da maghemita e não da magnetita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). Desta forma, dadas às considerações feitas e os resultado de XRD em concordância com o EPR, sugere-se que a fase magnética do material obtido é a maghemita.

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi empregada para avaliar a morfologia das partículas nos compósitos. As imagens SEM do carvão magnético (HM17), obtido a 230 °C por 24 h usando como fonte celulose (1 g) e nitrato de ferro III (0,6 g), é mostrado na Figura 75. Na Figura 76 estão dispostas as imagens SEM da amostra HM18 preparada a 230 °C por 24 h usando 1,2 g de sal férrico, enquanto a Figura 77, apresenta as imagens SEM do carvão magnético (HM19) obtido a 230 °C por 24 h e massa inicial de nitrato de ferro de 2,4 g. As imagens SEM da amostra HM09 preparada a 230 °C por 4 h e 3,0 g de sal de férrico estão apresentadas na Figura 78. Tais imagens mostram uma morfologia não convencional, ou seja, na literatura as imagens de carvão hidrotérmico obtidas a partir de celulose são partículas esféricas da ordem de microns. Observa-se nas imagens partículas sem morfologia definida, porém observa-se também a formação de algumas partículas de morfologia esférica (de carbono e/ou de óxido de ferro).

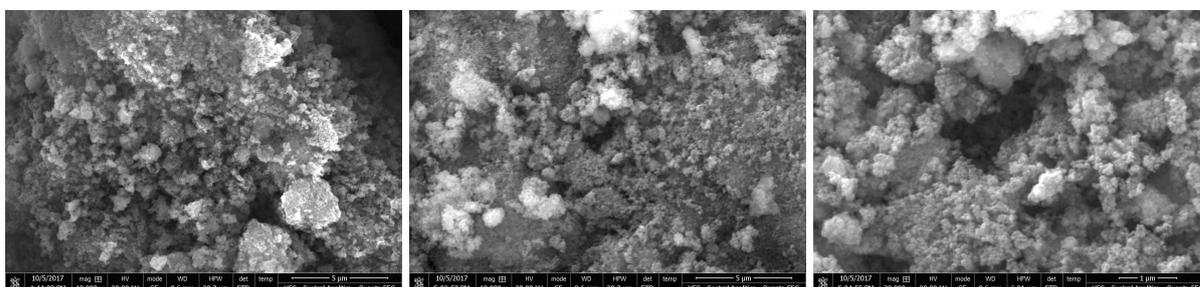
A propriedade textural dos compósitos magnéticos está resumida na Tabela 14. Os parâmetros temperatura e massa do precursor de ferro modificaram apenas levemente as

Figura 75 – Imagens SEM do carvão magnético, obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de 0,6 g de nitrato de ferro (III) a 230 °C por 24 h. Amostra HM17.



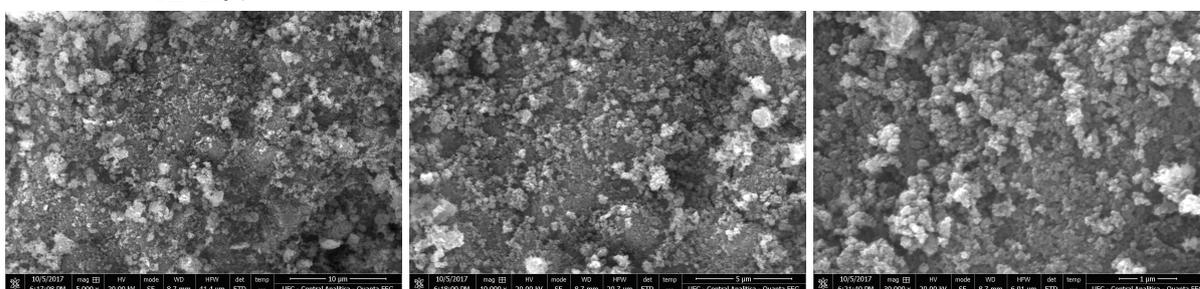
Fonte – Elaborado pelo o autor.

Figura 76 – Imagens SEM do carvão magnético, obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de 1,2 g de nitrato de ferro (III) a 230 °C por 24 h. Amostra HM18.



Fonte – Elaborado pelo o autor.

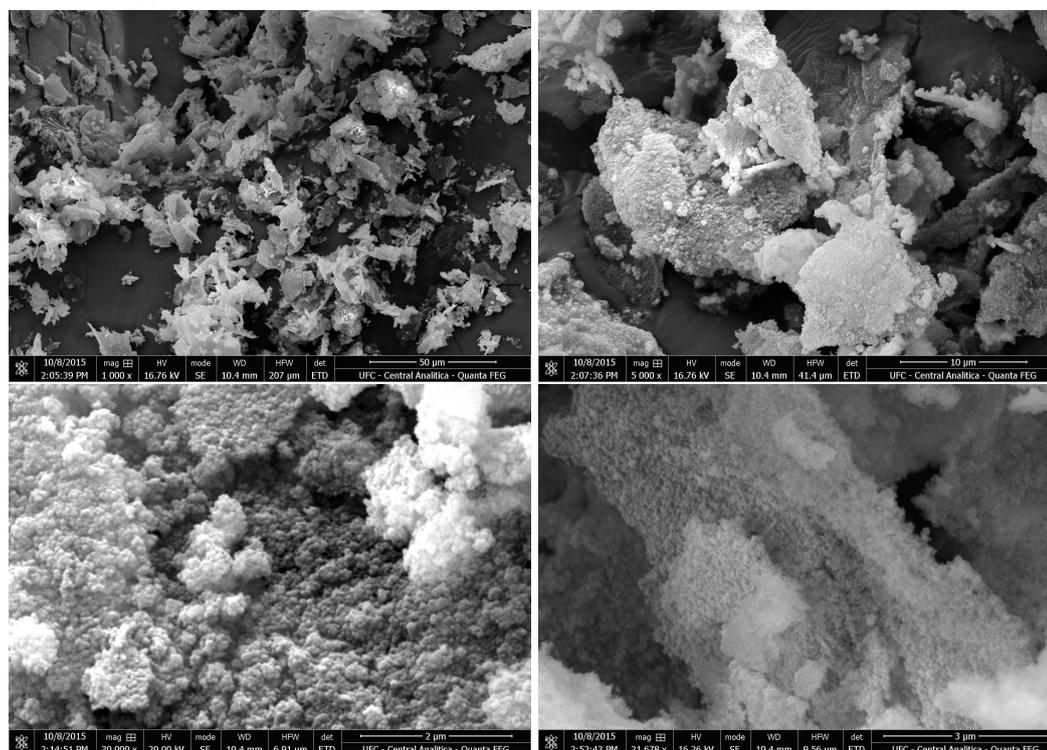
Figura 77 – Imagens SEM do carvão magnético, obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de 2,4 g de nitrato de ferro (III) a 230 °C por 24 h. Amostra HM19.



Fonte – Elaborado pelo o autor.

propriedades texturais. Por outro lado, o aumento do tempo de reação eleva a área superficial, o volume de poros e o diâmetro médio dos poros, revelando que o tempo tem um papel fundamental na formação da estrutura de poros do compósito. Tal observação seria devido ao fato de que

Figura 78 – Imagens SEM do carvão magnético, obtido pela carbonização hidrotérmica da celulose na presença de 3,0 g de nitrato de ferro (III) a 230 °C por 4 h. Amostra HM09.



Fonte – Elaborado pelo o autor.

inicialmente ocorreria a formação do compósito e com o aumento do tempo de reação ocorreria a abertura de poros que estavam obstruídos devido à intensificação do grau de carbonização, elevando a área superficial e o volume de poros. Ao comparar as propriedades do carvão hidrotérmico com o carvão magnético observa-se uma aumento de área superficial específica, provavelmente, devido à intensificação do grau de carbonização observada anteriormente nos resultados de FTIR.

As Figuras 79 e 80 apresentam as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para os diferentes carvões magnéticos. Estas isotermas mostraram um padrão do tipo II ou III (THOMMES *et al.*, 2015), porém a histerese não é fechada. Além disso, as curvas de adsorção e dessorção são diferentes, mostrando que o material formado adsorve o  $N_2$ , mas a dessorção ocorre de forma incompleta. Uma isoterma do tipo III com histerese pode ser devido a várias possibilidades: mudança na energia de adsorção, poros de formas variadas, distribuição não homogênea de tamanho de poros ou distorção do adsorvente. Além disso, isotermas do tipo III são características de materiais não porosos ou macroporoso que possui baixa energia de adsorção. Os carvões hidrotérmicos caracterizam-se por serem materiais não porosos (JAIN *et al.*, 2016; TITIRICI *et al.*, 2007b). No entanto, a isoterma tipo II com histerese apresenta

Tabela 14 – Propriedades texturais dos carvões magnéticos (área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros) obtidas por diferentes modelos (BET, BJH, MP e t-plot)

Amostras	Condição Experimental g; °C; h	BET			BJH	
		$V_m$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$a_{s,BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$r_p$ (nm)
HMC	0; 230; 24	5,8935	25,651	0,047559	0,049631	1,64
HM14	0,75; 230; 4	7,244	31,529	0,077152	0,078066	1,64
HM15	0,75; 230; 17	8,5081	37,031	0,083789	0,084633	1,64
HM12	1,5; 230; 4	9,8023	42,664	0,1275	0,1254	1,64
HM13	1,5; 230; 17	13,747	59,832	0,1572	0,1534	1,64
HM01	3; 210; 4	7,4575	32,458	0,095783	0,095487	1,64
HM02	3; 210; 17	7,3766	32,107	0,099327	0,098571	1,64
HM03	3; 230; 48	9,3669	40,769	0,1122	0,1093	1,64
HM09	3; 230; 4	7,3089	31,812	0,1222	0,122	1,64
HM10	3; 230; 17	6,8931	30,002	0,099784	0,099077	1,64
HM11	3; 230; 48	8,9182	38,816	0,1144		
HM17	0,6; 230; 24	6,9084	30,069	0,073038	0,075057	1,64
HM18	1,2; 230; 24	11,081	48,23	0,1432	0,1428	1,64
HM19	2,4; 230; 24	11,508	50,089	0,1444	0,1406	1,64

$V_m$ =Volume de monocamada

$V_p$ =Volume total dos poros

$a_s$ =Área superficial específica por BET

$r_s$ =Diâmetro de poros por BET

$a_p$ =Área superficial específica por BJH

$r_p$ =Diâmetro de poros por BJH

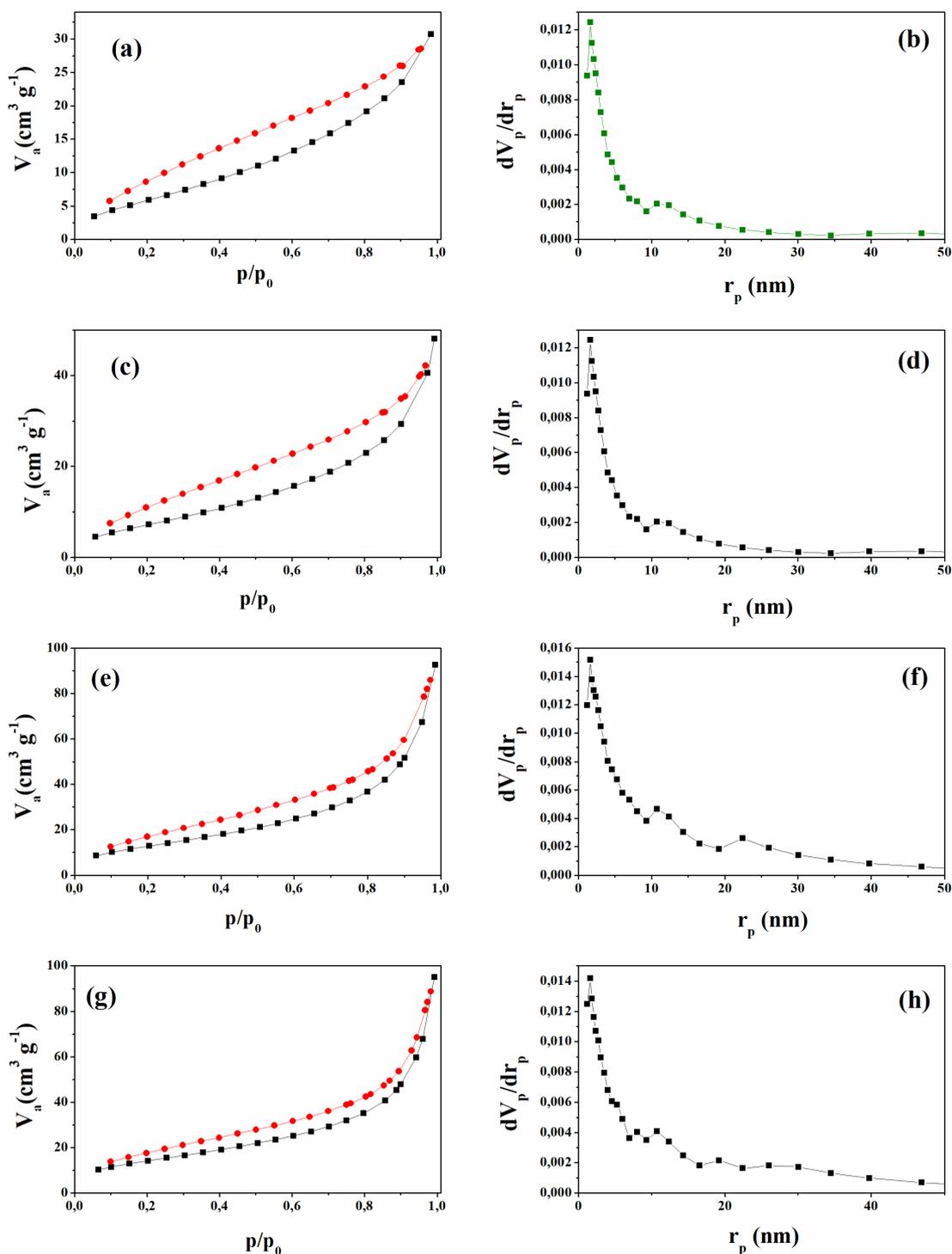
Fonte – Elaborado pelo autor.

ramos de adsorção e dessorção inclinados contendo uma região  $p/p_0$  que indica a formação da monocamada completa, além de apresentar poros tipo fenda (CONDON, 2006; WU *et al.*, 2010). Nesse contexto, o carvão magnético apresenta diferentes poros com baixo volume e baixa área superficial.

As curvas de distribuição de tamanho dos poros dos carvões magnéticos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose em diferentes concentrações de íons ferro, sugerem que as amostras apresentam microporos (poros com diâmetro  $< 2$  nm) e mesoporos (poros de diâmetro entre 2 a 10 nm) (vide Figura 80). No entanto, o pico da distribuição de raios dos poros está na região de microporos, indicando que o material é microporoso. Os valores do volume e raios de poros possuem uma tendência de aumento com a elevação da concentração de íons ferro nas amostras, exceto para as amostra com concentração elevada (2,4 g e 3,0 g) onde é observado menor valor para o diâmetro dos poros em relação as demais amostras.

A amostra HM-600, obtida pelo tratamento térmico do carvão hidrotérmico HM09 a  $600$  °C por 2 h em atmosfera de nitrogênio, apresenta área superficial de  $35 m^2/g$  pelo método BET, o volume de poros de  $0,12 cm^3/g$  pelo método BJH. Além disso, a isoterma de adsorção

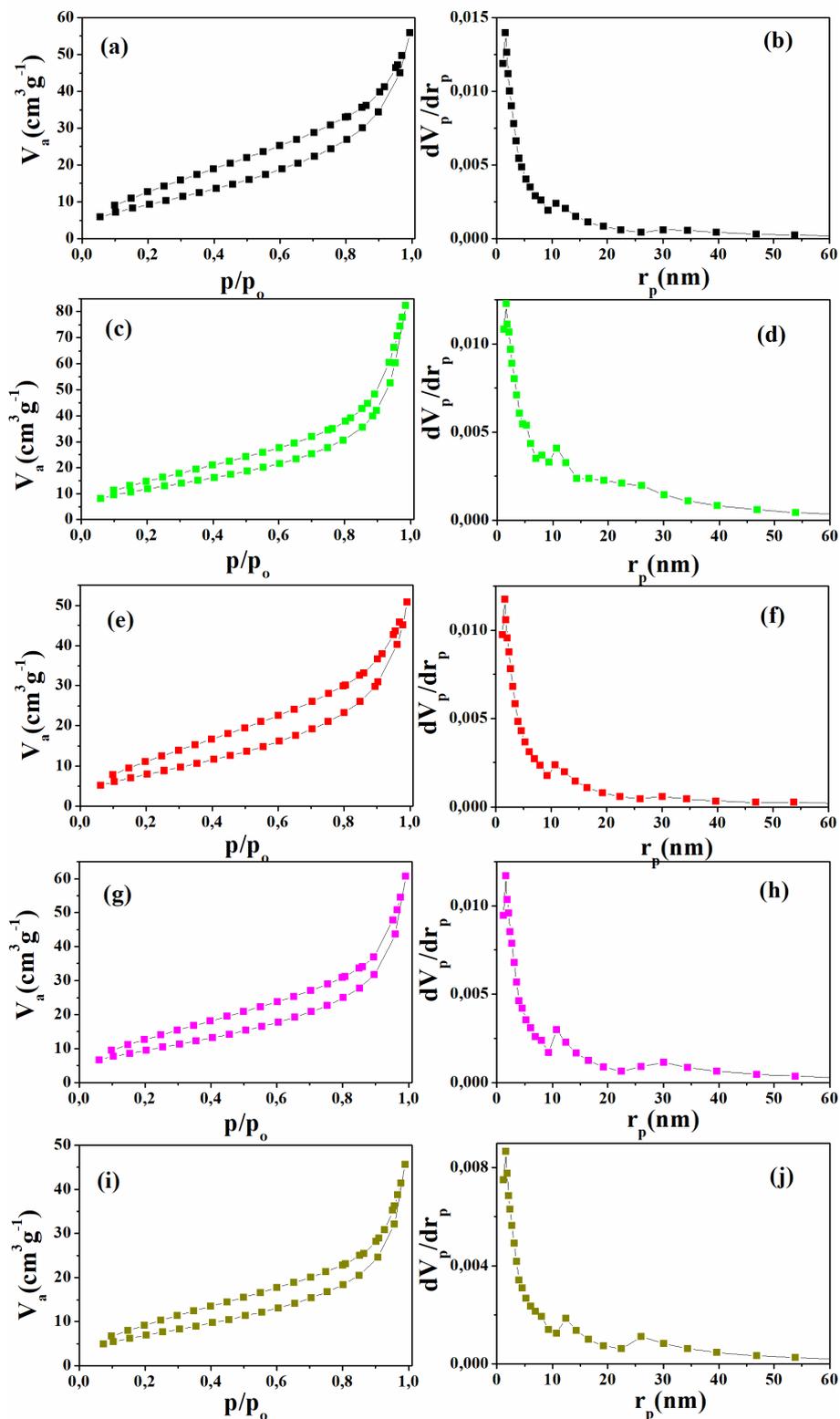
Figura 79 – Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para os diferentes carvões magnéticos: (a) HMC; (c) HM17; (e) HM18; (g) HM19. Distribuições de tamanho de poros dos carvões magnéticos (b) HMC; (d) HM17; (f) HM18; (h) HM19.



Fonte – Elaborado pelo autor.

e dessorção de  $N_2$  foi semelhante a observada para o precursor (vide Figura 80(j)), revelando que o tratamento térmico em atmosfera inerte não modifica as propriedades texturais do material mesmo com a mudança de fase hematita em maghemita, como mostrado nos resultados de XRD

Figura 80 – Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para os diferentes carvões magnéticos: (a) HM10; (c) HM12; (e) HM14; (g) HM03; (i) HM-600. Distribuições de tamanho de poros dos carvões magnéticos (b) HM10; (d) HM12; (f) HM14; (h) HM03; (j) HM-600.



Fonte – Elaborado pelo autor.

da Figura 68. Diante disso, a possível mudança no perfil magnético da amostra ocorreria sem interferir nas propriedades texturais. Para a aplicação do material em um campo que necessite de abertura de poros será necessários novos estudos como, por exemplo, a ativação termoquímica de KOH.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho tratou da preparação de dois tipos de materiais inseridos no contexto de ecomateriais: os carvões hidrotérmicos e os compósitos magnéticos. O primeiro é referente a preparação de materiais à base de carbono a partir da técnica de carbonização hidrotérmica da celulose e da nanocelulose. Enquanto que o segundo, a metodologia HTC foi utilizada na geração de materiais magnéticos em única etapa. Os materiais preparados possuem um vasto potencial de aplicação.

Os resultados apresentados dos carbonos hidrotérmicos obtidos pela carbonização hidrotérmica da celulose levam a dedução das seguintes conclusões:

1. Para baixas temperaturas de reação ( $< 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) não ocorre a degradação da celulose. O carbono hidrotérmico obtido nesta condição apresenta composição, estrutura e morfologia semelhantes ao precursor;
2. Ocorre a perda de grupos funcionais oxigenados durante a carbonização hidrotérmica em temperaturas superiores a  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
3. O poder energético de aquecimento (HHV) tem um ganho maior do que 50 %, dependendo do parâmetro reacional;
4. Ao aumentar a massa do precursor o mecanismo de aromatização é intensificado, elevando o teor de carbono aromático. Além disso, a banda no espectro FTIR referente a presença de ácido carboxílico foi intensificada, indicando aumento no grau de oxidação do carbono hidrotérmico;
5. A estrutura dos carvões hidrotérmicos são semelhantes à carbono amorfo quando a celulose é completamente degradada;
6. O carbono hidrotérmico apresenta dois tipos de morfologia. O primeiro é semelhante ao precursor com formato de bastões fibrosos. Enquanto que o segundo não apresenta morfologia definida, porém para longos tempos de residência surgem esferas micrométricas embebidas na matrix carbonácea;
7. A velocidade de agitação durante o processo HTC modifica drasticamente a morfologia do carbono hidrotérmico. Sem agitação ocorre a formação de esferas de tamanho micrométrico. Por outro lado, com agitação ( $> 160\text{ rpm}$ ) as partículas apresentam-se sem morfologia definida;
8. A conversão da celulose em carvão hidrotérmico ocorre na mesma temperatura apresentada na literatura, mas o tempo de residência é diferente.

Os resultados obtidos nesse trabalho nos permite inferir algumas conclusões sobre o estudo sistemático dos parâmetros reacionais da carbonização hidrotérmica da nanocelulose.

1. O pH da água mãe é sempre ácido independente do meio reacional;
2. No entanto, o grau de carbonização da reação diminui em meio reacional com pH básico e aumenta em pH ácido;
3. O poder energético de aquecimento (HHV) aumenta mais de 50 % com a carbonização hidrotérmica;
4. A formação da estrutura típica de carvão hidrotérmico é observada pelo surgimento das bandas referentes às vibrações  $C = C$  carbono aromático e  $C = O$  de ácido carboxílico;
5. A diminuição do pH com o aumento massa inicial intensifica o grau de carbonização;
6. Os carvão hidrotérmicos obtidos pela degradação completa da nanocelulose possui estrutura típica de carbono amorfo;
7. A estabilidade térmica do carbono hidrotérmico aumenta com a elevação da temperatura da reação de carbonização;
8. O mecanismo de reação predominante no processo de carbonização hidrotérmica foi a desidratação, como mostrado no diagrama de Van Krevelen;
9. A área superficial, volume de poros são relativamente baixos. Os carvões possuem carácter mesoporoso. As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  são do tipo II ou III, com histerese tipo 3.
10. Os carbonos hidrotérmicos possui a morfologia semelhante a de precursor quando preparados a temperaturas inferior ou igual a  $220\text{ }^\circ\text{C}$ ;
11. A agitação durante a reação de HTC possui forte influência sobre a morfologia do carbono obtido;
12. Na literatura não foi encontrado trabalhos relacionados a carbonização hidrotérmica da nanocelulose.

Este trabalho realizou um estudo sistemático da carbonização hidrotérmica da nanocelulose e celulose. Além disso, realizou uma pesquisa bibliográfica ampla das vantagens e desvantagens na utilização da técnica de carbonização hidrotérmicas. Nesse contexto, a técnica HTC mostrou promissora na preparação de materiais à base de carbono, em diferentes parâmetros reacionais, podendo agregar valor a biomassa em um contexto energético. No entanto, para isso é necessário avaliar os carbonos hidrotérmicos como adsorventes, combustíveis sólidos, entre outras;

Um dos aspectos mais relevantes deste trabalho foi a obtenção de compósitos magnéticos em única etapa. Baseados nos resultados e discussões foi possível inferir algumas conclusões:

1. A presença do óxido de ferro na matriz carbonácea depende do tipo de sal férrico;
2. A quantidade de massa de sal férrico influencia proporcionalmente no rendimento do compósito magnético e na concentração de óxido de ferro no produto final;
3. O aumento da concentração de nitrato de ferro (III) durante a carbonização hidrotérmica intensifica a degradação da celulose, atuando como um agente catalisador na conversão de biomassa em carvão hidrotérmico;
4. A pressão durante a carbonização hidrotérmica aumenta levemente com a elevação da concentração inicial de sal férrico, fenômeno não observado na carbonização hidrotérmica da celulose com a elevação de massa. Isto foi atribuído a um aumento na geração de gases (principalmente  $CH_4$  e  $CO_2$ ) na utilização de sal férrico;
5. Os óxidos de ferro formados seria hematita e a maghemita;
6. A magnetometria de amostra vibrante (VSM) revelou que os carvões magnéticos apresentaram excelente resposta magnética com rápida magnetização de saturação, não possuem caráter predominantemente superparamagnético;
7. A formação do compósito foi sugerida por sequência de transformações, os íons de ferro III em meio aquoso seriam convertidos em goetita, subsequentemente a goetita seria convertida rapidamente em hematita, e esta, posteriormente, convertida em maghemita;
8. Por fim, a carbonização hidrotérmica de celulose com nitrato de ferro mostrou eficaz na geração de carbonos magnéticos em uma única etapa. Viabilizando uma ampla gama de aplicações.

A preparação do carvão magnético em única etapa foi realizada com sucesso, indicando que a metodologia utilizada neste trabalho diminuiu os custos de produção de materiais com propriedades semelhantes àqueles que utilizam mais de uma etapa. Os compósitos possuem propriedades que poderiam possibilitar aplicações como adsorventes, catálise, entre outras. No entanto, é necessária uma avaliação mais aprofundada.

## 6.1 Perspectivas ou Trabalhos Futuros

No decorrer do trabalho experimental foram feitas opções que determinaram um rumo a seguir, outras decisões poderiam ter sido tomadas e certamente novos resultados seriam

encontrados e diferentes perspectivas se abririam. Assim, são feitas algumas sugestões para o desenvolvimento trabalho, que visam não só complementar e também abrir novos caminhos de investigação.

Dentro do contexto da carbonização hidrotérmica de biomassa, uma sugestão é realizar um estudo sistemático da carbonização hidrotérmica de uma biomassa bruta, e de seus componentes isoladamente (por exemplo celulose, glucose e lignina) e das respectivas misturas. Para melhorar a análise de dados do trabalho seria necessário uma análise estatística mais aprofundada como, por exemplo, planejamento experimental.

Para complementar os resultados da carbonização hidrotérmica da nanocelulose é necessário obter imagens SEM dos carbonos hidrotérmicos obtidos em diferentes agitações.

O carbono hidrotérmico obtido pelo processo HTC da celulose é necessário obter as medidas de TGA nas diferentes atmosferas. Para uma melhor comparação com o HTC da nanocelulose é preciso realizar a carbonização hidrotérmica da celulose em diferentes meios.

Na geração de compósitos magnéticos vários percursos foram avaliados e algumas ideias ficaram na fase de testes. Como a realização da carbonização hidrotérmica da celulose com nitrato de ferro II e III numa proporção de 1 : 2. Adição de outros  $n^{2r}$  como, por exemplo, cobalto, níquel e maganês, para substituir o  $Fe^{2+}$ .

## 6.2 Trabalhos relacionados direta e indiretamente a tese

Esta seção é dedicada as produções científicas concretizadas. Além de indicar as possíveis publicações.

### 1. Artigos publicados:

- a) SARAIVA, G.D. ; PARAGUASSU, W. ; FREIRE, P. T. C. ; CASTRO, A.J.R. ; de SOUSA, F.F. ; MENDES FILHO, J. . Temperature induced phase transformations on the  $Li_2MoO_4$  system studied by Raman spectroscopy. JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, v. 1139, p. 119-124, 2017.
- b) SARAIVA, G.D. ; LIMA, J.A. ; DE SOUSA, F.F. ; DA SILVA, J.H. ; SOUSA NETO, V.O. ; RAMIRO DE CASTRO, A.J. ; MENDES FILHO, J. . Pressure dependent Raman studies in the  $K_2Mo_2O_7 \cdot H_2O$  crystal. VIBRATIONAL SPECTROSCOPY, p. sn, 2018.
- c) BENTO, LUCAS RAIMUNDO ; CASTRO, ANTÔNIO JOEL RAMIRO ; MOREIRA, ALTAIR BENEDITO ; FERREIRA, ODAIR PASTOR ; BISINOTI, MÁR-

CIA CRISTINA ; MELO, CAMILA ALMEIDA . Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. GEODERMA, v. 334, p. 24-32, 2019.

- d) MIRANDA, J.R.S. ; DE CASTRO, A.J.R. ; DA SILVA FILHO, J.G. ; FREIRE, P.T.C. ; Pinheiro, G.S. ; MOREIRA, S.G.C. ; Saraiva, G.D. ; de Sousa, F.F. . Phase transformation in the C form of myristic-acid crystals and DFT calculations. SPECTROCHIMICA ACTA PART A-MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, v. 208, p. 97-108, 2019.

2. Artigo submetido:

- a) Lais G Fregolente; Antônio Joel R de Castro; Odair P Ferreir; Altair Benedito Moreira; Marcia C Bisinoti;. New proposal for sugarcane vinasse treatment by hydrothermal carbonization: An evaluation of solid and liquid products- Resources, Conservation & Recycling

3. Capítulo de livro publicado

- a) AQUINO, A. A. ; SARAIVA, G. D. ; RAMIRO DE CASTRO, A. J. . NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA: UMA BREVE DESCRIÇÃO. In: Roberto Kennedy Gomes Franco; Pedro Francisco González; Tânia Serra Azul Machado Bezerra. (Org.). JOINBR - Encontro Internacional de Encontro Internacional de Jovens Investigadores [Livro eletrônico]. Edição Brasil 2017 Investigar para Transformar. 1ed.Campina Grande: Realize Editora, 2018, v. 1, p. 666-678.

## REFERÊNCIAS

- ABBRUZZINI, T. F. **Qualidade e quantidade da matéria orgânica do solo em cultivo convencional e orgânico de cana-de-açúcar**. 93 p. Tese (Dissertação) — Universidade de São Paulo, 2011.
- ABDELAAL, H. M.; HARBRECHT, B. Fabrication of hollow spheres of metal oxide using fructose-derived carbonaceous spheres as sacrificial templates. **Comptes Rendus Chimie**, Academie des sciences, v. 18, n. 4, p. 379–384, 2015. ISSN 16310748. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631074814002124>>.
- Abdul Khalil, H.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier Ltd., v. 99, p. 649–665, 2014. ISSN 01448617. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861713008539>>.
- ABEL, S.; PETERS, A.; TRINKS, S.; SCHONSKY, H.; FACKLAM, M.; WESSOLEK, G. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. **Geoderma**, Elsevier B.V., v. 202-203, p. 183–191, 2013. ISSN 0016-7061. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.03.003>>.
- ADSCHIRI, T.; HAKUTA, Y.; SUE, K.; ARAI, K. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 3, p. 227–235, 2001. ISSN 1388-0764. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1017541705569>>.
- AHARONI, A.; FREI, E.; SCHIEBER, M. Some properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtained by hydrogen reduction of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 23, n. 6, p. 545 – 554, 1962. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369762905127>>.
- AITI, M. A.; JEHNICHEN, D.; FISCHER, D.; BRÜNIG, H.; HEINRICH, G. On the morphology and structure formation of carbon fibers from polymer precursor systems. **Progress in Materials Science**, v. 98, p. 477 – 551, 2018. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642518300720>>.
- AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1615 – 1624, 2011. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110004235>>.
- AL-KAISI, M.; FENTON, T.; GUZMAN, J.; ONEA, B. Development of a Soil Carbon Index for Iowa Mineral Soils. **Jour. Iowa Academy of Science**, n. 119, p. 1–4, 2012.
- ALIAHMAD, M.; MOGHADDAM, N. N. Synthesis of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles. **Materials Science-Poland**, v. 31, n. 2, p. 264–268, Apr 2013. ISSN 2083-134X. Disponível em: <<https://doi.org/10.2478/s13536-012-0100-6>>.
- ALVES, A. a.; SZWARC, A.; BONOMI, A. **Biorrefinarias: Cenários e perspectivas**. [S.l.: s.n.], 2011. 180 p. ISBN 9788563276025.

- AMELOOT, N.; GRABER, E. R.; VERHEIJEN, F. G. a.; De Neve, S. Interactions between biochar stability and soil organisms: review and research needs. **European Journal of Soil Science**, v. 64, n. 4, p. 379–390, 2013. ISSN 13510754. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/ejss.12064>>.
- AMORIM, B. F. **Síntese e caracterização estrutural e magnética da ferrita de cálcio**. 71 p. Tese (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
- ANDRADE, J. M. de. **Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos : hidrotérmal assistido por micro-ondas , precursores poliméricos , reação no estado sólido e decomposição térmica**. 109 p. Tese (Dissertação) — UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2012.
- ARAUJO, P. P. **Encapsulamento de Nanopartículas Magnéticas à Base de Maghemita em Vermiculita Expandida**. 173 p. Tese (Tese) — Universidade de Brasília, 2014.
- ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from D -Fructose in Subcritical Water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2163–2173, 2006.
- ASSUNÇÃO, F. C. R. **Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 360 p. ISBN 978-85-60755-25-7.
- ATTA-OBENG, E.; DAWSON-ANDOH, B.; SEEHRA, M. S.; GEDDAM, U.; POSTON, J.; LEISEN, J. Physico-chemical characterization of carbons produced from technical lignin by sub-critical hydrothermal carbonization. **Biomass and Bioenergy**, v. 107, n. Supplement C, p. 172 – 181, 2017. ISSN 0961-9534. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953417303161>>.
- AYYUB, P.; MULTANI, M.; BARMA, M.; PALKAR, V. R.; VIJAYARAGHAVAN, R. Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline  $Fe_2O_3$ . **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, n. 11, p. 2229, 1988. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3719/21/i=11/a=014>>.
- BACCILE, N.; LAURENT, G.; BABONNEAU, F.; FAYON, F.; TITIRICI, M.-m.; ANTONIETTI, M. Structural Characterization of Hydrothermal Carbon Spheres by Advanced Solid-State MAS 13 C NMR Investigations. p. 9644–9654, 2009.
- BAMMINGER, C.; MARSCHNER, B.; JÜSCHKE, E. An incubation study on the stability and biological effects of pyrogenic and hydrothermal biochar in two soils. **European Journal of Soil Science**, v. 65, n. 1, p. 72–82, 2014. ISSN 13510754. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/ejss.12074>>.
- BARGMANN, I.; RILLIG, M. C.; BUSS, W.; KRUSE, A.; KUECKE, M. Hydrochar and biochar effects on germination of spring barley. **Journal of Agronomy and Crop Science**, v. 199, n. 5, p. 360–373, 2013. ISSN 1439-037X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/jac.12024>>.
- BERGE, N. D.; RO, K. S.; MAO, J.; FLORA, J. R. V.; CHAPPELL, M. a.; BAE, S. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 13, p. 5696–703, jul 2011. ISSN 1520-5851. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25074717>>.

BEVILAQUA, D. B. **Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz**. Tese (Master) — Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

BOWLES, J.; JACKSON, M.; BANERJEE, S. K. Interpretation of Low-Temperature Data Part II: Hematite Morin Transition. **Institute for Rock Magnetism**, v. 20, n. 1, p. 1, 8–10, 2010. Disponível em: <<http://www.irm.umn.edu/quarterly/irmq20-1.pdf>>.

BREWER, C. E. **Biochar characterization and engineering**. 190 p. Tese (Doctor of Philosophy) — Iowa State University, 2012.

BUSCH, D.; STARK, A.; KAMMANN, C. I.; GLASER, B. Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis. **Ecotoxicology and environmental safety**, Elsevier, v. 97, p. 59–66, nov 2013. ISSN 1090-2414. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23921220>>.

BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. D. **Physics of magnetism and magnetic materials**. Kluwer Academic Publishers, 2004. 182 p. ISBN 0306484080. Disponível em: <<http://ebooks.kluweronline.com>>.

CAIADO, K. L. **Nanoesferas Magnéticas : Estudo do Sistema Maghemita/Sílica**. 188 p. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS, 2012.

CAMPOS, E. A.; VILLELA, D.; STOCKLER, B.; IRINEU, J.; OLIVEIRA, S. D.; MATTOS, C.; CÁSSIA, R. D.; DUTRA, L. Synthesis , Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – a Short Review. **J. Aerosp. Technol. Manag.**, v. 7, p. 267–276, 2015.

CAO, X.; PENG, X.; SUN, S.; ZHONG, L.; CHEN, W.; WANG, S.; SUN, R.-c. Hydrothermal conversion of xylose, glucose, and cellulose under the catalysis of transition metal sulfates. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier Ltd., v. 118, p. 44–51, 2015. ISSN 0144-8617. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.069>>.

CASTRO, A. J. R. de. **(Nano)materiais à base de carbono e nitrogênio obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de biomassa**. 108 p. Tese (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, 2013.

CASTRO, H. F. de. **Processos Químicos Industriais II-Apostila 4-PAPEL E CELULOSE**. São Paulo, SP, 2009.

CASTRO, M. O.; SANTIAGO, M. Q. de; NASCIMENTO, K. S.; CAVADA, B. S.; MIGUEL, E. de C.; PAULA, A. J. de; FERREIRA, O. P. Hydrochar as protein support: preservation of biomolecule properties with non-covalent immobilization. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 23, p. 13378–13389, Dec 2017. ISSN 1573-4803. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1441-7>>.

CCALLATA, H. S. J. **Propriedades de ressonância paramagnética eletrônica , de absorção ótica e termoluminescência do cristal de zoisita natural**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2010.

CHAMRITSKI, I.; BURNS, G. Infrared- and raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 11, p. 4965–4968, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp048748h>>.

CHANGE, F. C. on C. ADOPTION OF THE PARIS AGREEMENT:COP21. p. 32, 2015.

CHANNIWALA, S.; PARIKH, P. A unified correlation for estimating h<sub>h</sub>v of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051 – 1063, 2002. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236101001314>>.

CHEN, G.; FANG, B. Preparation of solid acid catalyst from glucose–starch mixture for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2635 – 2640, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410017554>>.

CHEN, L.-F.; LIANG, H.-W.; LU, Y.; CUI, C.-H.; YU, S.-H. Synthesis of an attapulgite clay@carbon nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water. **Langmuir**, v. 27, n. 14, p. 8998–9004, 2011. PMID: 21668024.

CHEN, M.; SHAO, L.-L.; LI, J.-J.; PEI, W.-J.; CHEN, M.-K.; XIE, X.-H. One-step hydrothermal synthesis of hydrophilic *fe*<sub>3</sub>*o*<sub>4</sub>/carbon composites and their application in removing toxic chemicals. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 35228–35238, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA01408A>>.

CHEN, X.; LI, Z.; WEI, L.; LI, X.; LIU, S.; GU, J. Fabrication of hierarchical cabbage-like carbonaceous materials by one-step cobalt-assisted hydrothermal carbonization of furfural. **Microporous and Mesoporous Materials**, Elsevier Ltd, v. 210, p. 149–160, 2015. ISSN 13871811. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181115001146>>.

CHEN, Y.; AI, X.; HUANG, B.; HUANG, M.; HUANG, Y.; LU, Y. Consecutive preparation of hydrochar catalyst functionalized in situ with sulfonic groups for efficient cellulose hydrolysis. **Cellulose**, v. 24, n. 7, p. 2743–2752, Jul 2017. ISSN 1572-882X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-017-1306-x>>.

CHENG, W.; TANG, K.; QI, Y.; SHENG, J.; LIU, Z. One-step synthesis of superparamagnetic monodisperse porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow and core-shell spheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 9, p. 1799, 2010. ISSN 0959-9428.

CHILD, M. **Industrial-scale hydrothermal carbonization of waste sludge materials for fuel production**. Tese (Master's Degree Programme in Energy Technology) — Lappeenranta University of Technology, 2014.

CONDON, J. **Surface Area and Porosity Determination by Physisorption Measurements and Theory**. First edit. [S.l.]: Elsevier B.V, 2006. 274 p. ISBN 9780444519641.

CORNELL, R.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Wiley, 2006. ISBN 9783527606443. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=CCnNKzh4oKUC>>.

COUTINHO, A. R.; OTANI, C. Activated Petroleum Coke for Natural Gas Storage. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 6, p. 1144–1150, 2006.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. **Introduction to magnetic materials**. Second. [S.l.]: IEEE Press Editorial Board, 2009. 544 p. ISBN 9780471477419.

CULLITY, C. D. G. B. D. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. [S.l.]: Wiley-IEEE Press, 2008. ISBN 9780471477419,0471477419.

DAHMEN, N. **BioBoost, GA no 282873 Periodic report P1, August 2013 Publishable Summary**. [S.l.], 2013.

DAI, L.; WU, B.; TAN, F.; HE, M.; WANG, W.; QIN, H.; TANG, X.; ZHU, Q.; PAN, K.; HU, Q. Engineered hydrochar composites for phosphorus removal/recovery: Lanthanum doped hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of lanthanum pretreated rice straw. **Bioresource Technology**, v. 161, p. 327–332, 2014. ISSN 18732976.

DESHMANE, C. A.; WRIGHT, M. W.; LACHGAR, A.; ROHLFING, M.; LIU, Z.; LE, J.; HANSON, B. E. A comparative study of solid carbon acid catalysts for the esterification of free fatty acids for biodiesel production. evidence for the leaching of colloidal carbon. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 597 – 604, 2013. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413013035>>.

DING, L.; WANG, Z.; LI, Y.; DU, Y.; LIU, H.; GUO, Y. A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material. **Materials Letters**, Elsevier B.V., v. 74, p. 111–114, 2012. ISSN 0167577X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.070>>.

DOMRACHEVA, N.; CAPORALI, M.; RENTSCHLER, E. **Novel Magnetic Nanostructures: Unique Properties and Applications**. Elsevier, 2018. 490 p. (Advanced Nanomaterials). ISBN 978-0-12-813594-5. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/book/9780128135945/novel-magnetic-nanostructures#book-description>>.

DONATE, P. M. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, 2014.

DUDDER, H.; WUTSCHER, A.; STOLL, R.; MUHLER, M. Synthesis and characterization of lignite-like fuels obtained by hydrothermal carbonization of cellulose. **Fuel**, v. 171, n. Supplement C, p. 54 – 58, 2016. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115012922>>.

EYKELBOSH, A. J.; JOHNSON, M. S.; Santos de Queiroz, E.; DALMAGRO, H. J.; Guimarães Couto, E. Biochar from Sugarcane Filtercake Reduces Soil CO<sub>2</sub> Emissions Relative to Raw Residue and Improves Water Retention and Nutrient Availability in a Highly-Weathered Tropical Soil. **PLoS ONE**, v. 9, n. 6, p. e98523, 2014. ISSN 1932-6203. Disponível em: <<http://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0098523>>.

FAKKAEW, K.; KOOTTATEP, T.; POLPRASERT, C. Effects of hydrolysis and carbonization reactions on hydrochar production. **Bioresource technology**, Elsevier Ltd, v. 192, p. 328–334, 2015. ISSN 1873-2976. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415007646>>.

FALCO, C. **Sustainable biomass-derived hydrothermal carbons for energy applications**. Tese (Master) — Max Planck Institute de Colloids e Interfaces, 2012.

FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M.-M. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. **Green Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 3273, 2011. ISSN 1463-9262. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c1gc15742f>>.

FALCO, C.; CABALLERO, F. P.; BABONNEAU, F.; GERVAIS, C.; LAURENT, G.; TITIRICI, M.-m.; BACCILE, N. Hydrothermal Carbon from Biomass: Structural Differences between Hydrothermal and Pyrolyzed Carbons via  $^{13}\text{C}$  Solid State NMR. p. 14460–14471, 2011.

FANG, J.; ZHAN, L.; OK, Y. S.; GAO, B. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 15 – 21, 2018. ISSN 1226-086X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X17304458>>.

FANG, Z.; XU, C. **Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries**. [S.l.: s.n.], 2014. ISBN 9789401789233.

FARIA, L. R. N. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. Editora Livraria da Física, 2005. ISBN 9788588325371. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=YsDIBIj609YC>>.

FERREIRA, V. F.; De Carvalho Da Silva, F.; FERREIRA, P. G. Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1514–1519, 2013. ISSN 01004042.

FESTUCCI-BUSELLI, R. A.; OTONI, W. C.; JOSHI, C. P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, sciELO, v. 19, p. 1 – 13, 03 2007. ISSN 1677-0420. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1677-04202007000100001&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1677-04202007000100001&nrm=iso)>.

FLORA, J. F.; LU, X.; LI, L.; FLORA, J. R.; BERGE, N. D. The effects of alkalinity and acidity of process water and hydrochar washing on the adsorption of atrazine on hydrothermally produced hydrochar. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1989 – 1996, 2013. ISSN 0045-6535.

FREGOLENTE, L. G.; MIGUEL, T. B. A. R.; MIGUEL, E. de C.; MELO, C. de A.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P.; BISINOTI, M. C. Toxicity evaluation of process water from hydrothermal carbonization of sugarcane industry by-products. **Environmental Science and Pollution Research**, Mar 2018. ISSN 1614-7499. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1771-2>>.

Friedrich Bergius. Chemical reactions under high pressure. **Nobel Lecture**, p. 33, 1932.

FUERTES, A. B.; ARBESTAIN, M. C.; SEVILLA, M.; FIOL, S.; SMERNIK, R. J.; AITKENHEAD, W. P.; ARCE, F.; MACIAS, F. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. p. 618–626, 2010.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. p. 160–177, 2010.

GAI, C.; ZHANG, F.; LANG, Q.; LIU, T.; PENG, N.; LIU, Z. Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 566 – 576, 2017. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316309353>>.

GALEMBECK, F. Inovação para a sustentabilidade. **Química Nova**, sciELO, v. 36, p. 1600 – 1604, 00 2013. ISSN 0100-4042.

GAO, Y.; WANG, X.-H.; YANG, H.-P.; CHEN, H.-P. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. **Energy**, Elsevier Ltd, v. 42, n. 1, p. 457–465, 2012. ISSN 03605442. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544212002149>>.

GASPAR, D.; FERNANDES, S. N.; OLIVEIRA, a. G. de; FERNANDES, J. G.; GREY, P.; PONTES, R. V.; PEREIRA, L.; MARTINS, R.; GODINHO, M. H.; FORTUNATO, E. Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors. **Nanotechnology**, v. 25, n. 9, p. 094008, 2014. ISSN 1361-6528. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24522012>>.

GEORGE, C.; WAGNER, M.; KÜCKE, M.; RILLIG, M. C. Divergent consequences of hydrochar in the plant–soil system: Arbuscular mycorrhiza, nodulation, plant growth and soil aggregation effects. **Applied Soil Ecology**, Elsevier B.V., v. 59, p. 68–72, aug 2012. ISSN 09291393. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0929139312000534>>.

GONZALEZ, J. S.; LUDUEÑA, L. N.; PONCE, A.; ALVAREZ, V. a. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanowhiskers nanocomposite hydrogels for potential wound dressings. **Materials Science and Engineering C**, Elsevier B.V., v. 34, n. 1, p. 54–61, 2014. ISSN 09284931. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2013.10.006>>.

GOPINATH, V.; SARAVANAN, S.; AL-MALEKI, A.; RAMESH, M.; VADIVELU, J. A review of natural polysaccharides for drug delivery applications: Special focus on cellulose, starch and glycogen. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 107, p. 96 – 108, 2018. ISSN 0753-3322. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0753332218328099>>.

GREGG, J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Auflage, Academic Press, London, 1982. v. 86. 957-957 p. (2, 10). Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbpc.19820861019>>.

GU, J.; LI, S.; JU, M.; WANG, E. In situ carbon template-based strategy to fabricate ferrite hollow spheres and their magnetic property. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 320, n. 1, p. 46–51, 2011. ISSN 00220248. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.01.072>>.

GU, L.; LI, B.; WEN, H.; ZHANG, X.; WANG, L.; YE, J. Co-hydrothermal treatment of fallen leaves with iron sludge to prepare magnetic iron product and solid fuel. **Bioresource Technology**, v. 257, p. 229 – 237, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418303109>>.

GUO, S.; DONG, X.; WU, T.; SHI, F.; ZHU, C. Characteristic evolution of hydrochar from hydrothermal carbonization of corn stalk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Elsevier B.V., v. 116, p. 1–9, 2015. ISSN 01652370. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237015303004>>.

HAAFIZ, M. K. M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I. M. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 119–125, 2014. ISSN 01448617. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.055>>.

HAAFIZ, M. M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I.; ISLAM, M. Physicochemical characterization of cellulose nanowhiskers extracted from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Materials Letters**, v. 113, p. 87 – 89, 2013. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X13012536>>.

HAGEN, W. R. **Biomolecular EPR Spectroscopy**. [S.l.: s.n.], 2014. 250 p. ISSN 0717-6163. ISBN 978-1-4200-5957-1.

HAN, T.-c.; HSU, W.-l.; LEE, W.-d. Grain size-dependent magnetic and electric properties in nanosized YMnO<sub>3</sub> multiferroic ceramics. **Nanoscale research letters**, v. 6, n. 1, p. 201, 2011. ISSN 1556-276X. Disponível em: <<http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/201>>.

HAO, Z.-Q.; CAO, J.-P.; WU, Y.; ZHAO, X.-Y.; ZHOU, L.; FAN, X.; ZHAO, Y.-P.; WEI, X.-Y. Preparation of porous carbons from waste sugar residue for high performance electric double-layer capacitor. **Fuel Processing Technology**, v. 162, p. 45 – 54, 2017. ISSN 0378-3820. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016313340>>.

Harpreet Singh Kambo. **Energy Densification of Lignocellulosic Biomass via Hydrothermal Carbonization and Torrefaction**. Tese (Masters of Applied Science in Environmental Engineering) — The University of Guelph, 2014.

HAYASHI, H.; HAKUTA, Y. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. p. 3794–3817, 2010.

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**, Elsevier Ltd, v. 111, p. 257–266, 2013. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261913003887>>.

HIERRO, S. R. **Faces do empreendedorismo inovador**. [S.l.: s.n.], 2008. ISBN 978-85-88980-24-2.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C. Hydrothermal carbonization (htc) of lignocellulosic biomass. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1802–1810, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ef101745n>>.

HOLLADAY, J. E.; WHITE, J. F.; BOZELL, J. J.; JOHNSON, D. **Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin**. [S.l.: s.n.], 2007. II.

HU, B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S.-H.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M.-M. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 22, n. 7, p. 813–28, feb 2010. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20217791>>.

HUFF, M. D.; KUMAR, S.; LEE, J. W. Comparative analysis of pinewood, peanut shell, and bamboo biomass derived biochars produced via hydrothermal conversion and pyrolysis. **Journal of Environmental Management**, v. 146, 2014.

IPEA, I. de P. E. A. **Sustentabilidade ambiental no Brasil: biodiversidade, economia e bem-estar humano**. [S.l.: s.n.], 2010. ISBN 978-85-7811-054-3.

IPPOLITO, J. a.; LAIRD, D. a.; BUSSCHER, W. J. Environmental benefits of biochar. **Journal of environmental quality**, v. 41, n. 4, p. 967–972, 2012. ISSN 0047-2425. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22751039>>.

IRAM, M.; GUO, C.; GUAN, Y.; ISHFAQ, A.; LIU, H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier B.V., v. 181, n. 1-3, p. 1039–1050, 2010. ISSN 03043894. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.119>>.

JAFARI, A.; BOUSTANI, K.; Farjami Shayesteh, S. Effect of Carbon Shell on the Structural and Magnetic Properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Superparamagnetic Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 27, n. 1, p. 187–194, 2013. ISSN 1557-1939. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84894899871{&}partnerID=tZOtx>>.

JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 789 – 805, 2016. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715010840>>.

Jannuzzi, Gilberto de Martino and 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.: s.n.], 2012.

JENSEN, K. **Watching Materials Form: Particle Formation and Growth in Hydrothermal Synthesis**. 159 p. Ph.D. thesis — Interdisciplinary Nanoscience Center - INANO-Kemi, Langelandsgade, 2013.

JESCHKE, G.; DRESCHER, M. **EPR Spectroscopy, Applications in Chemistry and Biology**. [S.l.: s.n.], 2012. 237 p. ISSN 03024598. ISBN 9783642255281.

JIA, Z.; PENG, K.; LI, Y.; ZHU, R. Preparation and application of novel magnetically separable  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/activated carbon sphere adsorbent. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier B.V., v. 176, n. 11, p. 861–865, 2011. ISSN 09215107. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510711001759>>.

JIANG, W.; ZHANG, X.; SUN, Z.; FANG, Y.; LI, F.; CHEN, K.; HUANG, C. Preparation and mechanism of magnetic carbonaceous polysaccharide microspheres by low-temperature hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 323, n. 22, p. 2741–2747, nov 2011. ISSN 03048853. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030488531100343X>>.

JOHNSON, R. S. **Hydrothermal Processing of Biomass and Related Model Compounds**. PhD Thesis in Chemistry — The University of Leeds, Energy Research Institute, 2012.

JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 10, p. 2804–2812, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/am1004943>>.

JÚNIOR, F. H. S. **EFEITOS DE SUPERFÍCIE NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO NANOCOMPÓSITO DE CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag**. 105 p. Tese (Dissertação) — UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE (UERN), 2012.

JÚNIOR, F. H. S. **CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA A OBTENÇÃO DE SISTEMAS INORGÂNICOS-CARBONO: COMPÓSITOS MAGNÉTICOS E CARBONO HIDROTÉRMICO CONTENDO NUTRIENTES**. 163 p. Tese (TESE) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2017.

- KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 45, p. 359–378, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>>.
- KAMBO, H. S.; MINARET, J.; DUTTA, A. Process Water from the Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Waste or a Valuable Product? **Waste and Biomass Valorization**, Springer Netherlands, v. 0, n. 0, p. 1–9, 2017. ISSN 1877265X.
- KANG, S.; LI, X.; FAN, J.; CHANG, J. Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, D-Xylose, and Wood Meal. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 9023, 2012.
- KANG, S.; YE, J.; ZHANG, Y.; CHANG, J. Preparation of biomass hydrochar derived sulfonated catalysts and their catalytic effects for 5-hydroxymethylfurfural production. **RSC Advances**, v. 3, n. 20, p. 7360, 2013. ISSN 2046-2069. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra23314f>>.
- KANG, S.; YE, J.; ZHANG, Y.; CHANG, J. Preparation of biomass hydrochar derived sulfonated catalysts and their catalytic effects for 5-hydroxymethylfurfural production. **RSC Advances**, v. 3, n. 20, p. 7360, 2013. ISSN 2046-2069. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra23314f>>.
- KANG, W.; LI, H.; YAN, Y.; XIAO, P.; ZHU, L.; TANG, K.; ZHU, Y.; QIAN, Y. Worm-like palladium/carbon core-shell nanocomposites: One-step hydrothermal reduction-carbonization synthesis and electrocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6250–6256, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp111702s>>.
- KANNAN, S.; GARIEPY, Y.; RAGHAVAN, G. V. Optimization and characterization of hydrochar produced from microwave hydrothermal carbonization of fish waste. **Waste Management**, v. 65, n. Supplement C, p. 159 – 168, 2017. ISSN 0956-053X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17302350>>.
- KARAGOZ, S.; BHASKAR, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Catalytic hydrothermal treatment of pine wood biomass: effect of rboh and csoh on product distribution. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, John Wiley & Sons, Ltd., v. 80, n. 10, p. 1097–1102, 2005. ISSN 1097-4660. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1287>>.
- KEMPINSKI, M.; LOS, S.; FLORCZAK, P.; KEMPINSKI, W.; JURGA, S. EPR and impedance measurements of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Acta Physica Polonica A**, v. 132, n. 1, p. 81–85, 2017. ISSN 1898794X.
- KHAJAVI, R.; ESFAHANI, E. J.; SATTARI, M. Crystalline structure of microbial cellulose compared with native and regenerated cellulose. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, Taylor & Francis, v. 60, n. 14, p. 1178–1192, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00914037.2010.551372>>.
- KHALIL, H. A.; DAVOUDPOUR, Y.; SAURABH, C. K.; HOSSAIN, M. S.; ADNAN, A. S.; DUNGANI, R.; PARIDAH, M.; SARKER, M. Z. I.; FAZITA, M. N.; SYAKIR, M.; HAAFIZ, M. A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 64, p. 823 – 836, 2016. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116303045>>.

KIM, D.; LEE, K.; PARK, K. Y. Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid biofuel production from biomass by hydrothermal carbonization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 42, n. Supplement C, p. 95 – 100, 2016. ISSN 1226-086X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X16302301>>.

KIM, D.; PARK, S.; PARK, K. Y. Upgrading the fuel properties of sludge and low rank coal mixed fuel through hydrothermal carbonization. **Energy**, v. 141, n. Supplement C, p. 598 – 602, 2017. ISSN 0360-5442. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054421731633X>>.

KIM, W.; SUH, C.-Y.; CHO, S.-W.; ROH, K.-M.; KWON, H.; SONG, K.; SHON, I.-J. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. **Talanta**, Elsevier B.V., v. 94, n. May, p. 348–352, 2012. ISSN 00399140. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914012002068>>.

KLOSS, S.; ZEHETNER, F.; WIMMER, B.; BUECKER, J.; REMPT, F.; SOJA, G. Biochar application to temperate soils: Effects on soil fertility and crop growth under greenhouse conditions. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 1, p. 3–15, feb 2014. ISSN 14368730. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jpln.201200282>>.

KNEZEVIC, D.; SWAAIJ, W. P. M. V.; KERSTEN, S. R. A. Hydrothermal Conversion of Biomass: I, Glucose Conversion in Hot Compressed Water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 10, p. 4731–4743, 2009.

KNEZEVIE, D. **HYDROTHERMAL CONVERSION OF BIOMASS**. Tese (PhD Thesis), 2009.

KRAUSMANN, F.; GINGRICH, S.; EISENMENGER, N.; ERB, K.-H.; HABERL, H.; FISCHER-KOWALSKI, M. Growth in global materials use, GDP and population during the 20th century. **Ecological Economics**, Elsevier B.V., v. 68, n. 10, p. 2696–2705, 2009. ISSN 09218009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.05.007>>.

KRUSE, A.; KARLSRUHE, F. **Hydrothermal Conversion of Biomass**. Doutorado em Recursos renováveis e bioenergia — Chemical Technology, Technical University Darmstadt, 2012.

KUMAR, P.; BULK, M.; WEBB, A.; WEERD, L. van der; OOSTERKAMP, T. H.; HUBER, M.; BOSSONI, L. A novel approach to quantify different iron forms in ex-vivo human brain tissue. **Scientific Reports**, The Author(s) SN -, v. 6, p. 38916 EP –, Dec 2016. Article. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/srep38916>>.

KUNCSE, V.; COMAN, S. M.; KEMNITZ, E.; PARVULESCU, V. I. Magnetic nanocomposites for an efficient valorization of biomass. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 17, p. 17D724, 2015. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/117/17/10.1063/1.4918763>>.

LEDESMA, B.; OLIVARES-MARÍN, M.; MURILLO, A. Álvarez; ROMAN, S.; NABAIS, J. V. Method for promoting in-situ hydrochar porosity in hydrothermal carbonization of almond shells with air activation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 138, p. 187 – 192, 2018. ISSN 0896-8446. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844618301645>>.

LEE, J. H.; PARK, S. H.; KIM, S. H. Preparation of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in polylactide. **Macromolecular Research**, v. 21, n. 11, p. 1218–1225, 2013. ISSN 1598-5032. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s13233-013-1160-0>>.

LEHMANN, J.; RILLIG, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W. C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota - A review. **Soil Biology and Biochemistry**, Elsevier Ltd, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, 2011. ISSN 0038-0717. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>>.

LEI, Y.; SU, H.; TIAN, F. A novel nitrogen enriched hydrochar adsorbents derived from salix biomass for cr (vi) adsorption. v. 8, 12 2018.

LEI, Y.; SU, H.; TIAN, R. Morphology evolution, formation mechanism and adsorption properties of hydrochars prepared by hydrothermal carbonization of corn stalk. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 107829–107835, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA21607B>>.

LI, F.; LI, X.; LI, B. Preparation of magnetic polylactic acid microspheres and investigation of its releasing property for loading curcumin. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 323, n. 22, p. 2770–2775, 2011. ISSN 03048853. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.045>>.

LI, H.; WANG, S.; YUAN, X.; XI, Y.; HUANG, Z.; TAN, M.; LI, C. The effects of temperature and color value on hydrochars' properties in hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 249, n. Supplement C, p. 574 – 581, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417318758>>.

LI, S.-K.; HUANG, F.-Z.; WANG, Y.; SHEN, Y.-H.; QIU, L.-G.; XIE, A.-J.; XU, S.-J. Magnetic  $Fe_3O_4@C@Cu_2O$  composites with bean-like core/shell nanostructures: Synthesis, properties and application in recyclable photocatalytic degradation of dye pollutants. **J. Mater. Chem.**, The Royal Society of Chemistry, v. 21, p. 7459–7466, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0JM04569A>>.

LI, X.; PENG, K.; XIA, Q.; LIU, X.; WANG, Y. Efficient conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural over niobia/carbon composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, n. Supplement C, p. 528 – 536, 2018. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717310562>>.

LIBRA, J. a.; RO, K. S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.-M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K.-H. 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. Disponível em: <<http://www.future-science.com/doi/abs/10.4155/bfs.10.81>>.

LILLIESTR, A. **Hydrothermal carbonization of biowaste – a step towards efficient carbon sequestration and sustainable energy production**. PhD Thesis in Molecular Biotechnology Programme — Uppsala University School of Engineering, 2007.

LIN, Y.; MA, X.; PENG, X.; HU, S.; YU, Z.; FANG, S. Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge. **Applied Thermal Engineering**, Elsevier Ltd, v. 91, p. 574–582, 2015. ISSN 13594311. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431115008601>>.

- LIN, Y.; MA, X.; PENG, X.; YU, Z.; FANG, S.; LIN, Y.; FAN, Y. Combustion, pyrolysis and char co<sub>2</sub>-gasification characteristics of hydrothermal carbonization solid fuel from municipal solid wastes. **Fuel**, v. 181, p. 905 – 915, 2016. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116303465>>.
- LINKS, D. A. *Energy & Environmental Science*. v. 1, n. 25 C, p. 1765–1771, 2011.
- LIU, F.; YU, R.; JI, X.; GUO, M. Hydrothermal carbonization of holocellulose into hydrochar: Structural, chemical characteristics, and combustion behavior. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 508 – 516, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418306795>>.
- LIU, S.; YAO, K.; FU, L.-H.; MA, M.-G. Selective synthesis of  $Fe_3O_4$ ,  $\alpha - Fe_2O_3$ , and  $\gamma - Fe_2O_3$  using cellulose-based composites as precursors. **RSC Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 3, p. 2135–2140, 2016. ISSN 2046-2069. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA22985E>>.
- LIU, S.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Effects of crystalline phase and particle size on the properties of plate-like  $Fe_2O_3$  nanoparticles during  $\gamma$ - to  $\alpha$ -phase transformation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 9, p. 3602–3611, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp111263p>>.
- LIU, Y.; KIM, H.-J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Simple Algorithm Analysis for Rapid and Non-Destructive Assessment of Developmental Cotton Fibers. **Sensors**, v. 17, n. 7, p. 1469, 2017. ISSN 1424-8220. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1424-8220/17/7/1469>>.
- LIU, Y.; MA, S.; CHEN, J. A novel pyro-hydrochar via sequential carbonization of biomass waste: Preparation, characterization and adsorption capacity. **Journal of Cleaner Production**, v. 176, p. 187 – 195, 2018. ISSN 0959-6526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617330408>>.
- LIU, Z.; ZHANG, F.-S.; WU, J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. **Fuel**, Elsevier Ltd, v. 89, n. 2, p. 510–514, 2010. ISSN 00162361. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236109004013>>.
- LU, X.; BERGE, N. D. Influence of feedstock chemical composition on product formation and characteristics derived from the hydrothermal carbonization of mixed feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 120 – 131, 2014. ISSN 0960-8524.
- LU, X.; FLORA, J. R.; BERGE, N. D. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource Technology**, Elsevier Ltd, v. 154, p. 229–239, 2014. ISSN 09608524. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852413017951>>.
- LU, X.; PELLECHIA, P. J.; FLORA, J. R. V.; BERGE, N. D. 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.163>>.

- LUCIAN, M.; FIORI, L. Hydrothermal carbonization of waste biomass: Process design, modeling, energy efficiency and cost analysis. **Energies**, v. 10, n. 2, 2017. ISSN 19961073. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/en10020211>>.
- LUCIAN, M.; VOLPE, M.; GAO, L.; PIRO, G.; GOLDFARB, J. L.; FIORI, L. Impact of hydrothermal carbonization conditions on the formation of hydrochars and secondary chars from the organic fraction of municipal solid waste. **Fuel**, v. 233, p. 257 – 268, 2018. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118311098>>.
- LUQUE, R.; BALU, A. M. **Producing Fuels and Fine Chemicals from Biomass Using Nanomaterials**. [S.l.: s.n.], 2013. ISBN 978-1-4665-5339-2.
- LYNAM, J. G.; Toufiq Reza, M.; VASQUEZ, V. R.; CORONELLA, C. J. Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Fuel**, Elsevier Ltd, v. 99, p. 271–273, 2012. ISSN 00162361. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236112003171>>.
- MA, H.; LI, J.-B.; LIU, W.-W.; MIAO, M.; CHENG, B.-J.; ZHU, S.-W. Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 13 – 20, 2015. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415005556>>.
- MABBS, F.; COLLISON, D. **Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier Science, 1992. (Studies in Inorganic Chemistry 16). ISBN 0444898522,9780444898524.
- MACHADO, G. J. C. **Educação e ciberesparço: Estudos, propostas e desafios**. [S.l.: s.n.], 2010. ISBN 978-85-64268-00-5.
- MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. 190 p. Tese (Tese em Ciências-Química) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- MAKELA, M.; FORSBERG, J.; SÖDERBERG, C.; LARSSON, S. H.; DAHL, O. Process water properties from hydrothermal carbonization of chemical sludge from a pulp and board mill. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 654 – 659, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418307041>>.
- MAO, J.-D.; JOHNSON, R. L.; LEHMANN, J.; OLK, D. C.; NEVES, E. G.; THOMPSON, M. L.; SCHMIDT-ROHR, K. Abundant and stable char residues in soils: Implications for soil fertility and carbon sequestration. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 17, p. 9571–9576, 2012. PMID: 22834642. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es301107c>>.
- MAU, V.; GROSS, A. Energy conversion and gas emissions from production and combustion of poultry-litter-derived hydrochar and biochar. **Applied Energy**, v. 213, p. 510 – 519, 2018. ISSN 0306-2619. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261917316082>>.
- MAU, V.; QUANCE, J.; POSMANIK, R.; GROSS, A. Phases' characteristics of poultry litter hydrothermal carbonization under a range of process parameters. **Bioresource Technology**, v. 219, n. Supplement C, p. 632 – 642, 2016. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416311555>>.

MCCURRIE, R. A. **The Structure and Properties of Ferromagnetic Materials**. [S.l.]: Academic Press, 1994. ISBN 0124824951,9780124824959.

MCENANEY, B. Adsorption and structure in microporous carbons. **Carbon**, v. 26, n. 3, p. 267 – 274, 1988. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622388902151>>.

MELO, C. A.; JUNIOR, F. H. S.; BISINOTI, M. C.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P. Transforming sugarcane bagasse and vinasse wastes into hydrochar in the presence of phosphoric acid: An evaluation of nutrient contents and structural properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1139–1151, Jun 2017. ISSN 1877-265X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12649-016-9664-4>>.

MELO, J. C. P. de. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DA CELULOSE MODIFICADA COM ANIDRIDOS ORGÂNICOS – ADSORÇÃO E TERMODINÂMICA DE INTERAÇÃO COM CÁTIOS METÁLICOS**. 64 p. Tese (Dissertação de Mestrado) — UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2007.

MENDES, N. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de Co e Ni com aplicação em magneto hipertermia**. 90 p. Tese (Dissertação) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

MESTRE, A. S.; TYSZKO, E.; ANDRADE, M. A.; GALHETAS, M.; FREIRE, C.; CARVALHO, A. P. Sustainable activated carbons prepared from a sucrose-derived hydrochar: remarkable adsorbents for pharmaceutical compounds. **RSC Advances**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 19696–19707, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA14495C>>.

MISSAOUI, A.; BOSTYN, S.; BELANDRIA, V.; CAGNON, B.; SARH, B.; GÖKALP, I. Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, n. Supplement C, p. 281 – 290, 2017. ISSN 0165-2370. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237017303893>>.

NAISSE, C.; GIRARDIN, C.; LEFEVRE, R.; POZZI, A.; MAAS, R.; STARK, A.; RUMPEL, C. Effect of physical weathering on the carbon sequestration potential of biochars and hydrochars in soil. **GCB Bioenergy**, p. n/a–n/a, feb 2014. ISSN 17571693. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/gcbb.12158>>.

NAKASON, K.; PANYAPINYOPOL, B.; KANOKKANTAPONG, V.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; KRAITHONG, W.; PAVASANT, P. Hydrothermal carbonization of unwanted biomass materials: Effect of process temperature and retention time on hydrochar and liquid fraction. **Journal of the Energy Institute**, 2017. ISSN 1743-9671. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S174396711730185X>>.

NETO, F. N. S. **Preparação e caracterização de óxidos de ferro magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano**. 93 p. Tese (Dissertação) — Universidade Estadual de Goiás, 2012.

NISHIYAMA, Y.; JOHNSON, G. P.; FRENCH, A. D. Diffraction from nonperiodic models of cellulose crystals. **Cellulose**, v. 19, n. 2, p. 319–336, Apr 2012. ISSN 1572-882X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-012-9652-1>>.

- NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose  $i_{\beta}$  from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 124, 2002. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1021/ja0257319>>.
- NISHIYAMA, Y.; SUGIYAMA, J.; CHANZY, H.; LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose  $i_{\alpha}$  from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 47, p. 14300–14306, 2003. PMID: 14624578. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja037055w>>.
- NIZAMUDDIN, S.; BALOCH, H. A.; GRIFFIN, G. J.; MUBARAK, N. M.; BHUTTO, A. W.; ABRO, R.; MAZARI, S. A.; ALI, B. S. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 1289–1299, 2017. ISSN 18790690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>>.
- NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M.; MUBARAK, N.; BALOCH, H. A.; MAZARI, S. A.; TUNIO, M.; GRIFFIN, G.; SRINIVASAN, M.; TANKSALE, A.; RIAZ, S. Advanced nanomaterials synthesis from pyrolysis and hydrothermal carbonization: A review. **Current Organic Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 446–461, 2018. ISSN 1385-2728. Disponível em: <<https://www.ingentaconnect.com/content/ben/coc/2018/00000022/00000005/art00003>>.
- NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M. T. H.; BALOCH, H. A.; MUBARAK, N. M.; GRIFFIN, G.; MADAPUSI, S.; TANKSALE, A. Upgradation of chemical, fuel, thermal, and structural properties of rice husk through microwave-assisted hydrothermal carbonization. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 18, p. 17529–17539, Jun 2018. ISSN 1614-7499. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1876-7>>.
- NUNES, M.; ROCHA, I. M.; FERNANDES, D. M.; MESTRE, A. S.; MOURA, C. N.; CARVALHO, A. P.; PEREIRA, M. F. R.; FREIRE, C. Sucrose-derived activated carbons: electron transfer properties and application as oxygen reduction electrocatalysts. **RSC Advances**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 102919–102931, 2015.
- OKSMAN, K.; ETANG, J. a.; MATHEW, A. P.; JONOBI, M. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier Ltd, v. 35, n. 1, p. 146–152, 2011. ISSN 09619534. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.021>>.
- OLIVEIRA, I.; BLÖHSE, D.; RAMKE, H. G. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. **Bioresource Technology**, Elsevier Ltd, v. 142, p. 138–146, 2013. ISSN 09608524. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.125>>.
- OLIVEIRA, N. C.; PASCHOAL, A. R.; PAULA, R. J.; CONSTANTINO, I. C.; BISINOTI, M. C.; MOREIRA, A. B.; FREGOLENTE, L. G.; SANTANA, A. M.; SOUSA, F. A.; FERREIRA, O. P.; PAULA, A. J. Morphological analysis of soil particles at multiple length-scale reveals nutrient stocks of amazonian anthrosols. **Geoderma**, v. 311, p. 58 – 66, 2018. ISSN 0016-7061. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706117310911>>.
- PARISH, R. V. **NMR, NQR, EPR and mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry**. [s.n.], 1991. 972 p. ISSN 0749-1581. ISBN 0136255183. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/mrc.1260290921>>.

- PARK, K. C.; WANG, F.; MORIMOTO, S.; FUJISHIGE, M.; MORISAKO, A.; LIU, X.; KIM, Y. J.; JUNG, Y. C.; JANG, I. Y.; ENDO, M. One-pot synthesis of iron oxide-carbon core-shell particles in supercritical water. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 7, p. 1443–1450, 2009. ISSN 00255408. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002554080900097X>>.
- PARK, K. Y.; LEE, K.; KIM, D. Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 258, p. 119 – 124, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418303419>>.
- PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 1, p. 10, May 2010. ISSN 1754-6834. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>>.
- PARSHETTI, G. K.; QUEK, A.; BETHA, R.; BALASUBRAMANIAN, R. Tga-ftir investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (efb) and coal. **Fuel Processing Technology**, v. 118, n. Supplement C, p. 228 – 234, 2014. ISSN 0378-3820. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382013003111>>.
- PAUL, A.; PIELERT, J.; MUMME, J.; DIAKITÉ, M.; JAGER, C. Chemical and morphological changes in hydrochars derived from microcrystalline cellulose and investigated by chromatographic, spectroscopic and adsorption techniques. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 98–105, 2013.
- PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introdução à espectroscopia**. CENGAGE, 2010. ISBN 9788522107087. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=cYwgRAAACAAJ>>.
- PEHLIVAN, E.; TRAN, H.; OUÉDRAOGO, W.; SCHMIDT, C.; ZACHMANN, D.; BAHADIR, M. Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of as(v) from aqueous solutions. **Food Chemistry**, v. 138, n. 1, p. 133 – 138, 2013. ISSN 0308-8146. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814612015658>>.
- PENG, J.; LIU, Q.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Synthesis of interfacially active and magnetically responsive nanoparticles for multiphase separation applications. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 1732–1740, 2012. ISSN 1616301X.
- PETROVIC, J. T.; STOJANOVIĆ, M. D.; MILOJKOVIĆ, J. V.; PETROVIĆ, M. S.; ŠOŠTARIĆ, T. D.; LAUŠEVIĆ, M. D.; MIHAJLOVIĆ, M. L. Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of pb<sup>2+</sup> from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 292 – 300, 2016. ISSN 0301-4797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716305187>>.
- PETROVSKY, E.; KROPACEK, V.; DEKKERS, M. J.; DEBOER, C.; HOFFMANN, V.; AMBATIELLO, A. Transformation of hematite to maghemite as observed by changes in magnetic parameters: Effects of mechanical activation? **Geophysical Research Letters**, v. 23, n. 12, p. 1477–1480, 1996. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/96GL01411>>.

- PINHO, L. C. A. B. D. **Materiais Magnéticos e suas Aplicações**. 99 p. Tese (Dissertação) — Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/59887/1/000135917.pdf>>.
- PINKOWSKA, H.; WOLAK, P.; ZLOCINSKA, A. Hydrothermal decomposition of xylan as a model substance for plant biomass waste – Hydrothermolysis in subcritical water. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3902–3912, oct 2011. ISSN 09619534. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411003394>>.
- POPOV, S.; ABDEL-FATTAH, T.; KUMAR, S. Hydrothermal treatment for enhancing oil extraction and hydrochar production from oilseeds. **Renewable Energy**, Elsevier Ltd, v. 85, p. 844–853, 2016. ISSN 09601481. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148115301439>>.
- POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. National Association of Corrosion Engineers, 1974. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=QjxRAAAAMAAJ>>.
- QAYYUM, M. F.; STEFFENS, D.; REISENAUER, H. P.; SCHUBERT, S. Biochars influence differential distribution and chemical composition of soil organic matter. v. 60, n. 8, p. 337–343, 2014.
- QI, Y.; ZHANG, M.; QI, L.; QI, Y. Mechanism for the formation and growth of carbonaceous spheres from sucrose by hydrothermal carbonization. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 20814–20823, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA26725K>>.
- QIAN, H.-S.; YU, S.-H.; LUO, L.-B.; GONG, J.-Y.; FEI, L.-F.; LIU, X.-M. Synthesis of Uniform Te@Carbon-Rich Composite Nanocables with Photoluminescence Properties and Carbonaceous Nanofibers by the Hydrothermal Carbonization of Glucose. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 8, p. 2102–2108, apr 2006. ISSN 0897-4756. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm052848y>>.
- QUINA, A. d. J. A. de. **Estudos das Propriedades de Termoluminescência ( TL ), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Absorção Ótica (AO) para caracterização do mineral Monticelita**. 115 p. Tese (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações) — UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2016.
- RAMKE, H.-g.; BLÖHSE, D.; LEHMANN, H.-j.; FETTIG, J. Hydrothermal Carbonization of Organic Waste. In: **Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium**. [S.l.: s.n.], 2009.
- RANDRIANANTOANDRO, N.; MERCIER, A.; HERVIEU, M.; GRENÈCHE, J. Direct phase transformation from hematite to maghemite during high energy ball milling. **Materials Letters**, v. 47, n. 3, p. 150 – 158, 2001. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X00002275>>.
- RATHER, M. A.; KHAN, N. S.; GUPTA, R. Catalytic hydrothermal carbonization of invasive macrophyte hornwort (ceratophyllum demersum) for production of hydrochar: a potential biofuel. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 6, p. 1243–1252, Jun 2017. ISSN 1735-2630. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-016-1227-5>>.

RATTANACHUESKUL, N.; SANING, A.; KAOWPHONG, S.; CHUMHA, N.; CHUENCHOM, L. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**, Elsevier Ltd, v. 226, p. 164–172, 2017. ISSN 18732976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.024>>.

RAWLINGS, R. **MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING -Volume II**. EOLSS Publishers Company Limited, 2009. (Encyclopedia of Life Support Systems; Physical Sciences, Eng). ISBN 9781848260337. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=Kq3EDAAAQBAJ>>.

REHMAN, N.; MIRANDA, M. I. G. de; ROSA, S. M. L.; PIMENTEL, D. M.; NACHTIGALL, S. M. B.; BICA, C. I. D. Cellulose and Nanocellulose from Maize Straw: An Insight on the Crystal Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 2, p. 252–259, 2014. ISSN 15662543.

RENDON, J. L. IR Spectra of Powder Hematite: Effects of Particle Size and Shape. **Clay Minerals**, v. 16, p. 375–382, 1981.

REZA, M. T. **Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass**. Tese (Doutorado) — University of Nevada, Reno, 2011.

REZA, M. T.; ANDERT, J.; WIRTH, B.; BUSCH, D.; PIELERT, J.; LYNAM, J.; MUMME, J. Review article: Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. **Applied Bioenergy**, v. 1, 02 2014.

REZA, M. T.; BECKER, W.; SACHSENHEIMER, K.; MUMME, J. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, Elsevier Ltd, v. 161, p. 91–101, 2014. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.008>>.

REZA, M. T.; POULSON, S. R.; ROMÁN, S.; CORONELLA, C. J. Behavior of stable carbon and stable nitrogen isotopes during hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, p. 85 – 92, 2018. ISSN 0165-2370. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237017309403>>.

REZA, M. T.; ROTTLER, E.; HERKLOTZ, L.; WIRTH, B. Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, Elsevier Ltd, v. 182, p. 336–344, 2015. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.024>>.

REZA, M. T.; ROTTLER, E.; TÖLLE, R.; WERNER, M.; RAMM, P.; MUMME, J. Production, characterization, and biogas application of magnetic hydrochar from cellulose. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, Elsevier Ltd, v. 186, p. 34–43, 2015. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.044>>.

REZA, M. T.; WIRTH, B.; LÜDER, U.; WERNER, M. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, Elsevier Ltd, v. 169, p. 352–361, 2014. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.010>>.

RILLIG, M. C.; WAGNER, M.; SALEM, M.; ANTUNES, P. M.; GEORGE, C.; RAMKE, H. G.; TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. **Applied Soil Ecology**, Elsevier B.V., v. 45, n. 3, p. 238–242, 2010. ISSN 09291393. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2010.04.011>>.

ROBBIANI, Z. **Hydrothermal carbonization of biowaste / fecal sludge Conception and construction of a HTC prototype**. 88 p. Tese (Master of Science in Mechanical Engineering) — Dept. of Mechanical Engineering ETHZ, Zurich, 2013.

RODRIGUES, J. a. R. From the Mill to a Biorefinery. The Sugar Factory as an Industrial Enterprise for the Generation of Biochemicals and Biofuels. **Quimica Nova**, v. 34, n. 7, p. 1242–1254, 2011. ISSN 01004042 (ISSN). Disponível em: <<GotoISI>://000295214600024\$\delimiter"026E30F\$nh[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci{\\\_}arttext{\&}pid=S0100-40422011000700024{\&}lng=pt{\&}nrm](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci{\_}arttext{\&}pid=S0100-40422011000700024{\&}lng=pt{\&}nrm)>.

ROHRDANZ, M.; REBLING, T.; OHLERT, J.; JASPER, J.; GREVE, T.; BUCHWALD, R.; FRIELING, P. von; WARK, M. Hydrothermal carbonization of biomass from landscape management – influence of process parameters on soil properties of hydrochars. **Journal of Environmental Management**, v. 173, n. Supplement C, p. 72 – 78, 2016. ISSN 0301-4797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716300974>>.

ROMAN, S.; LIBRA, J.; BERGE, N.; SABIO, E.; RO, K.; LI, L.; LEDESMA, B.; ÁLVAREZ, A.; BAE, S. Hydrothermal carbonization: Modeling, final properties design and applications: A review. **Energies**, v. 11, 2018. ISSN 1996-1073. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1073/11/1/216>>.

ROMÁN, S.; NABAIS, J. M. V.; LAGINHAS, C.; LEDESMA, B.; GONZÁLEZ, J. F. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. **Fuel Processing Technology**, Elsevier B.V., v. 103, p. 78–83, 2012. ISSN 03783820. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.009>>.

ROMÃO, R. L. **Carbono orgânico em função do uso do solo**. 93 p. Tese (Dissertação) — Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2012.

ROSA, C. A. d. P. **História da Ciência: da Antiguidade ao Renascimento Científico**. [S.l.: s.n.], 2010. ISBN 978.85.7631.264-2.

RUSLI, R.; SHANMUGANATHAN, K.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; EICHHORN, S. J. Stress transfer in cellulose nanowhisker composites—influence of whisker aspect ratio and surface charge. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 4, p. 1363–1369, 2011. ISSN 1526-4602.

SAFARIK, I.; SAFARIKOVA, M. Magnetic nano- and microparticles in biotechnology. **Chemical Papers**, v. 63, n. 5, p. 497–505, Oct 2009. ISSN 1336-9075. Disponível em: <<https://doi.org/10.2478/s11696-009-0054-2>>.

SALEM, M. S. A. **Soil biota interactions with hydrochar**. Tese (Dissertation) — Institut für Biologie of the Freie Universität Berlin, Germany, 2013.

SALIMI, M.; BALOU, S.; KOHANSAL, K.; BABAEI, K.; TAVASOLI, A.; ANDACHE, M. Optimizing the preparation of meso- and microporous canola stalk-derived hydrothermal carbon via response surface methodology for methylene blue removal. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 11, p. 12327–12338, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02440>>.

SAQIB, N. U.; BAROUTIAN, S.; SARMAH, A. K. Physicochemical, structural and combustion characterization of food waste hydrochar obtained by hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 266, p. 357 – 363, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418308915>>.

SÈBE, G.; HAM-PICHAVENT, F.; IBARBOURE, E.; KOFFI, A. L. C.; TINGAUT, P. Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose i substrates. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 2, p. 570–578, 2012. ISSN 15257797.

SELS, B.; VOORDE, M. H. v. d. **Nanotechnology in catalysis: applications in the chemical industry, energy development, and environment protection**. 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2017. v. 1. (1, v. 1). ISBN 9783527699827.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 15, n. 16, p. 4195–203, jan 2009. ISSN 1521-3765. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19248078>>.

SEVILLA, M.; FUERTES a.B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, Elsevier Ltd, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, aug 2009. ISSN 00086223. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309002486>>.

SHAABANI, A.; NOSRATI, H.; SEYYEDHAMZEH, M. Cellulose@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle composites: magnetically recyclable nanocatalyst for the synthesis of 3-aminoimidazo[1,2-a]pyridines. **Research on Chemical Intermediates**, Springer Netherlands, v. 41, n. 6, p. 3719–3727, 2013. ISSN 0922-6168. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11164-013-1484-6>>.

SHAH, Y. T. [S.l.]: CRC Press Taylor and Francis group, 2013. ISBN 9781482216189.

SHAROVA, V.; MORETTI, A.; GIFFIN, G. A.; CARVALHO, D. V.; PASSERINI, S. Evaluation of carbon-coated graphite as a negative electrode material for li-ion batteries. **C**, v. 3, n. 3, 2017. ISSN 2311-5629. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2311-5629/3/3/22>>.

SHI, Y.; ZHANG, T.; REN, H.; KRUSE, A.; CUI, R. Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (vi) and nickel (ii) removal from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 370 – 379, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417316723>>.

SHUKLA, A. K. **EMR / ESR / EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials**. [S.l.]: Advanced Structured Materials, 2017. 1–183 p. ISBN 9788132236535.

SILVA, C. C.; MELO, C. A.; JUNIOR, F. H. S.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P.; BISINOTI, M. C. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213 – 221, 2017. ISSN 0960-8524. 1st International Conference on Bioresource Technology for Bioenergy, Bioproducts and Environmental Sustainability (BIORESTEC). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417304856>>.

SILVA, D. C. da. **Caracterização magnética de nanocompósito à base de maghemita encapsulada em matriz de vermiculita**. Tese (Dissertação) — UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA- INSTITUTO DE FÍSICA, 2009.

SILVA, M. a. S. D.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 108–114, 2007. ISSN 1807-1929. Disponível em: <art-S1415-43662007000100014>.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009. ISSN 0100-4042.

SIMSIR, H.; ELTUGRAL, N.; KARAGOZ, S. Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization. **Bioresource Technology**, v. 246, n. Supplement C, p. 82 – 87, 2017. ISSN 0960-8524. Special Issue on Biochar: Production, Characterization and Applications – Beyond Soil Applications. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417311045>>.

SINHA, M. K.; SAHU, S. K.; MESHAM, P.; PRASAD, L.; PANDEY, B. D. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of iron oxide powders of diverse morphologies from spent pickle liquor. **Powder Technology**, v. 276, n. Supplement C, p. 214 – 221, 2015. ISSN 0032-5910. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591015001163>>.

SORIN, L. A.; VLASOVA, M. V. **Electron spin resonance of paramagnetic of crystals**. [S.l.: s.n.], 1973. 254 p. ISBN 9781461586920.

SPAGNOL, C. **OBTENÇÃO, MODIFICAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE**. Tese (Tese) — UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ-CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS-DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, 2013.

SPATARU, A. **The use of hydrochar as a low cost adsorbent for heavy metal and phosphate removal from wastewater**. Tese (Master) — International Master of Science in Environmental Technology and Engineering, 2014.

STEINBEISS, S.; GLEIXNER, G.; ANTONIETTI, M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. **Soil Biology and Biochemistry**, Elsevier Ltd, v. 41, n. 6, p. 1301–1310, 2009. ISSN 00380717. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.03.016>>.

STEMANN, J.; ERLACH, B.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonisation of empty palm oil fruit bunches: Laboratory trials, plant simulation, carbon avoidance, and economic feasibility. **Waste and Biomass Valorization**, Springer Netherlands, v. 4, n. 3, p. 441–454, 2013. ISSN 1877-2641. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12649-012-9190-y>>.

STUTZENSTEIN, P.; BACHER, M.; ROSENAU, T.; PFEIFER, C. Optimization of nutrient and carbon recovery from anaerobic digestate via hydrothermal carbonization and investigation of the influence of the process parameters. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 8, p. 1303–1318, Aug 2018. ISSN 1877-265X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12649-017-9902-4>>.

- SUPPIAH, D. D.; JOHAN, M. R. Influence of solution ph on the formation of iron oxide nanoparticles. **Materials Research Express**, v. 6, n. 1, p. 015008, 2019. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/2053-1591/6/i=1/a=015008>>.
- SURESH, R.; PRABU, R.; VIJAYARAJ, a.; GIRIBABU, K.; STEPHEN, a.; NARAYANAN, V. Facile synthesis of cobalt doped hematite nanospheres: Magnetic and their electrochemical sensing properties. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier B.V, v. 134, n. 2-3, p. 590–596, 2012. ISSN 02540584. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.034>>.
- T., W.; G, P. **Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas**. [S.l.: s.n.], 2004. v. 1.
- TADYSZAK, K.; KERTMEN, A.; COY, E.; ANDRUSZKIEWICZ, R.; MILEWSKI, S.; KARDAVA, I.; SCHEIBE, B.; JURGA, S.; CHYBCZYŃSKA, K. Spectroscopic and magnetic studies of highly dispersible superparamagnetic silica coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 433, p. 254–261, 2017. ISSN 03048853.
- TANG, J.; MU, B.; ZONG, L.; ZHENG, M.; WANG, A. Facile and green fabrication of magnetically recyclable carboxyl-functionalized attapulgite/carbon nanocomposites derived from spent bleaching earth for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier B.V., v. 322, p. 102–114, 2017. ISSN 13858947. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.116>>.
- TANG, Z. E.; LIM, S.; PANG, Y. L.; ONG, H. C.; LEE, K. T. Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 92, n. April, p. 235–253, 2018. ISSN 18790690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.056>>.
- TAO, Y.; YI, D.; ZHU, B.; CAO, W. One-Step Hydrothermal-Electrochemical Route to Carbon-Stabilized  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 1, p. 169–172, 2015. ISSN 1557-1939. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10948-014-2831-6>>.
- TEIXEIRA, J. A. Biotecnologia: Biorrefinarias e Biotecnologia Industrial. **Sociedade Portuguesa de Biotecnologia**, v. 3, n. 2, p. 3, 2013. Disponível em: <<http://www.cienciaviva.pt/img/upload/Boletim3.pdf>>.
- TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. I. Embrapa Amazônia Ocidental - Livros científicos (ALICE), 2009. ISBN 9788589111065. Disponível em: <<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/684554>>.
- TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.; BEKTAŞ, S. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, n. Supplement C, p. 673 – 687, 2014. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114006807>>.
- THINES, K.; ABDULLAH, E.; MUBARAK, N.; RUTHIRAAN, M. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 257 – 276, 2017. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116305548>>.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution ( IUPAC Technical Report ). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>>.

TITIRICI, M.-M. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. ISBN 9781118622179. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/9781118622179.fmatter>>.

TITIRICI, M.-m.; ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. p. 103–116, 2010.

TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M.; BACCILE, N. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. **Green Chemistry**, v. 10, n. 11, p. 1204, 2008. ISSN 1463-9262. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b807009a>>.

TITIRICI, M.-m.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A. A Generalized Synthesis of Metal Oxide Hollow Spheres Using a Hydrothermal Approach. v. 43, n. 21, p. 3808–3812, 2006.

TITIRICI, M.-M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem? **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 787, 2007. ISSN 1144-0546. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b616045j>>.

TITIRICI, M. M.; THOMAS, A.; YU, S.-H.; MÜLLER, J.-O.; ANTONIETTI, M. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 17, p. 4205–4212, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm0707408>>.

TITIRICI, M.-M.; WHITE, R. J.; FALCO, C.; SEVILLA, M. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 6796, 2012. ISSN 1754-5692.

TRUMBORE, S.; CAMARGO, P. B. D. Dinâmica do Carbono do Solo. **Amazonia and Global Change Geophysical Monograph**, n. 186, p. 451–462, 2009.

UNUR, E. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, Elsevier Inc., v. 168, p. 92–101, 2013. ISSN 1387-1811.

UNUR, E.; BRUTTI, S.; PANERO, S.; SCROSATI, B. Nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass as anode materials for lithium ion batteries. **Microporous and Mesoporous Materials**, mar 2013. ISSN 13871811. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181113001066>>.

Van Krevelen, D. W. and Nijenhuis, K. Te. **Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. fourth, co. Elsevier B.V, 2009. v. 16. 1004 p. ISSN 01609327. ISBN 9780080548197. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016093279290023I>>.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, Elsevier Ltd, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010. ISSN 00162361. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>>.

VELÁSQUEZ, A. A.; MARÍN, C. C.; URQUIJO, J. P. Synthesis and characterization of magnetite-maghemite nanoparticles obtained by the high-energy ball milling method. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 20, n. 3, p. 72, Mar 2018. ISSN 1572-896X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4166-x>>.

VIEIRA, A. C. **Produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto iodegradada por “pyncoporus sanguineus”**. 81 p. Tese (Dissertação) — Universidade Estadual Paulista-Campus Botucatu, 2018.

VOLPE, M.; GOLDFARB, J. L.; FIORI, L. Hydrothermal carbonization of opuntia ficus-indica cladodes: Role of process parameters on hydrochar properties. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 310 – 318, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417316371>>.

WANG, H.; LIU, Y.; IFTHIKAR, J.; SHI, L.; KHAN, A.; CHEN, Z.; CHEN, Z. Towards a better understanding on mercury adsorption by magnetic bio-adsorbents with  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  from pinewood sawdust derived hydrochar: Influence of atmosphere in heat treatment. **Bioresource Technology**, v. 256, p. 269 – 276, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418301937>>.

WANG, T.; ZHAI, Y.; ZHU, Y.; LI, C.; ZENG, G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 223 – 247, 2018. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118301618>>.

WANG, X.; CAI, W.; WANG, G.; WU, Z.; ZHAO, H. One-step fabrication of high performance micro/nanostructured  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -C magnetic adsorbent with easy recovery and regeneration properties. **CrystEngComm**, The Royal Society of Chemistry, v. 15, p. 2956–2965, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3CE26856J>>.

WANG, Y.; SUN, H.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O.; WANG, S. Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /carbon sphere/cobalt composites for catalytic oxidation of phenol solutions with sulfate radicals. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier B.V., v. 245, p. 1–9, 2014. ISSN 13858947. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714001508>>.

WEBER, B.; STADLBAUER, E. a.; EICHENAUER, S.; KOCH, C.; ALBERT, K.; KRAMER, M.; STEFFENS, D. **Chemical nature of carbonaceous materials from biomass by hydrothermal carbonization and low temperature conversion**. 2013. 367–375 p.

WEIL, J.; BOLTON, J. **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary theory and practical applications**. 2 edition. ed. [S.l.: s.n.], 2007. 664 p. ISSN 1464-4622. ISBN 9780471754961.

WEINER, B.; BASKYR, I.; POERSCHMANN, J.; KOPINKE, F.-d. Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants. **Chemosphere**, Elsevier Ltd, v. 92, n. 6, p. 674–680, 2013. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.047>>.

WEINER, B.; POERSCHMANN, J.; WEDWITSCHKA, H.; KOEHLER, R.; KOPINKE, F.-D. Influence of process water reuse on the hydrothermal carbonization of paper. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 9, p. 2165–2171, 2014.

WIEDNER, K.; NAISSE, C.; RUMPEL, C.; POZZI, A.; WIECZOREK, P.; GLASER, B. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? **Organic Geochemistry**, Elsevier Ltd, v. 54, p. 91–100, jan 2013. ISSN 01466380. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0146638012002203>>.

WIEDNER, K.; RUMPEL, C.; STEINER, C.; POZZI, A.; MAAS, R.; GLASER, B. Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale. **Biomass and Bioenergy**, v. 59, 2013. ISSN 09619534. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953413003723?via%3Dihub>>.

WOHLGEMUTH, S.-a. **Functional Nanostructured Hydrothermal Carbons for Sustainable Technologies : Heteroatom Doping and Superheated Vapor**. PhD Thesis in coloids chemistry — Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam, 2012.

WOHLGEMUTH, S.-A.; VILELA, F.; TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M. A one-pot hydrothermal synthesis of tunable dual heteroatom-doped carbon microspheres. **Green Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 741, 2012. ISSN 1463-9262. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2gc16415a>>.

WOHLGEMUTH, S.-A.; WHITE, R. J.; WILLINGER, M.-G.; TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M. A one-pot hydrothermal synthesis of sulfur and nitrogen doped carbon aerogels with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction. **Green Chem.**, The Royal Society of Chemistry, v. 14, p. 1515–1523, 2012.

WU, H.; WU, Q.; WANG, L. Design and wide range microwave absorption of porous Co–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid hollow sphere with magnetic multi-resonance mechanisms. **Materials Characterization**, Elsevier Inc., v. 103, p. 1–10, 2015. ISSN 10445803. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580315000704>>.

WU, W.; XIAO, X.; ZHANG, S.; PENG, T.; ZHOU, J.; REN, F.; JIANG, C. Synthesis and magnetic properties of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) short-nanotubes. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 9, p. 1474, Jun 2010. ISSN 1556-276X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11671-010-9664-4>>.

WU, W.; ZHANG, S.; REN, F.; XIAO, X.; ZHOU, J.; JIANG, C. Controlled synthesis of magnetic iron oxides@SnO<sub>2</sub> quasi-hollow core-shell heterostructures: formation mechanism, and enhanced photocatalytic activity. **Nanoscale**, v. 3, n. 11, p. 4676–84, 2011. ISSN 2040-3372. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21947413>>.

WU, Y.; CAO, J.-P.; ZHAO, X.-Y.; HAO, Z.-Q.; ZHUANG, Q.-Q.; ZHU, J.-S.; WANG, X.-Y.; WEI, X.-Y. Preparation of porous carbons by hydrothermal carbonization and koh activation of lignite and their performance for electric double layer capacitor. **Electrochimica Acta**, v. 252, p. 397 – 407, 2017. ISSN 0013-4686. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617318479>>.

XIAO, L.-P.; SHI, Z.-J.; XU, F.; SUN, R.-C. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, Elsevier Ltd, v. 118, p. 619–23, aug 2012. ISSN 1873-2976. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22698445>>.

XU, Q.; QIAN, Q.; QUEK, A.; AI, N.; ZENG, G.; WANG, J. Hydrothermal carbonization of macroalgae and the effects of experimental parameters on the properties of hydrochars. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 9, p. 1092–1101, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/sc400118f>>.

XU, Z.; LU, J.; LIU, Q.; DUAN, L.; XU, A.; WANG, Q.; LI, Y. Decolorization of acid orange ii dye by peroxy monosulfate activated with magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /C/CO nanocomposites. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 76862–76874, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA13078F>>.

YAN, Q.; STREET, J.; YU, F. Synthesis of carbon-encapsulated iron nanoparticles from wood derived sugars by hydrothermal carbonization (HTC) and their application to convert bio-syngas into liquid hydrocarbons. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier Ltd, v. 83, p. 85–95, 2015. ISSN 18732909. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.09.002>>.

YANG, G.; JIANG, Y.; YANG, X.; XU, Y.; MIAO, S.; LI, F. The interaction of cellulose and montmorillonite in a hydrothermal process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 82, n. 3, p. 846–854, Jun 2017. ISSN 1573-4846. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4365-4>>.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007. ISSN 00162361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623610600490X>>.

YAO, Z.; MA, X. Characteristics of co-hydrothermal carbonization on polyvinyl chloride wastes with bamboo. **Bioresource Technology**, v. 247, n. Supplement C, p. 302 – 309, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417316632>>.

YAO, Z.; MA, X.; LIN, Y. Effects of hydrothermal treatment temperature and residence time on characteristics and combustion behaviors of green waste. **Applied Thermal Engineering**, v. 104, n. Supplement C, p. 678 – 686, 2016. ISSN 1359-4311. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116307797>>.

YU, S.; CUI, X.; LI, L.; LI, K.; YU, B.; ANTONIETTI, M.; CÖLFEN, H. From starch to metal/carbon hybrid nanostructures: Hydrothermal metal-catalyzed carbonization. **Advanced Materials**, WILEY-VCH Verlag, v. 16, n. 18, p. 1636–1640, 2004. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400522>>.

YUE, F.; PEDERSEN, C. M.; YAN, X.; LIU, Y.; XIANG, D.; NING, C.; WANG, Y.; QIAO, Y. Nmr studies of stock process water and reaction pathways in hydrothermal carbonization of furfural residue. **Green Energy & Environment**, 2017. ISSN 2468-0257. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468025717301073>>.

ZHANG, H.; XUE, G.; CHEN, H.; LI, X. Magnetic biochar catalyst derived from biological sludge and ferric sludge using hydrothermal carbonization: Preparation, characterization and its circulation in fenton process for dyeing wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 191, p. 64 – 71, 2018. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517315989>>.

- ZHANG, J.; AN, Y.; BORRION, A.; HE, W.; WANG, N.; CHEN, Y.; LI, G. Process characteristics for microwave assisted hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 259, p. 91 – 98, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418303481>>.
- ZHANG, L.; WANG, Q.; WANG, B.; YANG, G.; LUCIA, L. A.; CHEN, J. Hydrothermal Carbonization of Corncob Residues for Hydrochar Production. 2015.
- ZHAO, L.; BACCILE, N.; GROSS, S.; ZHANG, Y.; WEI, W.; SUN, Y.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M.-M. Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives. **Carbon**, Elsevier Ltd, v. 48, n. 13, p. 3778–3787, 2010. ISSN 00086223. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862231000446X>>.
- ZHOU, L.; HUANG, T.; YU, A. Three-dimensional flower-shaped activated porous carbon/sulfur composites as cathode materials for lithium–sulfur batteries. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 10, p. 2442–2447, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/sc500459c>>.
- ZHOU, Q.; GAO, Q.; LUO, W.; YAN, C.; JI, Z.; DUAN, P. One-step synthesis of amino-functionalized attapulgite clay nanoparticles adsorbent by hydrothermal carbonization of chitosan for removal of methylene blue from wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 470, p. 248 – 257, 2015. ISSN 0927-7757.
- ZHOU, X.; YOU, S. J.; WANG, X. H.; GAN, Y.; ZHONG, Y. J.; REN, N. Q. Hydrothermal synthesis of magnetic carbon microspheres for effective adsorption of Cd(II) in water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. August, p. 1051–1059, 2014. ISSN 10974660.
- ZHU, H.-Y.; JIANG, R.; XIAO, L.; LI, W. A novel magnetically separable  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ /crosslinked chitosan adsorbent: Preparation, characterization and adsorption application for removal of hazardous azo dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1, p. 251 – 257, 2010. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410003018>>.
- ZHU, M.; DIAO, G. Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon nanocomposites. **Nanoscale**, v. 3, n. 7, p. 2748, 2011. ISSN 2040-3364. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c1nr10165j>>.
- ZHU, X.; LIU, Y.; LUO, G.; QIAN, F.; ZHANG, S.; CHEN, J. Facile fabrication of magnetic carbon composites from hydrochar via simultaneous activation and magnetization for triclosan adsorption. **Environmental Science and Technology**, Elsevier Ltd, v. 48, n. 10, p. 5840–5848, 2014. ISSN 15205851. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.019>>.
- ZHU, X.; LIU, Y.; QIAN, F.; ZHOU, C.; ZHANG, S.; CHEN, J. Role of Hydrochar Properties on the Porosity of Hydrochar-based Porous Carbon for Their Sustainable Application. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 5, p. 833–840, 2015. ISSN 2168-0485. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.5b00153>>.
- ZHU, X.; LIU, Y.; ZHOU, C.; LUO, G.; ZHANG, S.; CHEN, J. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. **Carbon**, Elsevier Ltd, v. 77, p. 627–636, 2014. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.067>>.

ZHU, X.; QIAN, F.; LIU, Y.; ZHANG, S.; CHEN, J. Environmental performances of hydrochar-derived magnetic carbon composite affected by its carbonaceous precursor. **RSC Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 75, p. 60713–60722, 2015. ISSN 2046-2069. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA07339A>>.

ZHU, X.; QIAN, F.; LIU, Y.; MATERA, D.; WU, G.; ZHANG, S.; CHEN, J. Controllable synthesis of magnetic carbon composites with high porosity and strong acid resistance from hydrochar for efficient removal of organic pollutants: An overlooked influence. **Carbon**, v. 99, p. 338 – 347, 2016. ISSN 0008-6223.

ZHUANG, X.; ZHAN, H.; HUANG, Y.; SONG, Y.; YIN, X.; WU, C. Conversion of industrial biowastes to clean solid fuels via hydrothermal carbonization (htc): Upgrading mechanism in relation to coalification process and combustion behavior. **Bioresource Technology**, v. 267, p. 17 – 29, 2018. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418308939>>.

ZHUANG, X.; ZHAN, H.; SONG, Y.; HE, C.; HUANG, Y.; YIN, X.; WU, C. Insights into the evolution of chemical structures in lignocellulose and non-lignocellulose biowastes during hydrothermal carbonization (htc). **Fuel**, v. 236, p. 960 – 974, 2019. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611831559X>>.