

CAMILLA ROCHA DE OLIVEIRA FONTOURA

**OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DA SÍNTESE ONE-POT DE HIDROCHAR
ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUO DE BAGAÇO DE MALTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira

Coorientadores: André Fernando de Oliveira
Mayra Aparecida Nascimento

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

F684o
2022

Fontoura, Camilla Rocha de Oliveira, 1996-
Otimização multivariada da síntese one-pot de hidrochar
ativado a partir de resíduo de bagaço de malte / Camilla Rocha
de Oliveira Fontoura. – Viçosa, MG, 2022.
1 dissertação eletrônica (115 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexos.

Orientador: Renata Lopes Moreira Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 100-113.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.469>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Carbonização hidrotérmica. 2. Química verde.
3. Adsorção. 4. Oxidação. 5. Corantes. I. . II. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Mestrado em
Engenharia Química. III. Título.

CDD 22. ed. 547.23

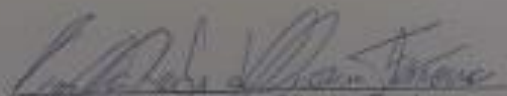
CAMILLA ROCHA DE OLIVEIRA FONTOURA

OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DA SÍNTESE ONE-POT DE HIDROCHAR
ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUO DE BAGAÇO DE MALTE

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 22 de fevereiro de 2022.

Assentimento:


Camilla Rocha de Oliveira Fontoura
Autora


Renata Pereira Lopes Moreira
Orientadora

Dedico esse trabalho a minha família, que sempre me apoiou e confiou em mim nessa jornada! Amo vocês! Obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a minha família. Agradeço aos meus pais, Marcelo Fontoura e Eliete Rocha de Oliveira Fontoura, que sempre me apoiaram, acreditaram em mim e forneceram todas as condições para que eu realizasse meus sonhos. Agradeço ao meu irmão, Lucas Rocha de Oliveira Fontoura, meu maior incentivador. Eu só pude chegar até aqui com a ajuda de vocês! Essa conquista é NOSSA, família!!

Agradeço à Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, especialmente, por me acolherem. Não foi um período fácil (durante a pandemia da COVID-19), mas foi uma experiência gratificante ter a oportunidade de estudar nessa instituição.

Agradeço às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG. Sobretudo, agradeço à CAPES pela concessão da bolsa de mestrado (88887.490197/2020-00), garantindo a realização desse sonho.

Ao laboratório LANAQUA, representado pela maravilhosa equipe com quem trabalhei lado a lado: Luana Ventura, Luíza Mendes, Gustavo Puiatti, Stefanía Guezgüan, Aline Mendes e demais colaboradores que no dia a dia tornavam o percurso do mestrado muito mais agradável.

Em destaque, agradeço a minha orientadora Renata, sempre tão presente, solícita e com paixão pelo ensino e pela pesquisa. Obrigada por me ensinar tanto e por me inspirar a me tornar a profissional que tanto desejo ser.

Agradeço ainda a minha namorada Iarim Frazão Monteiro, minha grande companheira e que tem me ajudado tanto nesses anos. Obrigada por estar presente e, nos momentos mais difíceis, me ajudar a persistir no meu sonho. É um caminho difícil, mas que bom que eu posso compartilhá-lo com você.

Aos membros da banca pelas valiosas contribuições.

Por fim, agradeço a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse concluído!

RESUMO

FONTOURA, Camilla Rocha de Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2022. **Otimização multivariada da síntese one-pot de hidrochar ativado a partir de resíduo de bagaço de malte.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientadores: André Fernando de Oliveira e Mayra Aparecida Nascimento.

A indústria cervejeira é um setor em crescimento no país, o qual desponta como o terceiro maior produtor da bebida no mercado internacional. Um dos principais resíduos do processo é o bagaço de malte, tendo como destino principal a alimentação animal. Entretanto, fazem-se necessários novos processos a fim de valorizar essa biomassa, gerando materiais de maior valor agregado. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo obter materiais a partir do bagaço de malte utilizando a carbonização hidrotérmica com ativação ácida *one-pot*. A Matriz de Doehlert foi implementada avaliando a influência dos parâmetros temperatura (100, 125, 150, 175 e 200 °C) e tempo de residência (4, 14 e 24 h) no rendimento mássico e na capacidade de remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Os materiais obtidos foram caracterizados, a fim de contribuir com a discussão de suas propriedades físico-químicas. O hidrochar otimizado (150 °C, 14 h) apresentou uma área superficial baixa (aproximadamente 9 m² g⁻¹), porém a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do material auxilia em sua capacidade adsortiva. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de Freundlich ajustaram-se melhor dados experimentais. O equilíbrio de adsorção ocorreu em 8 h e a capacidade máxima de adsorção atingiu 134,78 mg g⁻¹ de azul de metileno a 30 °C. Posteriormente, ainda por via HTC, foi avaliada a produção de um composto de ferro suportado em hidrochar para aplicação em reação de foto-Fenton para degradação do corante alaranjado de metila. Estudos iniciais demonstraram a viabilidade do material para fotodegradação de poluentes. Ensaios com inibidores verificaram que as principais espécies envolvidas no processo são os radicais ·OH e ·O₂⁻. O pH inicial e a dose de H₂O₂ otimizados para a reação foram determinados (pH 3 e C_{H₂O₂} = 20 mmol L⁻¹). A carbonização hidrotérmica com ativação e funcionalização em uma única etapa se mostrou uma forma adequada para o tratamento do bagaço de malte, com vistas à aplicação do material como adsorvente e suporte de catalisador para degradação de poluentes orgânicos em água.

Palavras-chave: Carbonização hidrotérmica. Síntese verde. Adsorção. Foto-Fenton. Corantes.

ABSTRACT

FONTOURA, Camilla Rocha de Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2022. **Multivariate optimization of the one-pot synthesis of hydrochar activated from malt basse residue.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-advisers: André Fernando de Oliveira and Mayra Aparecida Nascimento.

The brewing industry is a growing sector in the country, which emerges as the third-largest producer of this beverage in the international market. One of the main residues of the process is brewer's spent grains, which are used mainly as animal feed. However, new processes are needed to valorize this biomass, generating materials with higher added value. In this context, the present work aimed to obtain materials from brewer's spent grains using hydrothermal carbonization with one-pot acid activation. The Doehlert Matrix was implemented evaluating the influence of the parameter's temperature (100, 125, 150, 175, and 200 °C) and residence time (4, 14, and 24 h) on the mass yield and the capacity of methylene blue dye removal in aqueous solution. The obtained materials were characterized to contribute to the discussion of their physicochemical properties. The optimized hydrochar (150 °C, 14 h) presented a low surface area (approximately 9 m² g⁻¹), but the presence of oxygenated functional groups on the surface of the material helps in its adsorptive capacity. The pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isotherm model fitted the experimental data best. The adsorption equilibrium occurred in 8 h and the maximum adsorption capacity reached 134.78 mg g⁻¹ of methylene blue at 30 °C. Subsequently, still via HTC, the production of a hydrochar supported iron composite was evaluated for application in photo-Fenton reaction for degradation of methyl orange dye. Initial studies demonstrated the feasibility of the material for the photodegradation of pollutants. Tests with inhibitors verified that the main species involved in the process are the ·OH e ·O₂⁻ radicals. The optimized initial pH and dose of H₂O₂ for the reaction were determined (pH 3 and C_{H₂O₂} = 20 mmol L⁻¹). The hydrothermal carbonization with activation and functionalization in a single step proved to be a suitable way for the treatment of malt bagasse, with a view to the application of the material as adsorbent and catalyst support for the degradation of organic pollutants in water.

Keywords: Hydrothermal carbonization. Green synthesis. Adsorption. Photo-Fenton. Dyes.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALM – Alaranjado de metila

AM – Azul de metileno

ASTM – American Society for Testing and Materials

ATR – Reflectância total atenuada

BET – Brunauer, Emmet e Teller

BSG – Bagaço de malte (*brewer's spent grains*)

C(H⁺) – Concentração de íons hidrogênio

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada

CERVBRASIL – Associação Brasileira da Indústria da Cerveja

CHNS – análise elementar

CNA – Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil

CQDs – Pontos quânticos de carbono (*carbon quantum dots*)

DRX – Difração de raios-X

DTG – Termogravimetria Derivada

ESALQ/USP – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

HCZVI – Nanopartículas de ferro zero-valente suportadas em hidrochar

HTC – Carbonização hidrotérmica (*hydrothermal carbonization*)

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

p-BZQ – p-Benzoquinona

PCS – Poder calorífico superior

pH_{PCZ} – pH do Ponto de Carga Zero

PIB – Produto Interno Bruto

TBA – Álcool *t*-butílico

TGA – Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	10
1.1. INTRODUÇÃO	11
1.2. OBJETIVOS	12
1.2.1. Objetivo geral.....	12
1.2.2. Objetivos específicos.....	12
1.3. REVISÃO DE LITERATURA	13
1.3.1. Geração de resíduos de biomassa no Brasil: ênfase nas cervejarias.....	13
1.3.2. Processos de carbonização da biomassa.....	17
1.3.3. Carbonização hidrotérmica (HTC).....	21
1.3.4. Hidrochar: propriedades e modificações.....	27
1.3.5. Aplicações do hidrochar.....	36
1.3.6. Corantes.....	42
1.3.7. Planejamento experimental.....	44
CAPÍTULO 2	47
2.1. MATERIAIS E MÉTODOS	48
2.1.1. Padrões e reagentes.....	48
2.1.2. Preparo de soluções.....	48
2.1.3. Obtenção e preparo da biomassa.....	48
2.1.4. Carbonização hidrotérmica da biomassa.....	48
2.1.5. Planejamento experimental.....	49
2.1.6. Ensaio de remoção do azul de metileno pelo hidrochar.....	50
2.1.7. Caracterização dos hidrochars produzidos.....	51
2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
2.2.1. Caracterização físico-química dos hidrochars.....	53
2.3.2. Avaliação da capacidade adsorptiva dos diferentes hidrochars empregando azul de metileno 63	
2.3. CONCLUSÃO PARCIAL	68
CAPÍTULO 3	69
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	70
3.1.1. Padrões e reagentes.....	70
3.1.2. Caracterização do material.....	70
3.1.3. Cinética de adsorção do corante azul de metileno.....	71
3.1.4. Estudo do efeito do pH inicial.....	72

3.1.5.	Isotermas de adsorção	72
3.2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
3.2.1.	Caracterização do hidrochar otimizado	73
3.2.2.	Estudo do efeito do pH inicial	78
3.2.3.	Cinética de adsorção do corante azul de metileno	79
3.2.4.	Isotermas de adsorção do corante AM	81
3.3.	CONCLUSÃO PARCIAL	82
CAPÍTULO 4.	84
4.1.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	85
4.1.1.	Padrões e reagentes.....	85
4.1.2.	Obtenção do compósito Fe-Hidrochar (Fe-HC).....	85
4.1.3.	Caracterização do compósito Fe-HC	85
4.1.4.	Fotodegradação do corante alaranjado de metila (ALM) pelo compósito	87
4.2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
4.2.1.	Caracterização do compósito Fe-HC	88
4.2.2.	Fotodegradação do corante ALM.....	91
4.3.	CONCLUSÃO PARCIAL	96
CAPÍTULO 5.	97
5.	CONCLUSÃO GERAL	98
6.	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	98
REFERÊNCIAS	100
ANEXOS	114

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO, REVISÃO DA LITERATURA E OBJETIVO

1.1. INTRODUÇÃO

Para suprir as necessidades de uma sociedade cada vez mais numerosa, a indústria vem fomentando um acelerado desenvolvimento tecnológico. Esse intenso crescimento impacta diretamente o meio ambiente, tendo em vista a grande geração de resíduos, muitas vezes contendo poluentes tóxicos, perigosos aos organismos vivos. Dessa forma, novos desafios surgem instigando os pesquisadores na criação de tecnologias que aliam sustentabilidade e desenvolvimento científico-econômico (LOPES; ASTRUC, 2021).

O conceito de Resíduo Zero abarca essas duas necessidades, aparentemente antagônicas, direcionando um novo modo de se pensar no processo produtivo. Sua abordagem, sob a ótica da economia circular, propõe o aproveitamento dos resíduos gerados em uma indústria como matéria-prima para outra, garantindo a sustentabilidade dos processos tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental (LOPES; ASTRUC, 2021).

Considerando o segmento agroindustrial, responsável pela geração de uma vasta quantidade de resíduos de biomassa, o cenário é crítico, tendo em vista que a disposição, utilização e o gerenciamento de tais resíduos não são eficientes ou universalmente aplicados. Essa questão é ainda mais preocupante em países em desenvolvimento, como o Brasil, em que o agronegócio foi responsável por 26,6% do Produto Interno Bruto (PIB) em 2020, onde tais resíduos são majoritariamente deixados para decomposição ou incinerados, resultando em impactos ambientais significativos (TRIPATHI *et al.*, 2019).

O uso desses resíduos é foco de interesse global em pesquisas, tanto para obtenção de energia a partir dessas fontes, quanto para a síntese de materiais (PIRSAHEB *et al.*, 2020). A biomassa é uma fonte renovável de carbono, com baixo teor de material inorgânico, ambientalmente amigável, abundante e que se apresenta como um precursor potencial para a síntese de materiais a base de carbono com novas funcionalidades. Apesar de seu alto teor de carbono, apenas uma pequena parte desse resíduo é reaproveitada atualmente; cerca de 70-80% deste material é disposto em aterro sanitário (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; PIRSAHEB *et al.*, 2020).

Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo o aproveitamento de biomassa residual, bagaço de malte, visando obter hidrochar ativado em uma única etapa, através da técnica de carbonização hidrotérmica e propor suas aplicações no tratamento de efluentes.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Obtenção de hidrochar ativado a partir de bagaço de malte via carbonização hidrotérmica *one-pot* e aplicação do material obtido na remoção de corantes em sistemas aquosos, usando o azul de metileno e o alaranjado de metila como moléculas modelo.

1.2.2. Objetivos específicos

- Produzir o hidrochar a partir do bagaço de malte e ativado *one-pot* por ácido fosfórico (H_3PO_4);
- Otimizar as condições de síntese (temperatura e tempo de residência) dos materiais aplicando o planejamento de Doehlert;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas, texturais, morfológicas e estruturais do hidrochar obtido empregando diferentes técnicas de caracterização;
- Aplicar o hidrochar na adsorção do corante azul de metileno em sistemas aquosos;
- Produzir e caracterizar um compósito de hidrochar e Fe(II) para aplicação em reação de foto-Fenton para degradação do corante alaranjado de metila.

1.3. REVISÃO DE LITERATURA

1.3.1. Geração de resíduos de biomassa no Brasil: ênfase nas cervejarias

A economia brasileira é impulsionada pelo agronegócio, segmento que engloba os insumos para agropecuária, a produção agropecuária básica (primária), a agroindústria e o agrosserviço. Segundo o relatório apresentado pelo Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA) da ESALQ/USP, com apoio financeiro da Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), no ano de 2020, o Produto Interno Bruto (PIB) do agronegócio no país alcançou participação de 26,6% no PIB nacional, equivalente a, aproximadamente, 2 trilhões de reais, mantendo, assim, desempenho anual recorde (CEPEA/USP, 2021).

Considerando o aumento da relevância do debate ambiental nos últimos anos, é de grande importância analisar esse setor, base da economia brasileira, sob a ótica da diminuição e/ou aproveitamento de resíduos para geração de energia e síntese de novos materiais na indústria química. O manejo de resíduos agroindustriais deve ser encarado como uma oportunidade para o Brasil, pois o país apresenta-se como um grande produtor de biomassa residual, com uma projeção de aumento para 1.402 milhões de toneladas para 2030, conforme apresentado na Tabela 1.1 (MORAES *et al.*, 2017).

Tabela 1.1. Oferta mássica de biomassa por resíduo agrícola, agroindustrial e silvicultura (milhões de toneladas). Fonte: (MORAES *et al.*, 2017).

	2005	2010	2015	2020	2030
Total	558	731	898	1058	1402
Resíduos agrícolas	478	633	768	904	1196
Soja	185	521	302	359	482
Milho	176	251	304	361	485
Arroz (palha)	57	59	62	66	69
Cana-de-açúcar	60	73	100	119	160
Resíduos agroindustriais	80	98	130	154	207
Cana-de-açúcar (bagaço)	58	70	97	115	154
Arroz (casca)	2	2	3	3	3
Lixívia	13	17	21	25	34
Madeira	6	8	10	12	16
Florestas energéticas	13	30	31	43	46
Madeira excedente	13	30	31	43	46

No entanto, em países em desenvolvimento, estima-se que a maior parte (70-80%) desses resíduos não é aproveitada ou tratada corretamente, sendo disposta em aterro. Tais práticas podem causar impactos ambientais significativos, como contaminação do solo e comprometimento da qualidade de fontes de água, afetando a saúde humana e animal (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; TRIPATHI *et al.*, 2019).

A maior parte da biomassa proveniente dos resíduos agroindustriais pode ser definida como um material lignocelulósico (Figura 1.1), contendo lignina (10 – 25% m/m), celulose (35 – 50% m/m), hemicelulose (20 – 35% m/m), componentes inorgânicos, resinas e proteínas em quantidades variadas (CORREA *et al.*, 2019). Tal resíduo apresenta-se como um recurso promissor para a síntese de materiais de carbono valiosos, tendo em vista a sua alta disponibilidade, baixo custo, facilidade de obtenção, além de ser ambientalmente amigável (HU *et al.*, 2010; KWON *et al.*, 2020).

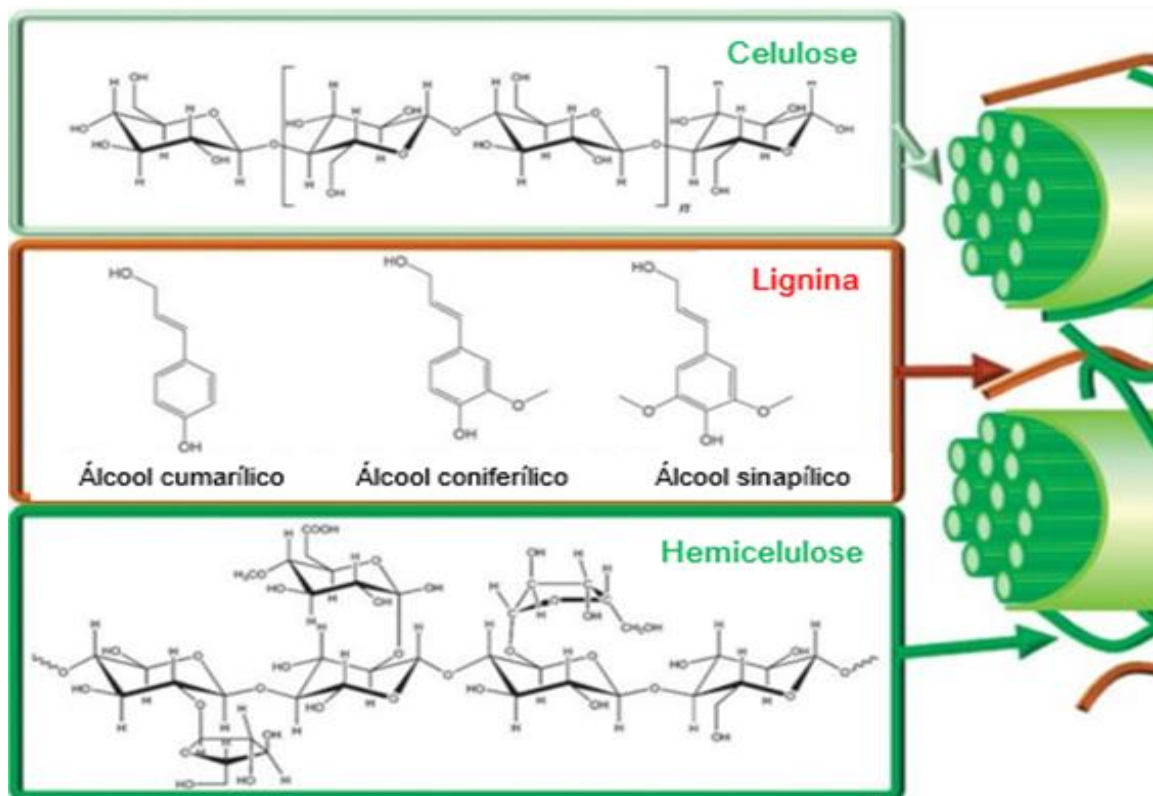


Figura 1.1. Representação da estrutura lignocelulósica da biomassa. Fonte: Adaptado de Sajjadi, Chen e Egiebor (2019).

Um dos segmentos agroindustriais proeminentes no Brasil é o setor cervejeiro, que corresponde a 1,6% do PIB nacional e movimenta 14% da indústria de transformação nacional (CERVBRASIL, 2020). Em constante crescimento, no ano de 2020, foi alcançada a marca de

1.383 cervejarias registradas no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), um aumento de 14,4% em relação a 2019, sendo o estado de Minas Gerais o terceiro em número de cervejarias no país (178), com crescimento média anual de 27,7% (MAPA, 2020).

Cabe ressaltar ainda que o Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja no mundo, com produção de, aproximadamente, 15,2 milhões de metros cúbicos da bebida, atrás apenas da China e dos Estados Unidos (341 e 211 milhões de hectolitros, respectivamente) (BARTH-HAAS GROUP, 2021). Considerando a grande e crescente produção nacional, é de suma importância para o país o desenvolvimento de processos para o melhor aproveitamento de resíduo deste setor.

Diferentes resíduos são gerados durante o processo de produção de cerveja, dentre eles o bagaço de malte (*brewer's spent grains*, BSG), um subproduto originado na etapa de brassagem após a filtração do mosto produzido (mistura de malte moído e água), antes da etapa de fervura, como pode ser visto na Figura 1.2. Constitui, basicamente, das cascas de cevada maltada e é gerado em grande quantidade, correspondendo a 85% do total de resíduos sólidos produzidos por esse segmento (MUSSATTO, 2014).

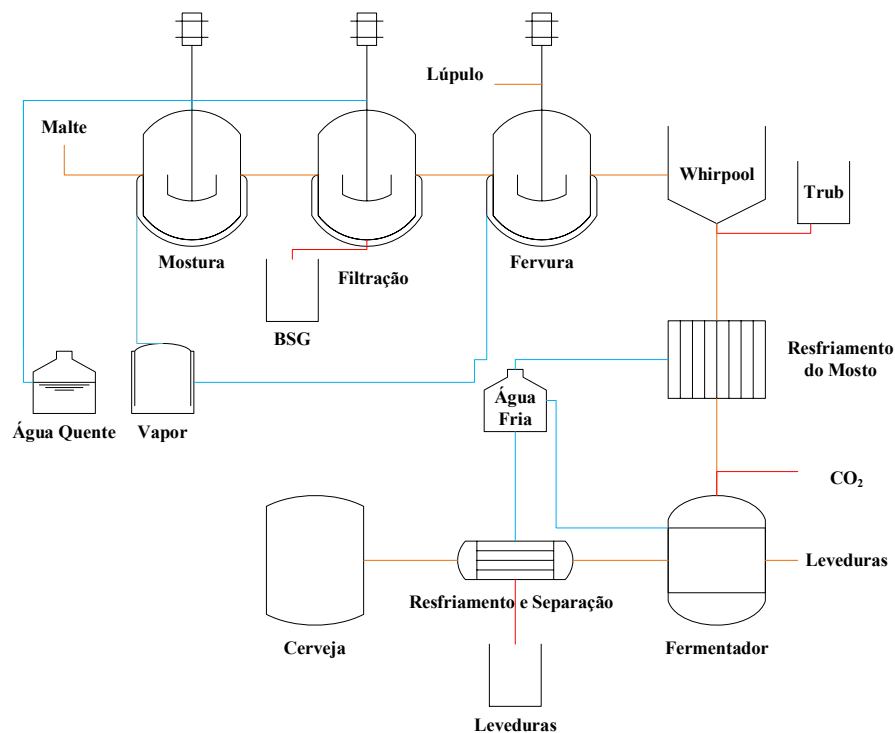


Figura 1.2. Fluxograma do processo de fabricação de cerveja e identificação dos resíduos gerados. Fonte: Adaptado de Ortiz *et al.* (2019).

Estimativas aproximadas estabelecem que, para um litro de cerveja são gerados entre 0,14 e 0,20 kg de bagaço (BALOGUN; SOTOUDEHNI AKARANI; MCDONALD, 2017; RAVINDRAN *et al.*, 2018). Sua composição pode variar de acordo com alguns fatores, como a variedade de cevada utilizada no processo, o tempo de colheita, condições de cultivo, maltagem e brassagem, bem como se, durante a mostura, há adição de adjuntos ou não (MUSSATTO, 2014). Pode-se ver na Tabela 1.2 a composição química do bagaço de malte reportada por diferentes autores em seus trabalhos.

Tabela 1.2. Composição química do bagaço de malte. Fonte: Adaptado de (MUSSATTO, 2014).

Componentes	Teor em base seca / (g kg⁻¹)
Celulose	168 - 260
Hemicelulose	192 - 419
Lignina	169 - 278
Proteínas	153 - 247
Cinzas	11 - 46
Minerais	Teor em base seca / (mg kg⁻¹)
Silício	1400 - 10740
Fósforo	4600 - 6000
Cálcio	2200 - 3600
Magnésio	1900 - 2400
Enxofre	1980 - 2900
Potássio	258,1 - 700
Sódio	100 - 309,3
Ferro	100 - 193,4
Zinco	82,1 - 178
Alumínio	36 - 81,2
Manganês	40,9 - 51,4
Cobalto	17,8
Cobre	11,4 - 18
Estrôncio	10,4 - 12,7
Iodo	11
Bário	8,6 - 13,6
Cromo	< 0,5 - 5,9
Molibdênio	1,4
Boro	3,2

Ressalta-se que, de acordo com os dados reportados na Tabela 1.2, o BSG, apesar de variações na composição química, é um material majoritariamente composto de fibras (celulose, hemicelulose e lignina), apresentando ainda teores significativos de proteína e

minerais (MUSSATTO, 2014). Devido à sua composição nutritiva, normalmente, é destinado para alimentação animal. Entretanto, seu alto teor de umidade acarreta em uma rápida degradação e contaminação, tornando a logística do processo difícil e contribuindo para que algumas cervejarias apenas disponham o resíduo em aterro (ATIQA NASIR; DAVIES; MCGREGOR, 2020; DE ARAÚJO *et al.*, 2020; MUSSATTO, 2014).

Diversos trabalhos atuais visam novas formas de aproveitamento do BSG, como na extração de polifenóis e outros antioxidantes (ALONSO-RIÑO *et al.*, 2020; BIRSAN *et al.*, 2019; TAN *et al.*, 2019; ZUORRO; IANNONE; LAVECCHIA, 2019), biocompostos para a indústria farmacêutica (DU *et al.*, 2020; LORDAN; KEE; TSOU PRAS, 2019), substrato para o cultivo de insetos comestíveis (MANCINI *et al.*, 2019), produção de embalagens de alimentos (FERREIRA *et al.*, 2019), matéria-prima para produção de pigmentos (SILBIR; GOKSUNGUR, 2019). O biochar produzido de BSG pode ser usado, por exemplo, para correção do solo (AMORIELLO *et al.*, 2020) ou em eletrodos (CANCELLIERE *et al.*, 2019). Além disso, a aplicação do BSG como combustível tem sido analisada por diversos autores. Entretanto, como este subproduto possui um alto teor de umidade, sua valorização através do processo de carbonização hidrotérmica (*hydrothermal carbonization*, HTC) tem sido cada vez mais estudada.

1.3.2. Processos de carbonização da biomassa

A conversão da biomassa em biocombustíveis e produtos da indústria química é uma alternativa à utilização de derivados de petróleo. Além dessas aplicações, a biomassa tem sido utilizada para sequestro de carbono e como um elemento essencial para aumentar a fertilidade do solo. Entretanto, uma grande desvantagem para quase todas as aplicações é o alto grau de heterogeneidade na forma, composição e umidade da biomassa, o que implica na necessidade de etapas de secagem e/ou processos de conversão para melhoria nas propriedades do material, visando facilitar o manuseio, o transporte e o armazenamento desses materiais (LEE; KIM; KWON, 2017; LIBRA *et al.*, 2011).

Diversos processos termoquímicos ou bioquímicos podem ser aplicados na conversão da biomassa, sob condições de ausência ou limitação de oxigênio, em produtos com um maior teor de carbono. A formação de produtos líquidos e gasosos predomina nas rotas bioquímicas, como a hidrólise ou a fermentação, enquanto há uma maior formação de produto sólido, denominado biochar, nos processos termoquímicos, como a pirólise, (LIBRA *et al.*, 2011).

A conversão termoquímica ou carbonização da biomassa abrange todos os processos em que o calor é aplicado para degradar a biomassa, convertendo-a em produtos úteis, como biocombustíveis, produtos químicos e biochar. Tais processos são complexos, envolvendo um encadeamento de reações como desidratação, decomposição, condensação e polimerização. Dentre os processos de carbonização, pode-se citar a pirólise, a gaseificação, a carbonização flash e a carbonização hidrotérmica. Dependendo da rota utilizada, a matéria orgânica carbonizada irá apresentar propriedades físico-químicas diferentes (LIBRA *et al.*, 2011; LOPES; ASTRUC, 2021; MEYER; GLASER; QUICKER, 2011).

A pirólise consiste na decomposição dos componentes da matéria orgânica, sob condições de ausência de oxigênio, gerando três frações distintas: bio-óleo, biochar e gás de síntese (*syngas*). Ainda hoje, é o principal método para produção de carvão, também conhecido como pirochar (CORREA *et al.*, 2019; LIBRA *et al.*, 2011). O rendimento de cada fração irá variar de acordo com os parâmetros utilizados na pirólise, como o tempo de reação (pirólise lenta ou rápida) e o método de aquecimento (via queima de combustíveis, aquecimento elétrico ou por micro-ondas) (MEYER; GLASER; QUICKER, 2011).

A gaseificação utiliza temperaturas elevadas (600 - 1800 °C), sendo diferenciada da pirólise por gerar, como principal produto, uma corrente gasosa não condensável rica em hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e metano, que pode ser posteriormente empregada em diferentes processos para produção de combustíveis. O processo é conduzido sob a presença limitada de oxigênio, sob pressão atmosférica ou pressões elevadas. Ainda que o rendimento em biochar por essa rota seja baixo, aproximadamente 10% em relação à biomassa adicionada à câmara de gasificação, o aproveitamento dessa fração pode ser realizado. Isso porque a operação é conduzida em regime contínuo e em grande escala para ser economicamente viável (LIBRA *et al.*, 2011; MEYER; GLASER; QUICKER, 2011).

A carbonização flash emprega temperaturas ao redor de 400 °C em intervalos curtos de tempo (5 – 10 min), na presença de oxigênio e sob pressão (1 – 2 MPa). Após ignição realizada a base do reator, a chama gerada sobe o leito compactado de biomassa seca, consumindo o oxigênio fornecido e gerando calor o suficiente para manter reações de pirólise, obtendo, principalmente, gases e biochar (MEYER; GLASER; QUICKER, 2011; RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015).

A carbonização hidrotérmica (HTC), também conhecida como pirólise úmida, é conduzida na presença de água ou solventes orgânicos, sendo esta última denominada de carbonização solvotérmica, em um vaso reacional selado, submergindo a matéria-prima no solvente durante a reação. A água permanece no estado líquido, sob pressão autogerada no processo. O produto sólido obtido nesse processo possui algumas propriedades que o diferenciam do biochar produzido via pirólise, portanto, por efeito desta distinção, o material é chamado de hidrochar (Figura 1.3) (ATIQA NASIR; DAVIES; MCGREGOR, 2020; FANG *et al.*, 2018; LIBRA *et al.*, 2011). Um comparativo entre as condições reacionais dos processos mencionados anteriormente e o rendimento típico em cada produto é apresentado na Tabela 1.3.

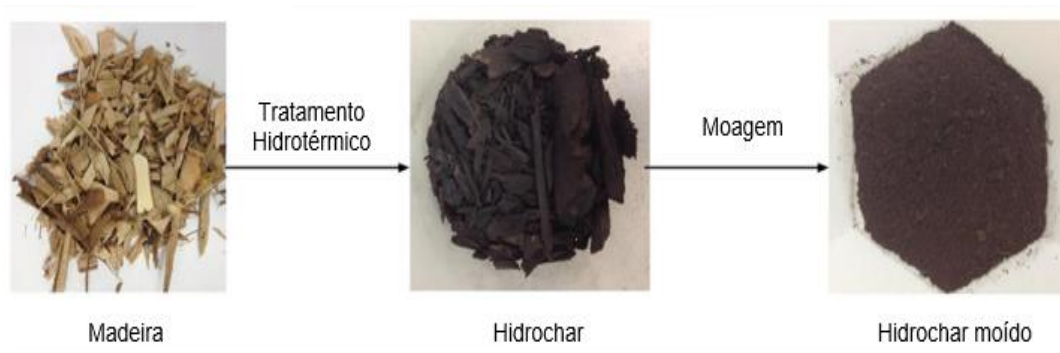


Figura 1.3. Hidrochar produzido a partir de amostra de madeira. Fonte: Adaptado de Fang *et al.* (2018).

Tabela 1.3. Comparativo entre processos termoquímicos. Fonte: Adaptado de Ahmed *et al.* (2016) e Libra *et al.* (2011).

Processo	Temperatura (°C)	Tempo de Residência	Distribuição dos produtos (% em massa)		
			Fase sólida	Fase líquida	Fase gasosa
Pirólise (lenta)	100 - 1000	Minutos a horas	35	30	35
Pirólise (rápida)	300 - 1000	< 2 s	12	75	13

Gaseificação	700 – 1500	Segundos a minutos	10	5	85
HTC	180 - 250	30 minutos a 24h	50 – 80	5 – 20	2 - 5

Assim como mencionado anteriormente para a pirólise, a quantidade dos produtos obtidos irá depender de parâmetros como temperatura e pressão. Para HTC conduzida sob temperaturas na faixa de 220 °C e pressão a 20 bar, há um maior rendimento do sólido, com geração de 1 – 5% de produtos gasosos. O aumento da temperatura (~ 400 °C), associado ao uso de catalisadores, leva a um maior rendimento de produtos na fase líquida (bio-óleo), gerando também maior teor de gás. Esse processo é conhecido como liquefação hidrotérmica (HTL). Por fim, aumentando-se ainda mais a temperatura e pressão, a condução do processo será realizado pela água em estado supercrítico. Nessas condições, são gerados gases, principalmente, com maior rendimento para metano ou hidrogênio, a depender das condições de processo. Nessas condições, conhecida por gaseificação hidrotérmica (HTG), o rendimento em hidrochar é desprezível (LIBRA *et al.*, 2011). Pode-se ver na Figura 1.4 a classificação dos tratamentos hidrotermais de biomassa em um diagrama de pressão-temperatura da água.

Segundo Hu *et al.* (2010), cabe ressaltar uma segunda classificação dentro da HTC, baseada na temperatura aplicada ao processo: HTC de alta (300 – 800 °C) e de baixa temperatura (abaixo de 300 °C). No primeiro caso, é esperada uma maior formação de gases e de fragmentos de carbono, sendo gerados nanotubos de carbono, materiais grafiticos e carvão ativado. No segundo caso, geram-se materiais de carbono funcionalizados, com a maior parte do material de partida presentes no produto final, isto é, com elevada eficiência em carbono (HU *et al.*, 2010).

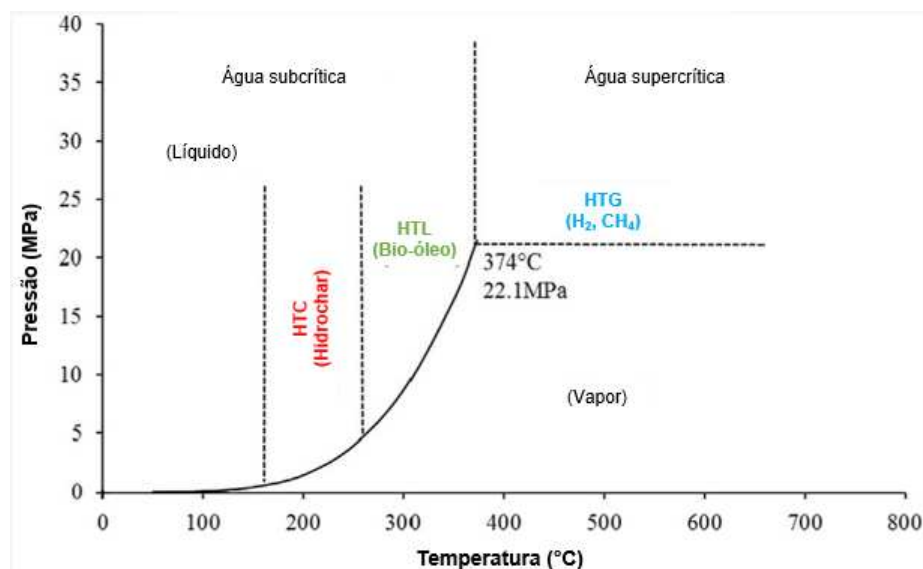


Figura 1.4. Classificação do processo hidrotérmico com referência ao diagrama de pressão-temperatura da água, evidenciando o produto principal. Fonte: Adaptado de Kambo e Dutta (2015).

A HTC é normalmente apresentada como uma alternativa mais sustentável do ponto de vista ambiental e econômico em relação à pirólise, devido a maior eficiência energética, tendo em vista o alto rendimento em sólido e por não necessitar de uma secagem prévia do material, à utilização de equipamentos relativamente simples e baratos e condições de processo mais ambientalmente amigáveis (LIANG *et al.*, 2013; FANG *et al.*, 2016; LIBRA *et al.*, 2011). Uma das vantagens do processo é sua eficiência energética, tendo em vista o alto rendimento do sólido, sem necessitar de uma secagem prévia do material (FANG *et al.*, 2016; LIBRA *et al.*, 2011).

1.3.3. Carbonização hidrotérmica (HTC)

Em 1913, Friedrich Bergius introduziu o processo de carbonização hidrotérmica, quando realizou investigações sobre o desenvolvimento de métodos de condução de reações químicas sob alta pressão, como uma simulação do processo de coalificação natural (FUNKE; ZIEGLER, 2010; ULBRICH *et al.*, 2017). Nesse processo, a biomassa é degradada na presença de água, geralmente, a temperaturas entre 150-180 °C e 250-300 °C em um vaso de reação e pressão acima da saturação por várias horas (FANG *et al.*, 2018; FUNKE; ZIEGLER, 2010; LIBRA *et al.*, 2011). Sob tais condições, a água em alta pressão (água subcrítica) apresenta mudanças em suas propriedades químicas, como sua constante dielétrica, que reduz significativamente. Nessas condições a água atua, inclusive, como um solvente para compostos não-polares, desencadeando diversas reações como hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização e aromatização. Dentre tais reações, a hidrólise é a predominante, pois apresenta menor energia de ativação em comparação com as demais (FANG *et al.*, 2018; FUNKE; ZIEGLER, 2010; ULBRICH *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2012).

Inicialmente, ocorre a hidrólise da biomassa, acarretando a formação de oligossacarídeos de celulose, que podem iniciar outras reações químicas. Portanto, outros produtos são gerados durante a HTC, que também podem sofrer hidrólise, e fragmentos fenólicos a partir da lignina (FANG *et al.*, 2018; FUNKE; ZIEGLER, 2010). Sob as condições da HTC, a celulose é hidrolisada em temperaturas acima de 200 °C, enquanto a temperatura de hidrólise para a hemicelulose é em torno de 180 °C. A degradação da lignina é iniciada em

torno de 200 °C, devido à alta presença de ligações de éter em sua estrutura (FUNKE; ZIEGLER, 2010). A nível de comparação, quando a biomassa é tratada via pirólise, a decomposição da hemicelulose se inicia entre 200 e 250°C, sendo totalmente degradada a 300°C, a celulose inicia a sua decomposição na faixa de 270 a 300°C e a lignina se decompõe gradualmente entre 150 e 600°C (CHENG; LI, 2018; LOPES; ASTRUC, 2021).

Após a hidrólise, etapas de desidratação e descarboxilação são iniciadas, levando a uma diminuição no número de grupos hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH), respectivamente. Essas reações acarretam na diminuição da proporção H/C e O/C na biomassa (FUNKE; ZIEGLER, 2010). A aromatização decorre de ambos os processos supramencionados, onde ligações C=O e C=C substituem as ligações simples -OH e -COOH na matriz da biomassa. Os compostos gerados nas reações anteriores podem, ainda, passar por mecanismos de re-condensação, como os fragmentos de lignina que são altamente reativos, bem como polímeros aromáticos provenientes da degradação de celulose. Entretanto, os produtos de degradação da hemicelulose estabilizam os fragmentos de lignina, diminuindo a taxa dessas reações de condensação (FANG *et al.*, 2018; FUNKE; ZIEGLER, 2010; LIBRA *et al.*, 2011). Portanto, a composição química do material precursor possui grande influência na distribuição e na composição dos produtos finais, pois irá afetar os caminhos reacionais durante a HTC (LACHOS-PEREZ *et al.*, 2022).

Na Tabela 1.4 são apresentados alguns trabalhos presentes na literatura relacionando as condições operacionais, isto é, temperatura e tempo de residência, e o rendimento em hidrochar obtido, bem como a aplicação do estudo realizado.

Titirici *et al.* (2012) sumariza as vantagens da carbonização hidrotérmica frente a outras técnicas (TITIRICI *et al.*, 2012):

- temperaturas de carbonização baixas/moderadas;
- redução de custos associados à secagem, tendo em vista que o processo ocorre em água sob pressão autogerada;
- produção, geralmente, de micropartículas esféricas;
- porosidade do material obtido pode ser controlada, por exemplo, por meio de processo de ativação;
- facilidade para formação de materiais compósitos com propriedades físico-químicas especiais;

- facilidade de controle das propriedades químicas da superfície e propriedades eletrônicas por meio de tratamento térmico adicional;
- pode ser considerada como uma síntese “eficiente em carbono”, ou seja, tem potencial de fixar todo o CO₂ oriundo do material precursor.

Como mencionado anteriormente, são gerados no processo de HTC uma fase aquosa e um material sólido (hidrochar), além de uma quantidade negligenciável de gás, sendo este composto, principalmente, de CO₂ (Figura 1.5). O hidrochar pode ser utilizado para melhorar a fertilidade do solo assim como o biochar, como fonte de energia e para produção de material adsorvente e catalisador (POERSCHMANN *et al.*, 2014). Suas propriedades, modificações superficiais e potenciais aplicações serão brevemente discutidas nos tópicos seguintes.

Tabela 1.4. Rendimento e aplicações de hidrochar obtido por diferentes biomassas e condições operacionais.

Precursor	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Ativador	Rendimento em Hidrochar (%)	Aplicação	Referência
Casca de banana	230	2	H ₃ PO ₄	25,53 - 39,59	Remoção de Pb ²⁺ em solução aquosa	(ZHOU <i>et al.</i> , 2017)
Casca de coco	200	2	NaOH	73 (sem ativação) 22 (com ativação)	Remoção de azul de metileno em solução aquosa	(ISLAM <i>et al.</i> , 2017b)
Tingui do cerrado	170 - 190	5	S/A*	46,25 (170 °C) 27,43 (190 °C)	Remoção de azul de metileno em solução aquosa	(ANTERO <i>et al.</i> , 2019)
<i>Spirulina platensis</i>	180 - 300	0,5	S/A*	45,7 (180 °C) 21,5 (300 °C)	Investigação das propriedades físico-químicas do hidrochar	(ZHANG; ZHAO; WANG, 2020)
Serragem, palha de trigo e talo de milho	200	20	KOH	54,7 (serragem) 47,1 (palha de trigo) 48,4 (talo de milho)	Remoção de Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ em solução aquosa	(SUN <i>et al.</i> , 2015)
Capim-dos-pampas	100 - 230	0,5 e 2	S/A*	Aprox. 80% (100 °C) 45% (230 °C)	Avaliação de propriedades agroquímicas	(SUÁREZ <i>et al.</i> , 2022)
Bagaço de malte	220	16	KOH	44,74 (sem ativação) e 13,12 (com ativação)	Remoção de acetaminofeno de solução aquosa	(DE ARAÚJO <i>et al.</i> , 2020)
Resíduo sólido municipal	190 - 230	0,5	S/A*	63,91 (190 °C) 54,56 (230 °C)	Investigação das propriedades físico-químicas do hidrochar e da cinética de HTC	(PUTRA <i>et al.</i> , 2021)
Semente de abacate	200	12	S/A*	59,2	Remoção de 2-nitrofenol em solução aquosa	(PAULETTO <i>et al.</i> , 2021)
<i>Agave salmiana</i>	180 - 250	0 - 1	S/A*	45 - 86	Produção de combustível sólido	(SANGARE <i>et al.</i> , 2020)

*S/A: Sem ativador.

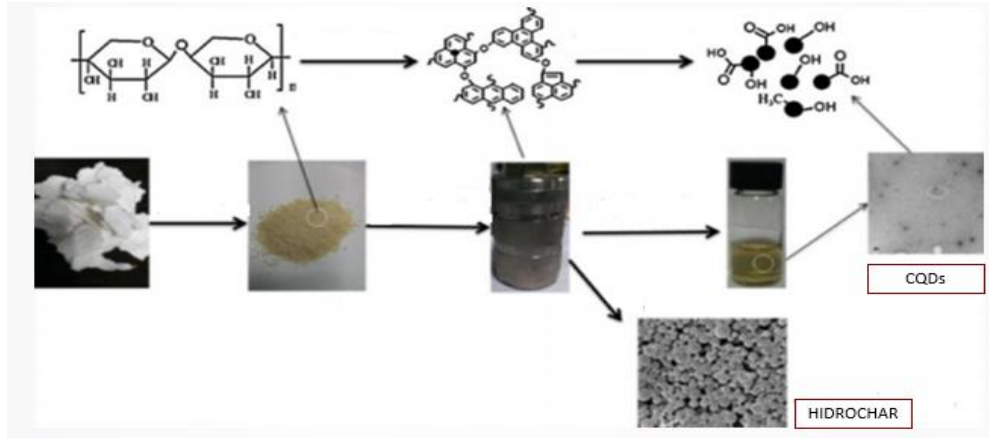


Figura 1.5. Esquema de obtenção dos produtos de carbonização da biomassa. Fonte: Adaptado de Wu *et al.* (2014).

A fase aquosa, de cor tipicamente amarelo claro (Figura 1.5), era considerada, geralmente, como um subproduto indesejado e, portanto, descartada. Entretanto, estudos como de Poerschmann *et al.* (2014), caracterizaram a fase aquosa produzida a partir da HTC de bagaço de malte, a qual continha moléculas orgânicas de baixo peso molecular, com possibilidade de aplicação na síntese de biogás. Foi verificada a presença, em alta concentração, de ácidos graxos como ácido palmítico, ácido oleico e ácido linoleico. Cerca de 40% dos ácidos graxos presentes no BSG não degradaram sob as condições implementadas no processo de HTC (200 °C, 16h). Segundo os autores, por meio de ensaios de sorção de compostos orgânicos pela técnica de micro extração em fase sólida, a maior parte dos ácidos graxos encontraram-se adsorvidos ao hidrochar. Outras substâncias, como fenóis, que não estavam presentes no BSG, foram detectadas, sendo provenientes, principalmente, da hidrólise da hemicelulose (iniciada a 180°C) e da celulose (iniciada a 200 °C). Ainda, a formação de guaiacol e siringol se originam a partir da hidrólise da lignina. As pirazinas, produtos originados pela reação de Maillard, foram obtidas a partir da hidrólise das proteínas. Todos os compostos fenólicos analisados, bem como as pirazinas e ciclopentenonas (derivadas de carboidratos) apresentaram um baixo coeficiente de sorção no hidrochar. Por fim, Poerschmann *et al.* concluíram que o subproduto da HTC é um substrato de interesse para a síntese de biogás.

Segundo Gullón *et al.* (2012), o subproduto aquoso do processo de HTC apresenta potencial para ser empregado na produção de químicos, combustíveis e materiais, tendo em vista a presença de compostos de interesse como ácido acético, ácido fórmico, ácido levulínico, 2,5-hidroximetilfurfural (HMF), dentre outros. Assim, o tratamento hidrotérmico poderia ser empregado como uma etapa inicial em biorrefinarias (GULLÓN *et al.*, 2012). O ácido

levulínico e o 2,5-HMF foram classificados como os 12 principais produtos químicos de valor agregado a partir da biomassa pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos, motivando assim o aperfeiçoamento de processos para a recuperação e caracterização de tais compostos de alta qualidade (KAMBO; DUTTA, 2015).

Outro aspecto interessante dessa fase aquosa, encontrado por Wu *et al.* (2014) é a abundante existência de nanopartículas de carbono, similares a *quantum dots*, com diâmetros entre 2 – 10 nm, que apresentam excelente propriedade fotoluminescente e elevado rendimento quântico (~20%). Essas nanopartículas (*carbon quantum dots*, CQDs) apresentam formato esférico e uniforme e tem atraído grande atenção da comunidade científica devido às suas propriedades interessantes como fotoestabilidade, boa solubilidade em água, alto rendimento quântico, biocompatibilidade, boa estabilidade química e baixa toxicidade, além de apresentar uma propriedade de fluorescência de excitação e emissão variável de acordo com o tamanho das nanopartículas (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; MENG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019).

Cabe ainda ressaltar que a carbonização hidrotérmica é uma tecnologia relativamente recente, com poucas iniciativas em escala industrial, sendo utilizado reatores em batelada nas plantas existentes. Assim, maiores desenvolvimentos ainda são necessários para o escalonamento do processo e emprego de reatores contínuos a nível industrial (ISCHIA; FIORI, 2021; LACHOS-PEREZ *et al.*, 2022; STEMANN; ERLACH; ZIEGLER, 2013).

Um aspecto desafiador é a grande quantidade de água requerida e gerada como efluente em uma planta de HTC. Segundo dados da literatura, são requeridas proporções de água na faixa de 3-10 vezes em relação a biomassa seca (KAMBO; DUTTA, 2015; KAMBO; MINARET; DUTTA, 2018). Para tornar o processo ambientalmente e economicamente viáveis, o reciclo da água de processo é recomendável. Essa prática diminui os custos de efluente a ser tratado posteriormente, permitindo um melhor aproveitamento energético na planta pela recuperação de calor, sendo estimado uma redução no consumo de calor externo em 10 vezes (STEMANN; ERLACH; ZIEGLER, 2013). Além disso, compostos oriundos da degradação da biomassa, como ácidos orgânicos, atuam como catalisadores das reações na HTC e, sendo esperado uma redução na temperatura (e pressão) requeridas para conduzir as reações da carbonização (KAMBO; MINARET; DUTTA, 2018).

Stemann, Erlach e Ziegler (2013) estudaram o processo de HTC (220 °C, 4 h) da biomassa residual da produção de óleo de palma, visando obter um combustível com

propriedades otimizadas. O hidrochar obtido apresentou um poder calorífico superior (HHV) 27,43 MJ kg⁻¹, frente ao da biomassa inicial de 21,33 MJ kg⁻¹, e um rendimento mássico de 56,6%. Ao conduzir a HTC substituindo parcialmente a água deionizada por água de processo (10 ciclos), foi observado um aumento sutil do HHV (28,03 MJ kg⁻¹) e do rendimento em massa (58,6%). O rendimento energético apresentou um aumento de 73% para 77%.

Em seus trabalhos, Kambo, Minaret e Dutta (2018) caracterizaram a água de processo oriunda da HTC de biomassa em três diferentes temperaturas (190, 225 e 260 °C). Com o aumento de temperatura, foi observado o aumento da concentração de produtos intermediários como ácidos orgânicos, HMF e carbono orgânico total (TOC). Posteriormente, foi realizado o reciclo da água de processo a 260 °C (totalizando 10 ciclos) e avaliados os efeitos nas propriedades físico-químicas do hidrochar gerado a cada etapa. Segundo os autores, houve um aumento de 5-10% no rendimento mássico do hidrochar durante a segunda e a terceira recirculação, permanecendo constante nos demais ciclos. Em relação ao poder calorífico superior, foi observado um aumento de até a quarta recirculação, atingindo o valor máximo de 26,64 MJ kg⁻¹. Por fim, o rendimento energético do hidrochar gerado aumentou de 65% para 80% durante o terceiro ciclo, permanecendo aproximadamente constante posteriormente.

Nesse sentido, apesar da química a respeito da HTC ser promissora, apresentando produtos e intermediários interessantes, urge ainda a necessidade de maiores pesquisas para garantir a viabilidade dessa aplicação, produzindo materiais de carbono de maior valor agregado, atendendo diferentes aplicações industriais, com menor custo e impacto ambiental associado.

1.3.4. Hidrochar: propriedades e modificações

O hidrochar tem ganhado maior atenção na última década (Figura 1.6) devido às suas características e propriedades, como elevado teor de carbono, apresentando uma estrutura mais aromática que a biomassa precursora, presença de grupos oxigenados estáveis na superfície e baixo teor de cinzas. Em relação ao pirochar, produzido via pirólise, o hidrochar possui características físico-químicas diferentes, devido aos mecanismos reacionais distintos pelos quais a biomassa irá passar durante o processo, influenciados pela temperatura de trabalho (FANG *et al.*, 2018; MASOUMI *et al.*, 2021).

Assim, ao compararmos o hidrochar com o pirochar, o primeiro é produzido, em geral, em menores temperaturas. Portanto, a biomassa sofre uma carbonização parcial. O emprego de

menores temperaturas e tempo de residência leva a um menor rendimento em sólido, menor conversão de carbono e maior HHV. O maior poder calorífico do hidrochar nessas condições está associada à degradação em maior extensão da hemicelulose, que possui uma menor densidade energética em relação à lignina, a qual é mantida no produto sólido. Durante a pirólise, maiores temperaturas levam a um maior grau de degradação da lignina, produzindo um pirochar com menor HHV (FANG *et al.*, 2018; MASOUMI *et al.*, 2021).

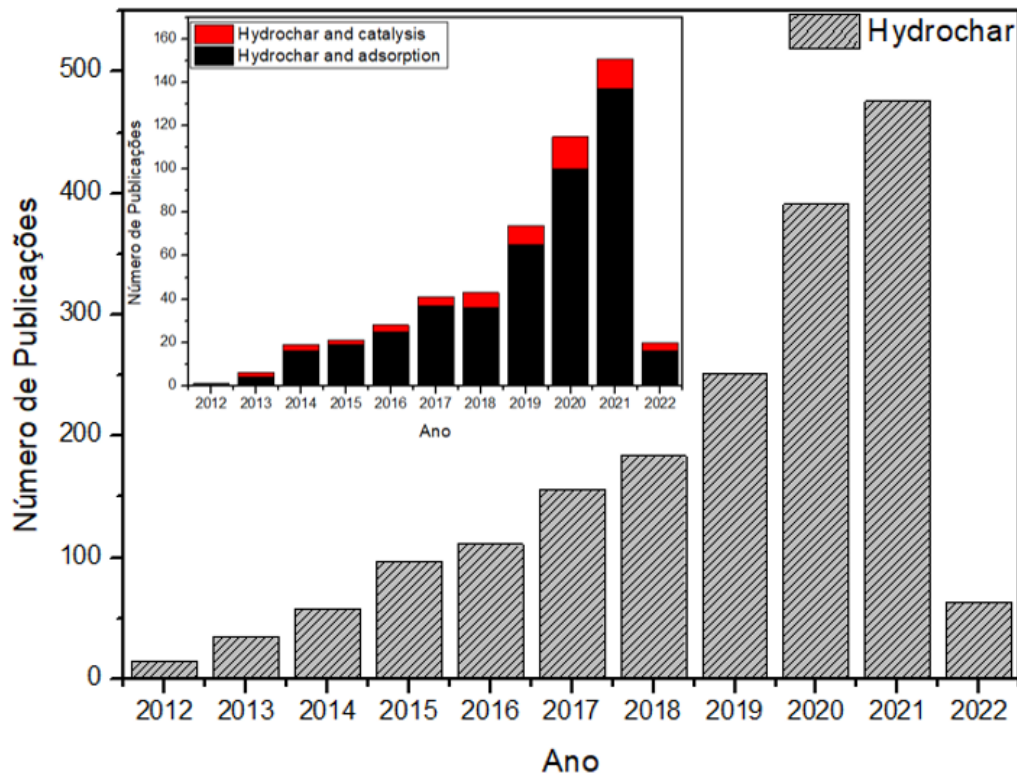


Figura 1.6. Estudos reportados na base de dados Scopus sobre “hydrochar”, com ênfase nas aplicações em adsorção e catálise (data da consulta: 09/01/2022).

Em ambos os processos, portanto, há um aumento no teor de carbono do material e, em contrapartida, o teor de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio tende a diminuir. Essa variação é correlacionada pelas proporções molares H/C, O/C e (O+N)/C, usualmente representadas pelo diagrama de Van Krevelen (Figura 6). Esse diagrama fornece informações sobre a qualidade e o tipo de combustível, comparando, por exemplo, os materiais obtidos pela carbonização empregada com materiais de referência como o lignito (KAMBO; DUTTA, 2015; NARTEY; ZHAO, 2014; TAN *et al.*, 2015).

A razão molar H/C é utilizada para representar o grau de carbonização, pois o hidrogênio é associado principalmente à matéria orgânica da biomassa. O teor O/C reflete o grau de funcionalização da superfície, uma vez que é um indicador da presença de grupos polares, ou

seja, menores valores para O/C indicam maior aromaticidade e menor hidrofiliabilidade do biochar, devido à extensão da carbonização e consequente perda de grupos funcionais. A diminuição da razão (O+N)/C, da mesma forma, reflete a perda de grupamentos polares com o aumento da temperatura do processo (NARTEY; ZHAO, 2014; TAN *et al.*, 2015).

Su *et al.* (2020) obtiveram o diagrama de Van Krevelen (Figura 1.7) para os hidrochars sintetizados e materiais de referência, a fim de investigar o tipo de reação ocorrida durante o tratamento hidrotérmico do bagaço de malte. Como mencionado anteriormente, o bagaço de malte é um material lignocelulósico, podendo ser observado que a sua composição química é mais próxima à celulose do que à lignina pura. O vetor em vermelho aponta para uma via de desidratação, conforme a temperatura aumenta. Reações de desidratação e descarboxilação ocorrem com o aumento do tempo de reação. Ambas as vias contribuem para diminuição das razões H/C e O/C.

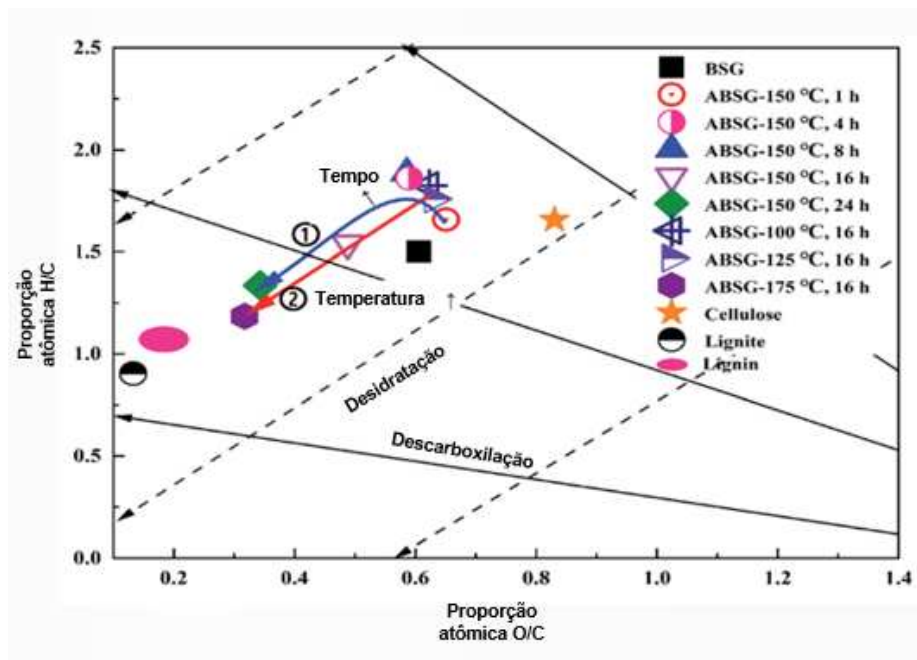


Figura 1.7. Diagrama de Van Krevelen obtido para o bagaço de malte, hidrochars em diferentes condições de síntese e materiais de referência (ABSG: BSG tratado via carbonização hidrotérmica). Fonte: Adaptado de Su *et al.* (2020).

Por possuir um grau de carbonização maior, o pirochar possui menor proporção H/C e O/C em relação ao hidrochar, além de possuir camadas semelhantes ao grafite com partículas de diferentes tamanhos, enquanto o hidrochar possui partículas esféricas e de tamanhos mais homogêneos (MASOUMI *et al.*, 2021). Na Figura 1.8, o diagrama de Van Krevelen de diferentes biomassas, hidrochars (175 – 375 °C) e biochars (300 – 900 °C) produzidos é

apresentado frente ao carvão betuminoso e lignito. Pode-se observar que as amostras de hidrochars são mais semelhantes ao carvão natural do que os pirochars, sugerindo que a relação entre as taxas de descarboxilação e desidratação é maior na HTC comparado à pirólise lenta (KAMBO; DUTTA, 2015).

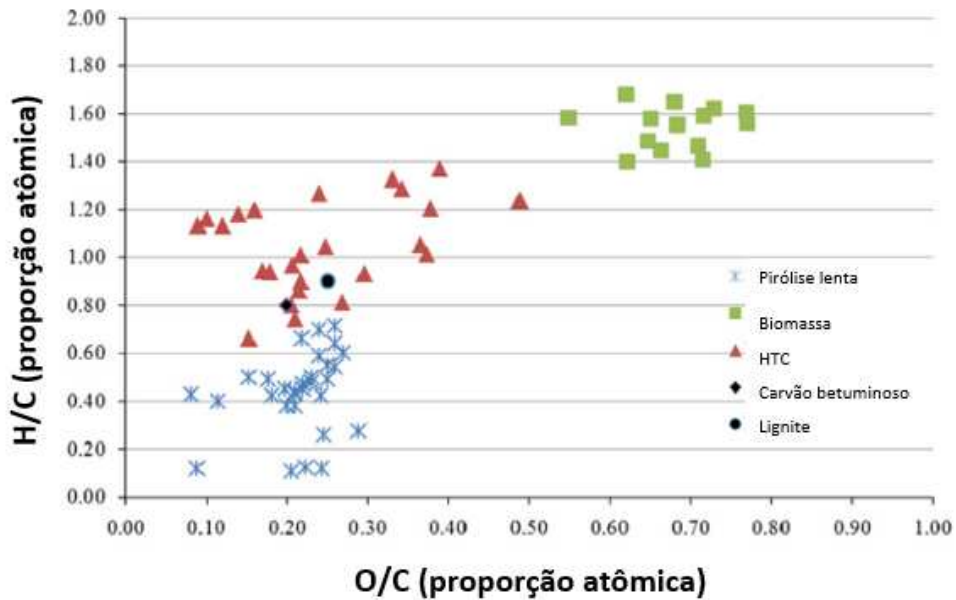


Figura 1.8. Diagrama de Van Krevelen para diferentes biomassas e para os materiais obtidos via pirólise lenta e carbonização hidrotérmica. Fonte: Adaptado de Kambo e Dutta (2015).

Como a biomassa é processada em meio aquoso durante a HTC, os compostos inorgânicos presentes no material de partida são desmineralizados para a fração líquida, obtendo-se um produto sólido final com menor teor de cinzas em relação ao pirochar. Associando tais características ao fato de possuir maior grupos funcionais oxigenados em sua superfície, o hidrochar tende a ser mais ácido do que o pirochar (FANG *et al.*, 2018; MASOUMI *et al.*, 2021).

O pirochar apresenta-se, em geral, mais aromático e com menor quantidade de grupos funcionais oxigenados em sua superfície em relação ao hidrochar (Figura 1.9). Devido a isso, o hidrochar tende a ser mais hidrofílico e reativo em comparação ao pirochar (DIEGUEZ-ALONSO *et al.*, 2018; LIU; MA; CHEN, 2018; ROMÁN *et al.*, 2013).

A capacidade de utilização do biochar como adsorvente para metais e poluentes orgânicos, por exemplo, está intimamente relacionada com a funcionalização de sua superfície (LIU; MA; CHEN, 2018). Pode-se ver na Tabela 1.5 a correlação entre as estruturas químicas presentes na superfície dos materiais e os picos correspondentes no espectro de infravermelho.

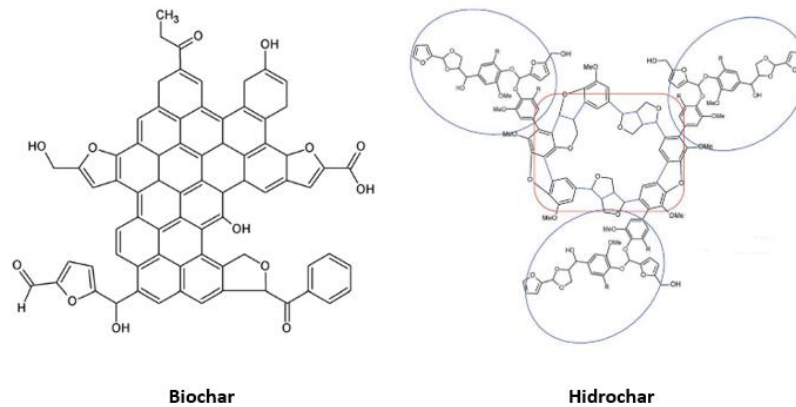


Figura 1.9. Estruturas químicas do biochar a partir da pirólise (esquerda) e do hidrochar (direita). Fonte: Adaptado de Cao, Ab e Sun (2017).

Tabela 1.5. Principais bandas de grupos orgânicos no biochar. Fonte: (LOPES; ASTRUC, 2021).

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipos de vibração
3400 – 3431	Deformação axial (stretching) O – H
2930 e 2890	Deformações axiais assimétricas e simétricas C – H (alifático)
2372	Deformação axial – CH ₂
1590 – 1703	Deformação axial carbonila/carboxila C = O
1621 – 1643 e 1388 – 1420	Vibração de C = C
1033 - 1103	Vibração de C - O

O hidrochar possui uma baixa área superficial e porosidade, associados a persistência de produtos de decomposição na superfície do material, causando bloqueio de poros. A maior área superficial e maior porosidade do pirochar pode ser atribuída à maior temperatura em que é produzido (FANG *et al.*, 2018; KAMBO; DUTTA, 2015; MASOUMI *et al.*, 2021). O aumento da temperatura e do tempo de residência promove um aumento da área superficial do pirochar, devido à maior liberação de materiais voláteis decorrente da degradação da celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa. Essa maior degradação da biomassa promove uma maior formação de poros, com diferentes tamanhos. Dessa forma, o material gerado é considerado um carbono poroso hierárquico, ou seja, apresenta dois ou mais tamanhos de poros distintos, combinando as vantagens de microporos (< 2 nm), mesoporos (2 – 50 nm) e macroporos (> 50 nm) (Figura 1.10). O aumento da área superficial com poros interconectados, aumenta a distribuição do fluxo de material entre canais, reduzindo a resistência ao transporte, promovendo forte estabilidade mecânica do material e sítios ativos abundantes. Cabe ressaltar

que, entretanto, o aumento de temperatura acarreta em uma diminuição no rendimento do sólido (AHMED *et al.*, 2016; LEE; KIM; KWON, 2017).

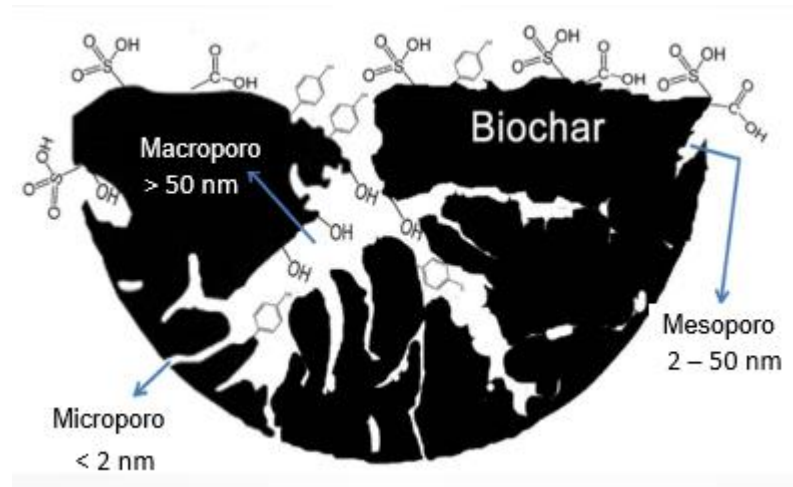


Figura 1.10. Representação da estrutura de hierárquica do biochar contendo diferentes grupos funcionais na superfície. Fonte: Adaptado de Lee, Kim e Kwon (2017).

Entretanto, após atingir um máximo, elevadas temperaturas e elevados tempos de residência apresentam uma correlação negativa com a área superficial e a porosidade do material, destruindo a estrutura porosa formada causando o bloqueio dos poros (KAMBO; DUTTA, 2015; MASOUMI *et al.*, 2021). Na Figura 1.11 é possível observar as diferenças morfológicas em imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do hidrochar (200 °C, 20 bar e 10 h; 6,3 m² g⁻¹) e do pirochar (750 °C e 20 min; 217 m² g⁻¹), ambos produzidos a partir de silagem de milho. Pode-se observar partículas esféricas para o hidrochar (Figura 1,11c), apresentando menor porosidade, enquanto o pirochar apresenta uma estrutura em camadas, rígidas e com maior porosidade (Figura 1,11d) (ABEL *et al.*, 2013).

Após a produção do biochar, a lavagem é uma etapa importante, pois pode remover compostos residuais da superfície do material, auxiliando, assim, no aumento da área superficial e da porosidade. A escolha do solvente (água deionizada, ácidos/bases ou solventes orgânicos), bem como da quantidade a ser utilizada deve ser avaliada pois irá influenciar na performance do produto final (LIU *et al.*, 2021).

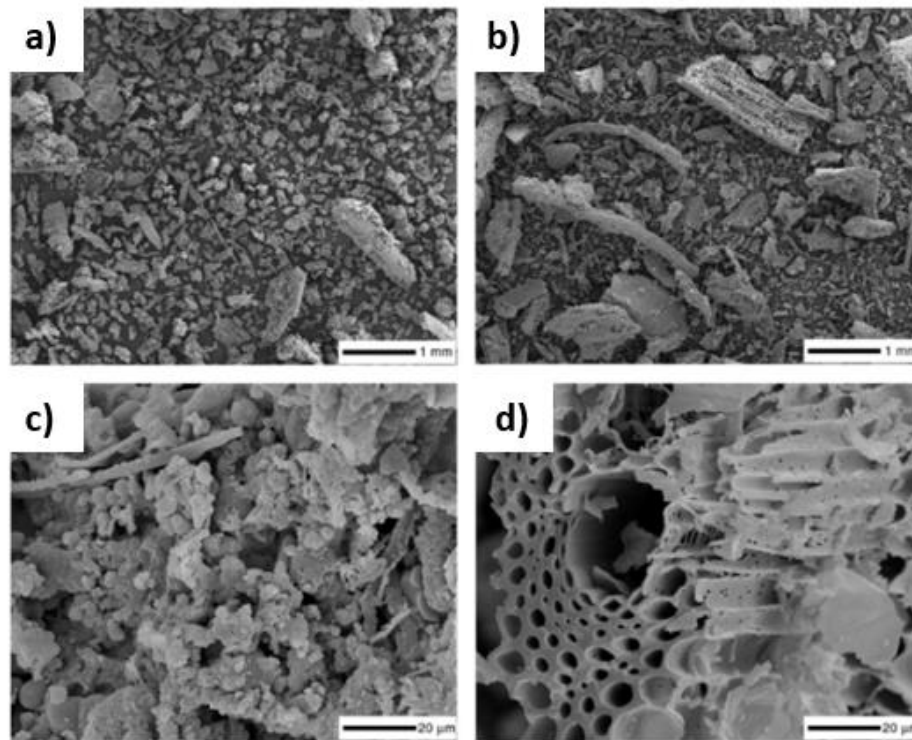


Figura 1.11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de hidrochar (esquerda) e de pirochar (direita). Imagens com 20× (superiores) e 1000× (inferiores) de magnificação. Fonte: (ABEL *et al.*, 2013).

As principais diferenças físico-químicas entre hidrochar e pirochar são abordadas na Tabela 1.6.

Tabela 1.6. Comparação entre propriedades físico-químicas do hidrochar e pirochar. Fonte: (MASOUMI *et al.*, 2021).

Propriedades	Hidrochar	Pirochar
Área superficial e porosidade	Não poroso, baixa área superficial	Porosos e, dependendo da temperatura reacional, pode exibir alta área superficial específica (>400 m ² g ⁻¹)
Morfologia	Formato esférico	Camadas semelhantes ao grafite
Conteúdo total de carbono (em massa)	58 – 64 %	60 – 80 %
Razão molar H/C	>2,3	>1,5
Razão molar O/C	>1,7	>0,7
pH	Ácido	Alcalino
Aromaticidade	Contém frações alquila	Contém grupos aromáticos

Algumas aplicações do hidrochar podem ser comprometidas por algumas propriedades. Por exemplo, a adsorção é influenciada por interação física, dependente da área superficial e da porosidade (ou seja, acessibilidade aos sítios ativos), e química, dependente da presença de grupos funcionais na superfície do hidrochar (isto é, a quantidade de sítios ativos) (CHENG; LI, 2018; DIEGUEZ-ALONSO *et al.*, 2018; FANG *et al.*, 2018).

Dessa forma, a ativação do material (física ou química) tem sido explorada a fim de melhorar a performance do material, tendo em vista uma determinada aplicação (Figura 1.12). No caso da ativação física, tradicionalmente, pode ser descrita como o método em que, para aumentar a porosidade do material, este é submetido a uma alta temperatura em um ambiente oxidante, obtendo assim uma abertura de microporos, aumentando a área superficial do material (CAO; AB; SUN, 2017; CHENG; LI, 2018; SAKHIYA; ANAND; KAUSHAL, 2020).

A ativação química utiliza reagentes químicos que podem catalisar reações no hidrochar, acelerando a produção de grupos funcionais ou ligações químicas (LIU *et al.*, 2021). Em trabalhos realizados anteriormente, era convencionalmente conduzida como um pós-tratamento do material produzido. Essa síntese em duas etapas, além de demandar um maior consumo energético, produz alguns poluentes, o que é indesejável considerando aplicações industriais (FANG *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2020).

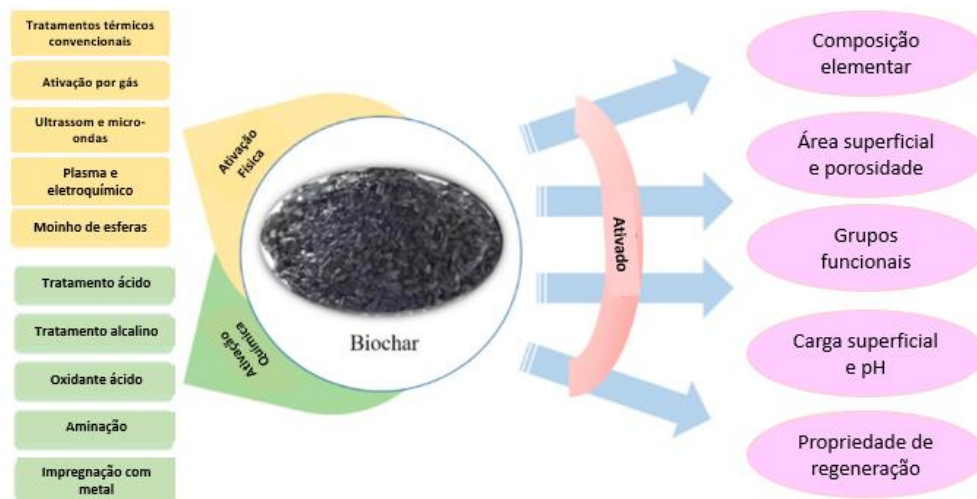


Figura 1.12. Técnicas de ativação do biochar e propriedades afetadas. Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2021).

Atualmente, considerando questões acerca da sustentabilidade ambiental e da eficiência dos processos, a produção ou síntese de um material desejado deve ser conduzida, quando possível, em um único vaso reacional. Essa abordagem é chamada na literatura como “*one-pot*”, “*domino reaction*” ou “*cascade reaction*”. Em suma, a matéria-prima e os reagentes são

submetidos a sucessivas reações químicas em apenas um vaso reacional. Com isso diminui-se etapas de purificação intermediárias, diminui-se a quantidade de solventes utilizados e de efluentes gerados no processo, visando-se a economia de tempo, custo, bem como a simplificação prática do processo (HAYASHI, 2016).

Normalmente, para a ativação química se utilizam ácidos (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , ácido oxálico, ácido cítrico e ácido acético), compostos alcalinos (KOH e NaOH), sais (ZnCl_2 , K_2CO_3 , FeCl_3) e oxidantes (H_2O_2 e O_3). Dentre os mais comuns, destacam-se KOH , H_3PO_4 e ZnCl_2 (FANG *et al.*, 2018; LOPES; ASTRUC, 2021).

Para o tratamento ácido, destaca-se o ácido fosfórico que possibilita a formação de um material com maior área superficial, presença de microporos e grupos funcionais oxigenados, contendo fósforo em sua composição. A função do H_3PO_4 é, primeiramente, atuar como um catalisador ácido quebrando ligações presentes na biomassa. Os compostos contendo oxigênio da matéria-prima reagem com o ácido fosfórico gerando vapor de água que, por sua vez, reage com componentes carbonáceos do hidrochar formando estruturas porosas internas. Grupos oxigenados são então fixados nas paredes dos poros gerados, o que leva a uma redução do tamanho dos poros (microporos). Esse fenômeno ocorre devido à formação de ponte de fosfato orgânico do esqueleto de carbono contra o colapso dos microporos através da ligação cruzada do fosfato radical. Por fim, a ação do ácido fosfórico promove a formação de $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{C}$ e de uma estrutura aromática, enriquecida com grupos funcionais contendo fósforo, favorecendo a dopagem do material por esse heteroátomo (LIU; LI; FAN, 2019; LOPES; ASTRUC, 2021; SUO *et al.*, 2019).

Segundo Chu *et al.* (2018) e Zhou *et al.* (2017), quando comparado a outros ativadores químicos, como os supracitados, o ácido fosfórico acarreta em menor corrosividade dos equipamentos, menor geração de resíduos perigosos e um menor custo associado.

De Araújo *et al.* (2020) produziram hidrochar a partir do bagaço de malte para aplicação na remoção de acetaminofeno em água. O material obtido foi ativado quimicamente com KOH em pós-tratamento à HTC. A caracterização do material via espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS) permitiu observar os grupos funcionais comumente encontrados nesses materiais, como mostrado na Tabela 1.6. Além disso, por espectroscopia Raman, foram obtidas duas bandas intensas na região de 1350 cm^{-1} (banda **D**, relacionada a defeitos estruturais e carbono amorfo na amostra) e na região de 1590 cm^{-1} (banda **G**, relacionada a vibrações de átomos de carbono sp^2). Segundo os autores, a

biomassa, o material sem e com ativação com KOH apresentaram área superficial específica de 6,79; 9,65 e 1512,83 m² g⁻¹, respectivamente. O material ativado apresentou volume total de poros de 0,77 cm³.g⁻¹, apresentando a formação de microporos após esse processo. A maior eficiência de remoção de acetaminofeno foi de 95,14% para uma solução de concentração inicial de 50 mg L⁻¹ do poluente, comparado ao material sem ativação que proporcionou uma remoção inferior a 10% da molécula alvo.

Su *et al.* (2020) utilizaram uma temperatura menor do que a tradicionalmente utilizada (150°C) na HTC para produção de hidrochar a partir de bagaço de malte. Também não houve etapas adicionais de ativação, adequando-se melhor aos princípios da química verde, devido ao menor consumo energético e impacto ambiental durante o tratamento. Os materiais foram utilizados para remoção de UO₂²⁺, La³⁺, Eu³⁺ e Yb³⁺, sendo que os autores atribuíram o aumento da capacidade de adsorção às reações de Maillard ocorridas durante o processo, formando melanoidinas (Figura 1.13). Tais substâncias consistem em coloides poliméricos ácidos altamente dispersos, carregados negativamente devido à dissociação de ácidos carboxílicos e grupos fenólicos. Essas substâncias podem complexar íons metálicos devido à presença de grupos funcionais e caráter aniônico, não requerendo, portanto, subsequentes etapas de ativação (SANTAL; SINGH, 2013).

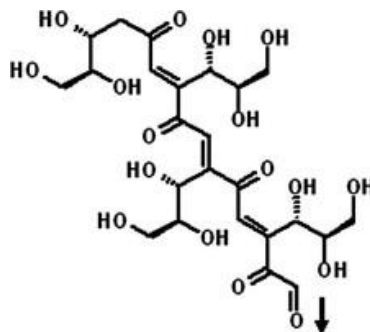


Figura 1.13. Estrutura básica de melanoidinas formadas a partir de carboidratos e aminoácidos.

1.3.5. Aplicações do hidrochar

A principal aplicação do hidrochar tem sido seu uso como combustível, entretanto, conforme mencionado nos itens anteriores, o hidrochar apresenta propriedades interessantes que o tornam adequado para outras aplicações e motivam novas pesquisas nesse campo (KHAN; MOHAN; DINESHA, 2020). Algumas aplicações são esquematizadas na Figura 1.14.



Figura 1.14. Potenciais aplicações do hidrochar produzido a partir de biomassa residual. Fonte: o autor.

Conforme mencionado, durante a HTC, há uma redução no teor de hemicelulose do material, sendo o hidrochar composto majoritariamente pela lignina residual da biomassa precursora, levando ao aumento do HHV. A hidrofobicidade do hidrochar também aumenta com o avanço da HTC (elevadas temperaturas e longos tempos de residência). Para a biomassa *in natura*, os problemas associados ao seu armazenamento decorrem da baixa densidade, dificuldade de transporte e da absorção de umidade ao longo do tempo, podendo levar à atividade microbológica e deterioração no material. Para o hidrochar, o tempo de armazenamento para seu posterior uso é estendido. Assim, aliado ao menor teor de cinzas em relação à biomassa precursora, o hidrochar é uma alternativa para uso como combustível sólido (FANG *et al.*, 2018; MASOUMI *et al.*, 2021).

He, Giannis e Wang (2013) avaliaram o hidrochar produzido a partir de lodo de esgoto para aplicação como combustível. Segundo os autores, a temperatura usada foi de 200°C, em 5 diferentes tempos de residência: 4, 6, 8, 10 e 12 h. O rendimento mássico variou de 54 – 60% para produtos obtidos. Os autores avaliaram que cerca de 88% do carbono do material de partida foi recuperado nos hidrochars e o HHV dos materiais produzidos foi de 0,98 – 1,03 vezes o HHV do lodo. Além disso, cerca de 60% do nitrogênio e do enxofre foram removidos, resultando em um combustível mais limpo (HE; GIANNIS; WANG, 2013).

Sangare *et al.* (2020) realizaram a HTC de bagaço de *Agave salmiana* e aplicaram a metodologia de superfície de resposta para correlacionar os parâmetros temperatura e tempo de residência na qualidade do hidrochar produzido como combustível sólido. O rendimento mássico variou entre 45 e 86%. O máximo valor de HHV obtido foi de 24 MJ kg⁻¹, expressando um aumento de 50% em relação à biomassa original. Foi avaliado que as características de combustão, como temperatura de ignição e de burnout, foram significativamente modificadas para os hidrochars (SANGARE *et al.*, 2020).

A aplicação mais tradicional do biochar é para a correção da fertilidade do solo. Seu uso remonta a povos ameríndios amazônicos, com registros datados entre 100 e 450 a.C., que o produziam através da queima de restos vegetais e animais em fornos estilo oca, com restrições de oxigênio. O resíduo gerado era aplicado aos solos, periodicamente, gerando o que é conhecido como “Terras Pretas de Índio”, produzindo um solo altamente fértil, com elevados teores de minerais (Zn, Ca e P) e de matéria orgânica estável (BOSS *et al.*, 2019; SOMBRA *et al.*, 2020).

Entretanto, o uso de hidrochar na agricultura para melhoria de propriedades do solo ainda é incipiente. Relata-se na literatura que a presença dos grupos funcionais em sua superfície possui potencial de garantir uma melhor capacidade de retenção de água, capacidade de troca de cátions e de retenção de nutrientes (ISLAM *et al.*, 2021; MASOUMI *et al.*, 2021). Gronwald *et al.* (2016) compararam a estabilidade do pirochar e do hidrochar quando aplicados ao solo para agricultura. O hidrochar apresentou maior taxa de decomposição, sendo de 23 a 30% do material adicionado inicialmente mineralizado após 19 meses, comparado à 3% do pirochar no mesmo intervalo de tempo. Os autores abordam que, apesar do pirochar apresentar um maior potencial para sequestro de carbono, a mineralização mais rápida do hidrochar é capaz de torna-lo um fertilizante de médio prazo através da liberação lenta de nutrientes ao solo (GRONWALD *et al.*, 2016).

Materiais a base de carbono também têm sido amplamente utilizados na indústria em reações de catálise heterogênea. O uso de hidrochar como suporte de catalisadores tem sido alvo de estudos devido às suas propriedades físico-químicas, estabilidade, baixo custo e a facilidade de modificação de sua superfície (KAHN *et al.*, 2019; LEE; KIM; KWON, 2017; MASOUMI *et al.*, 2021). Com a introdução de sais metálicos durante a carbonização hidrotérmica, íons metálicos e nanopartículas de óxidos metálicos podem acelerar os processos da HTC e os compósitos de metal ou óxido metálico/hidrochar obtidos exibem excelente atividade para remoção de compostos orgânicos em água (LIANG *et al.*, 2017).

Um dos processos de degradação de poluentes orgânicos mais rápidos e eficientes é a reação de Fenton, em que espécies radicalares altamente reativas como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), capazes de produzir a oxidação completa dos compostos poluentes. A reação convencional de Fenton, que consiste em um processo homogêneo, demanda proporções estequiométricas dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} e a manutenção do pH em uma faixa controlada entre 2,5 - 3,0. Desvantagens associadas à reação de Fenton homogênea são o controle estrito do pH, alto

consumo de H_2O_2 , impossibilidade de reciclar o sal de ferro empregado, necessidade de neutralização do efluente após o processo e a geração de um lodo com alta concentração de ferro após a neutralização (PARK *et al.*, 2018; WANG; HUANG; SUN, 2020). A fim de superar tais desvantagens, reações Fenton-like (reações de Fenton heterogêneas) são empregadas, possuindo vantagens como facilidade de separação do catalisador sólido da fase líquida, evitando a produção do lodo mencionado para o Fenton convencional (PARK *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2019). A etapa lenta do processo de Fenton é a regeneração do Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), dessa forma, o emprego de luz ultravioleta pode ser realizado, aumentando a eficiência do processo. Nesse caso, a reação é chamada de foto-Fenton (LIANG *et al.*, 2017).

Yu *et al.* (2019) produziram um compósito Fe-Hidrochar a partir de biomassa de pinheiro (180 °C, 20 h, $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$) e aplicaram na degradação de três estrogênios em água via processo Fenton-like, avaliando os efeitos de H_2O_2 , ferro e do hidrochar na reação. O compósito formado foi eficiente em degradar as moléculas utilizadas em uma faixa de pH de 4 – 9. O mecanismo proposto indica que o hidrochar possui radicais livres persistentes centrados em carbono, isto é, o elétron desemparelhado presente no carbono. Dessa forma, o hidrochar pode agir como doadores de elétrons, reagindo com o O_2 adsorvido e gerando radical peróxido, que pode atuar diretamente na degradação dos compostos orgânicos. A adição de H_2O_2 aumenta a capacidade de produção de radicais hidroxila na superfície do catalisador, favorecendo a degradação dos poluentes.

Izghri *et al.* (2021) produziram um compósito a partir do lodo da etapa de floculação/coagulação do tratamento de água e Fe-Hidrochar para degradação de alaranjado de metila e azul de metileno via foto-Fenton. Para o azul de metileno ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$), foram otimizadas as condições de reação, obtendo elevada remoção do corante (95%) ao aplicar uma dose de $14,68 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 e $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador em pH 5 sob irradiação UV por 150 min. Após 3 ciclos, a descoloração do azul de metileno manteve-se elevada (92%). Sob as mesmas condições, a remoção do alaranjado de metila foi avaliada em 99%.

Finalmente, uma das aplicações mais estudadas para o hidrochar é como adsorvente de baixo custo de poluentes para o tratamento de efluentes e gases de combustão. Apesar da baixa área superficial, conforme discutido previamente, o hidrochar é, em geral, rico em grupos funcionais oxigenados em sua superfície, o que torna sua capacidade de adsorção superior ao biochar, além de etapas de ativação serem favoráveis para a melhoria da performance do

material (FANG *et al.*, 2018; MASOUMI *et al.*, 2021). Na Tabela 1.7 são apresentados alguns estudos de adsorção empregando hidrochars, com ênfase na remoção de corantes.

Tabela 1.7. Estudos de adsorção de corantes por hidrochars, comparando as condições de síntese do adsorvente, as áreas superficiais e a capacidade máxima de adsorção obtidas. Fonte: O autor.

Precursor	Condições de processo	Corante	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Condições da adsorção	Capacidade máxima de remoção (mg g ⁻¹)	Referência
Casca de coco	1:20 m/v (biomassa seca/água destilada), 2 h e 200 °C. Ativação em segunda etapa por NaOH (1:3 m/m hidrochar:NaOH), 600 °C / 1 h sob atmosfera de N ₂	Azul de metileno	876,14	1 g L ⁻¹ , 24 h, 30 °C, pH 7	200,01	(ISLAM <i>et al.</i> , 2017b)
Bambu	1:4 m/v (biomassa seca/solução 0,1 mol L ⁻¹ HCl), 200 °C e 24 h. Impregnação em segunda etapa por NaOH 0,25 mol L ⁻¹ (1 h, temperatura ambiente).	Azul de metileno	26,25	0,8 g L ⁻¹ , 24 h, 30 °C, pH natural da solução	655,76	(QIAN <i>et al.</i> , 2018)
Rattan	1:20 m/v (biomassa seca/água destilada), 5 h e 200 °C. Ativação em segunda etapa por NaOH (3:1 m/m hidrochar:NaOH), 600 °C / 1 h sob atmosfera de N ₂	Azul de metileno	1135	1 g L ⁻¹ , 30 h, 30 °C, pH 7	359	(ISLAM <i>et al.</i> , 2017a)
Hidrochar de bagaço de cana	Impregnação de 2,5 g hidrochar em 50 mL NaOH (1,5 mol L ⁻¹), 2 h	Violeta de metila	27,55	1 g L ⁻¹ , 24 h, 27 °C, pH 5 (C ₀ = 50 mg L ⁻¹)	47,97	(JAIS <i>et al.</i> , 2021)
Tingui do cerrado	1:10 m/v (biomassa seca/água destilada), 180 °C e 5 h	Azul de metileno	34	1 g L ⁻¹ , 24 h, 28 °C, pH 5,3	202,40	(ANTERO <i>et al.</i> , 2019)
Vagem de Cássia fistula / casca de coco / casca de laranja	1:6 m/v (biomassa seca/água deionizada), 190 °C e 24 h. Lavagem do hidrochar com HCl 0,1 mol L ⁻¹ .	Verde de metila	14,7 / 6,65 / 6,99	4 g L ⁻¹ , 24 h, 30 °C, pH 7	59,6 / 32,7 / 15,6	(TRAN; YOU; CHAO, 2017)
Casca de noqueira e de amendoim	Aprox. 1:6 m/v (biomassa seca/água deionizada), 200 °C e 6 h. Ativação em segunda etapa por H ₃ PO ₄ 85%, 600 °C / 1 h sob atmosfera de N ₂	Azul de metileno	1436 / 1091	Aprox. 3 g L ⁻¹ , 24 h, temperatura ambiente	187,3 / 135,5	(FANG <i>et al.</i> , 2017)
Casca de noqueira e de amendoim	Aprox. 1:6 m/v (biomassa seca/água deionizada), 200 °C e 6 h. Ativação em segunda etapa por fluxo de CO ₂ (150 mL min ⁻¹) a 900 °C / 1 h.	Azul de metileno	703 / 988	Aprox. 3 g L ⁻¹ , 24 h, temperatura ambiente	128 - 192	(FANG <i>et al.</i> , 2016)

1.3.6. Corantes

Os corantes são compostos químicos orgânicos cujas moléculas apresentam dois componentes principais: o grupo cromóforo, que consiste em grupo funcional responsável pela cor, e o grupo que proporciona a ligação do corante à fibra do tecido. Como grupos cromóforos pode-se citar o grupamento nitro, nitroso, carbonila e azo. A classificação dos principais grupos de corantes da indústria têxtil pode ser realizada de acordo com a interação entre o corante e a fibra, conforme pode-se ver na Tabela 1.8 (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Tabela 1.8. Classificação dos principais grupos de corantes de acordo com sua aplicação. Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni (2000).

Tipos de corantes	Principal aplicação do corante	Características
Ácidos	Couro, fibras sintéticas (nylon e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.	Aniônicos e solúveis em água.
Azóicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.	Insolúveis em água, geralmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento.
Básicos	Papel e fibras sintéticas acrílicas.	Catiônicos e com baixa solubilidade em água.
Diretos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.	Solúveis em água e são capazes de tingir fibras de celulose via interações de Van der Waals.
Dispersivos	Fibras sintéticas (poliéster, nylon) e fibras artificiais de acetato e viscose.	Insolúveis em água.
Reativos	Fibras naturais de algodão e lã e fibras artificiais de viscose, couro e papel.	Alta solubilidade em água. Interage com a fibra a partir de ligações covalentes.
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão.	Insolúveis em água. Compostos macromoleculares com pontes de polissulfeto.
À Cuba	Fibras naturais de algodão.	Praticamente insolúvel em água.
Pré-metalizados	Tintas, plásticos, couro e papel.	Apresenta hidroxila/carbonila em posição orto ao cromóforo azo, permitindo formação de complexos com íons metálicos.

O corante azul de metileno (Figura 1.15a) pertence à classe dos corantes reativos, que é caracterizada por conter um grupo eletrofílico, capaz de interagir de forma covalente com grupamentos hidroxila da celulose, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e com grupos amino de poliamidas. É um corante orgânico catiônico com ampla aplicação na indústria têxtil para tingimento de lã e algodão, bem como tingimento temporário de cabelo,

reagente analítico, dentre outras aplicações (GUARATINI; ZANONI, 2000; HAMED; AHMED; METWALLY, 2014; HONORATO *et al.*, 2015). Este corante é comumente selecionado como molécula modelo pois é conhecido por ser facilmente adsorvido em sólidos e para avaliar o comportamento do adsorvente na remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas (HAMED; AHMED; METWALLY, 2014).

O corante alaranjado de metila (Figura 1.15 b) é um corante do tipo azóico, isto é, possui ligações azo $-N=N-$ próximas à estrutura aromática, sendo de caráter aniônico. Este corante é amplamente utilizado em laboratórios de pesquisa e indústrias têxteis, papel, alimentícia e farmacêutica. De modo geral, apresenta elevada estabilidade fotoquímica e à degradação por processos naturais (SÁ *et al.*, 2020; SU *et al.*, 2013).

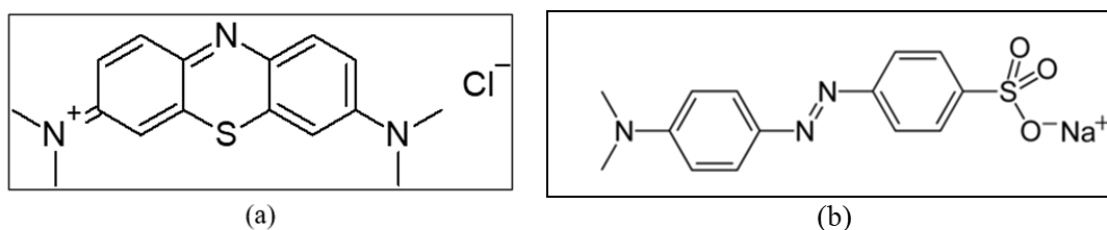


Figura 1.15. Estrutura química dos corantes (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila.

O despejo incorreto de corantes em corpos hídricos afeta a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural da biota aquática, gerando efeitos tóxicos no ambiente. Além disso, corantes sintéticos, como o azul de metileno, podem ser carcinogênicos e mutagênicos e os produtos de sua degradação presentes em água se convertem em uma séria ameaça ao meio ambiente (BHARTI *et al.*, 2019). Dessa forma, justifica-se a necessidade de se propor processos de baixo custo e eficientes para a remoção dessa classe de compostos em efluentes. Sobretudo porque o segmento industrial têxtil gera, aproximadamente, 20 t ao ano de corantes, sendo 20% destes compostos descartados como efluentes (GUARATINI; ZANONI, 2000; HONORATO *et al.*, 2015).

Processos convencionais para remoção desses poluentes de águas residuárias consistem em coagulação, precipitação, filtração por membrana e adsorção, dentre outros processos físico-químicos e biológicos. Dentre esses, a adsorção é um processo eficiente para a diminuição de concentração de corantes, além de apresentar facilidade de operação, configuração simples, baixo custo de operação, comparado a outras técnicas, e ampla disponibilidade. Dentre os materiais adsorventes utilizados, destaca-se o carvão ativado como principal material utilizado industrialmente. Entretanto, problemas relativos ao custo e à regeneração instigam a busca por

materiais alternativos mais viáveis economicamente em relação ao carvão ativado (SEWU; BOAKYE; WOO, 2017).

1.3.7. Planejamento experimental

A otimização das propriedades de um processo é muito importante dentro da química e da engenharia química, uma vez que são afetadas por um grande número de parâmetros experimentais. A fim de simplificar tal etapa, o uso de planejamentos experimentais, baseados em princípios estatísticos, faz-se necessário para uma utilização racional do tempo e de recursos na pesquisa. Tais planejamentos minimizam o trabalho e o custo de experimentos, extraindo o máximo de informações úteis possíveis (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Ainda, permitem o estudo de múltiplas variáveis simultaneamente, diferentemente dos processos univariados, permitindo avaliar a correlação entre os parâmetros avaliados (FERREIRA *et al.*, 2004).

Diversos delineamentos podem ser empregados como, por exemplo, os de triagem, como os planejamentos fatoriais, que auxiliam em um primeiro entendimento do sistema, permitindo ao pesquisador descartar as variáveis que não são significativas para a resposta desejada. Posteriormente, a fim de otimizar o sistema, isto é, obter as condições em que uma determinada resposta será maximizada ou minimizada de acordo com os objetivos do processo, as variáveis significativas são selecionadas e metodologias de superfície de resposta (RSM, de *Response Surface Methodology*) são realizadas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; FERREIRA *et al.*, 2004).

A RSM foi desenvolvida por Box e Wilson em 1951, para auxiliar na melhoria de processos de fabricação na indústria química, através da otimização de reações químicas para obter, por exemplo, elevado rendimento ou pureza ao menor custo. Nesse sentido, diversos experimentos eram conduzidos avaliando fatores como temperatura, pressão, tempo de reação e proporção de reagentes. Atualmente, a mesma metodologia pode ser empregada para modelar ou otimizar qualquer resposta necessária (HINKELMANN, 2012). Para isso, baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos, utilizando funções polinomiais lineares ou quadráticas, e permite o deslocamento do sistema até sua otimização (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Dentre as técnicas de RSM existentes, a Matriz de Doehlert, proposta em 1970, consiste em um design experimental prático, facilmente aplicável para a otimização das variáveis. Ademais, oferece vantagens comparada à outras metodologias como a Composto Central (CCD, *Central Composite Design*) e Box-Behnken, necessitando de menos experimentos, sendo mais eficiente, podendo-se mover através do domínio experimental (FERREIRA *et al.*, 2004), como ilustrado na Figura 1.16.

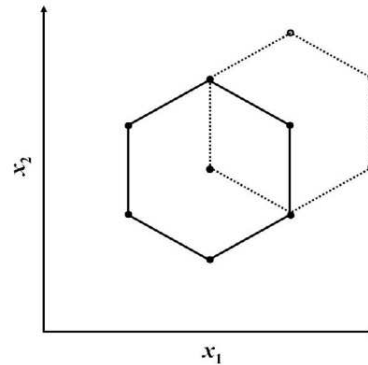


Figura 1.16. Planejamento Doehlert com duas variáveis (linhas contínuas) e adição de novos experimentos (linhas pontilhadas). Fonte: (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Na Tabela 1.9 é realizado um comparativo entre essas técnicas, em que a eficiência consiste na razão entre o número de coeficientes estimado pelo modelo e o número de experimentos conduzidos.

Tabela 1.9. Comparação de eficiência entre os planejamentos Composto Central (CCD), Matriz de Doehlert (MD) e Box-Behnken (BBD). Fonte: Adaptado de Ferreira *et al.* (2004).

Variáveis	Número de coeficientes (p)	Número de experimentos (f)			Eficiência (p/f)		
		CCD	MD	BBD	CCD	MD	BBD
2	6	9	7	--	0,67	0,89	--
3	10	15	13	13	0,67	0,77	0,77
4	15	25	21	25	0,60	0,71	0,60
5	21	43	31	41	0,49	0,68	0,61
6	28	77	43	61	0,36	0,65	0,46
7	36	143	57	85	0,25	0,63	0,42
8	45	273	73	113	0,16	0,62	0,40

Para duas variáveis, o planejamento Doehlert consiste em 6 pontos formando um hexágono regular e um ponto central, descrevendo, assim, um domínio circular (Figura 1.16). A fim de se chegar à região ótima, é possível explorar a vizinhança com a adição de poucos

novos experimentos, uma vez que o hexágono seguinte utiliza pontos experimentais previamente explorados pelo hexágono anterior (FERREIRA *et al.*, 2004; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

No planejamento de Doehlert, o número de níveis para cada variável avaliada é diferente. Para duas variáveis (x_1 e x_2), x_1 é estudada em 5 níveis enquanto x_2 é estudada em 3 níveis. De forma geral, um critério de escolha para x_1 é atribuir a variável de maior influência sobre a resposta (na qual se espera um comportamento matemático não-monótono), a fim de se obter maior informação sobre o sistema (FERREIRA *et al.*, 2004; TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Considerando a otimização do processo para duas variáveis (x_1 e x_2) e sendo y a resposta experimental, o modelo de segunda ordem que ajusta os dados experimentais segue a função representada na Equação 1.1.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Em que b_0 corresponde ao termo constante, b_1 e b_2 são os coeficientes dos termos lineares, b_{11} e b_{22} são coeficientes dos termos quadráticos e b_{12} corresponde ao coeficiente de interação entre x_1 e x_2 .

Assim, o uso dessa metodologia tem como objetivo não apenas atingir a(s) resposta(s) desejada(s), mas também auxiliar na predição de informações do sistema em estudo. Tal aspecto é muito importante em estudos que visem o escalonamento da operação, bem como modificações necessárias para se atingir um determinado objetivo específico.

Tendo em vista o que foi discutido neste capítulo, as propriedades do hidrochar podem ser ajustadas modificando as condições operacionais. Dentre os principais parâmetros que modulam as características do material, destacam-se a temperatura, que determina o mecanismo dominante de reação, e o tempo de residência, o qual desempenha um papel importante na extensão das reações, bem como na distribuição dos produtos e a sua qualidade. Outros parâmetros como pH, proporção biomassa/água e presença de ativador durante a carbonização também afetam as propriedades do hidrochar (JAIN; BALASUBRAMANIAN; SRINIVASAN, 2016; MASOUMI *et al.*, 2021).

Diante do exposto este trabalho teve por objetivo otimizar o processo de obtenção de hidrochar ativado a partir do bagaço de malte via carbonização hidrotérmica *one-pot* por planejamento de Doehlert para uso na remoção de poluentes em sistemas aquosos.

CAPÍTULO 2

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE HIDROCHAR VIA HTC *ONE-POT* PARA USO EM ADSORÇÃO DE CORANTE

2.1. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.1. Padrões e reagentes

Neste trabalho foram utilizados: hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2, NaOH, 99%, VETEC), ácido clorídrico (CAS 7647-01-0, HCl, 37% P.A., VETEC), ácido nítrico (CAS 7697-37-2, HNO₃, 65%, NEON), nitrato de sódio (CAS 7631-99-4, NaNO₃, 99%, ÊXODO CIENTÍFICA), ácido (orto) fosfórico (CAS 7664-38-2, H₃PO₄, 85% P.A., ALPHATEC) e corante azul de metileno (CAS 61-73-4, AM, VETEC).

2.1.2. Preparo de soluções

Foi preparada uma solução estoque de AM 250 mg L⁻¹ (1 L), que foi armazenada sob refrigeração a 4°C. As soluções de trabalho foram preparadas a partir da solução estoque. Todas as soluções foram preparadas usando água tipo 1 (Milli-Q® Reference, Millipak® Express 40, 0,22 µm).

Uma solução estoque (0,100 mol L⁻¹) foi preparada a partir do H₃PO₄ 85% e avolumando com água tipo 1 em um balão volumétrico de 1,00 L. Essa solução foi armazenada à temperatura ambiente.

2.1.3. Obtenção e preparo da biomassa

Para o preparo de hidrochars ativados via carbonização hidrotérmica *one-pot*, foi utilizado bagaço de malte de cevada pilsen (Agrária), obtido no Laboratório de Bebidas Fermentadas e Destiladas do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. O BSG foi seco em estufa a 105 °C por 24 h e, posteriormente, triturado e armazenado à temperatura ambiente ao abrigo de luz.

2.1.4. Carbonização hidrotérmica da biomassa

A carbonização hidrotérmica foi conduzida em autoclave de aço inoxidável revestida internamente por Teflon, com capacidade de 100 mL (Figura 2.1). A proporção biomassa (6,25 g)/solução de H₃PO₄ 5 mmol foi fixada de acordo com a literatura (EL KORHANI *et al.*, 2013; JACKOWSKI *et al.*, 2020). O sistema foi mantido por 30 min em repouso. Após esse tempo, a

autoclave foi selada e levada à estufa sob diferentes temperaturas e períodos de tempo, conforme planejamento descrito no item 2.5, com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O procedimento foi realizado em duplicata.



Figura 2.1. Reatores autoclave utilizados no presente trabalho. Fonte: o autor.

Finalizado o processo, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e os produtos da síntese (isto é, o hidrochar e a suspensão aquosa) foram separados via centrifugação (FANEM, Excelsa Baby II, 206-R) a 4000 rpm por 30 min. O sólido foi lavado abundantemente com água deionizada e centrifugado até o pH do sobrenadante atingir a neutralidade. Posteriormente, o material foi seco em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h e armazenado em dessecador sob temperatura ambiente.

2.1.5. Planejamento experimental

O planejamento experimental empregado neste trabalho utilizou a Matriz de Doehlert para 2 variáveis, com 3 repetições no ponto central. Foi avaliada a influência dos parâmetros temperatura e tempo de residência, como mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Intervalo experimental e níveis das variáveis independentes estudadas. Fonte: o autor.

Variáveis	Abreviatura	Código	Níveis da variável 1				
			-1	-0.5	0	0.5	1
Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	A	Valor	100	125	150	175	200
			Níveis da variável 2				
Tempo / h	B	Código		-0.866	0	0.866	
		Valor		4	14	24	

Os parâmetros avaliados decodificados são mostrados na Tabela 2.2, totalizando 9 experimentos. As variáveis resposta adotadas foram o rendimento em massa do hidrochar, de acordo com a Equação 2.1 e a avaliação da eficiência de remoção do AM, como será discutido no item 2.1.6.

$$Y (\%) = \frac{m}{m_{BSG}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Em que m corresponde à massa de hidrochar (seco) ao final do processo (após as lavagens) e m_{BSG} corresponde à massa de bagaço de malte inicialmente alimentada ao processo.

Tabela 2.2. Planejamento experimental baseado na Matrix de Doehlert. Fonte: o autor.

Corrida	Codificado		Decodificado	
	A	B	A Temperatura / °C	B Tempo / h
1	1	0	200	14
2	0.5	0.866	175	24
3	-1	0	100	14
4	-0.5	-0.866	125	4
5	0.5	-0.866	175	4
6	-0.5	0.866	125	24
7	0	0	150	14
8	0	0	150	14
9	0	0	150	14

O software *Design Expert* 13 foi usado para tratamento dos dados obtidos. A condição ótima foi obtida por meio da função desejabilidade do software, utilizando as respostas avaliadas neste trabalho, isto é, rendimento mássico do hidrochar e percentual de remoção do corante azul de metileno.

2.1.6. Ensaio de remoção do azul de metileno pelo hidrochar

O ensaio de adsorção foi realizado utilizando um volume de 50,00 mL da solução do corante em concentração de 50 mg L⁻¹. Ao sistema, 50 mg de hidrochar foram adicionados e o sistema foi mantido sob agitação (200 rpm) e temperatura constante (25°C). Após o tempo estipulado, uma alíquota foi retirada do sistema, filtrada em membrana de acetato celulose (de 0,45 µm de tamanho de poro) e a remoção do corante foi avaliada por meio da Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis (espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution Array), monitorando-se o comprimento de onda de 665 nm. Utilizou-se uma cubeta

de quartzo de 1 cm de caminho óptico. O experimento foi realizado em triplicata no ponto central, totalizando 9 experimentos.

Para quantificação da concentração do azul de metileno, foi construída uma curva analítica na faixa de 1,0 a 6,0 mg L⁻¹, em que se aplicou um modelo de regressão linear aos dados e a qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R²).

O percentual de remoção, após 2 h (tempo suficiente para atingir o equilíbrio) de adsorção do corante azul de metileno (AM), sem ajuste de pH, de acordo com a Equação 2.2.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_F}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Em que C_0 e C_F correspondem à concentração (mg L⁻¹) inicial e final de azul de metileno, respectivamente.

2.1.7. Caracterização dos hidrochars produzidos

A fim de avaliar propriedades físico-químicas dos materiais obtidos, bem como verificar os grupos funcionais superficiais presentes, diferentes técnicas de caracterização foram empregadas, como descrito nos próximos itens.

2.1.7.1. Análise elementar (CHNS)

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre dos materiais foi realizada no Departamento de Química da UFV em um analisador elementar LECO, modelo TruSpec Micro. O tubo de combustão foi mantido a 1150 °C e o tubo de redução a 850 °C. Para esta análise, foi utilizado como padrão a sulfanilamida.

2.1.7.2. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi avaliado segundo metodologia ASTM D3174. 1 g de amostra foi incinerada a 750 °C por 6 h (taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹). O teor de cinzas foi calculado segundo a Equação 2.3 (ASTM INTERNACIONAL, 2007).

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{mf - mc}{mi} \times 100\% \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Em que mf (g) é a massa pesada ao final do processo de incineração, mc (g) é a massa do recipiente e mi (g) é a massa inicial da amostra (1 g).

2.1.7.3. Determinação dos sítios ácidos de Brønsted

A determinação dos sítios ácidos de Brønsted foi realizada através de titulação ácido-base com solução de HCl (0,1 mol L⁻¹). 100 mg do hidrochar foram adicionados à 10,00 mL de uma solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹), cujo sistema foi mantido sob agitação constante a 200 rpm por 3 h. O ensaio foi realizado em duplicata.

Após esse período, o material foi centrifugado (4000 rpm, por 10 min) para separação do hidrochar e alíquotas de 5,00 mL foram retiradas para titulação com a solução HCl (0,100 mol L⁻¹). Foram adicionadas ao sistema 3 gotas do indicador fenolftaleína (1%). Uma amostra controle de NaOH (sem adição de hidrochar) foi titulada para comparação. A quantificação dos grupos ácidos (mmol g⁻¹) foi calculada de acordo com a Equação 2.4.

$$C(H^+) = \frac{(V_C - V_T) * C_T}{m_H} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Em que V_C e V_T correspondem, respectivamente, ao volume (L) de titulante gasto para neutralizar a solução controle e ao volume (L) de titulante empregado para neutralizar a amostra. C_T corresponde à concentração (mol L⁻¹) do titulante e m_H corresponde à massa de hidrochar empregada (g).

2.1.7.4. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero foi determinado segundo a metodologia do ponto de efeito salino nulo (MUSTAFA *et al.*, 2002; SAHA; SABA; TOUFIQ REZA, 2019), que consiste em adicionar 40,00 mL de solução de NaNO₃ (0,1 mol L⁻¹) a cada frasco Erlenmeyer e ajustar o pH de cada frasco no intervalo de 2-11, usando soluções de HNO₃ e NaOH, ambas a 0,100 mol L⁻¹. O pH do ponto inicial foi registrado utilizando pHmetro de bancada Lab 1000, modelo mPA 210.

Posteriormente, em cada erlenmeyer foi adicionado 0,2000 g do hidrochar e o sistema foi mantido sob agitação (200 rpm) em mesa agitadora orbital por 24 h. Ao final do processo, o sistema foi centrifugado para separação do hidrochar e verificou-se o pH do sobrenadante. A identificação do pH_{PCZ} foi realizada plotando um gráfico de ΔpH (pH final – pH inicial) *versus* pH inicial, sendo determinado no ponto onde ΔpH é igual a 0.

2.1.7.5. Poder Calorífico Superior (PCS)

O Poder Calorífico Superior (PCS) das amostras de biomassa e de hidrochars foi determinado segundo a metodologia descrita pela norma ASTM E711 – 87 (ASTM, 2004), utilizando uma bomba calorimétrica (IKA, C 200, Alemanha). Para a análise, aproximadamente 2 g de amostras secas (105 °C/24 h) e classificadas em peneiras de 40/60 mesh foram utilizados. A análise foi realizada no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM) do Departamento de Engenharia Florestal da UFV.

2.1.7.6. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliação dos grupos funcionais presentes na biomassa e nos materiais obtidos, bem como as alterações mediante as condições de tratamento hidrotérmico empregadas, foi realizada a Espectroscopia na Região do Infravermelho. A análise foi feita no Departamento de Química da UFV, em equipamento Varian 660-IR com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR, com cristal de diamante. A transmitância foi avaliada no intervalo de número de onda 200 a 4000 cm^{-1} .

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1. Caracterização físico-química dos hidrochars

Com os diferentes tratamentos realizados, foi possível notar diferenças na aparência dos materiais, como mostrado nas imagens apresentadas na Figura 2.2.



Figura 2.2. Bagaço de malte e os produtos obtidos pela carbonização hidrotérmica em diferentes condições de tratamento. Fonte: o autor.

Embora temperaturas iguais ou acima de 150 °C tenham sido mais amplamente utilizadas na literatura para a carbonização (PARSHETTI; HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013; SUÁREZ *et al.*, 2022), o presente trabalho também se propôs a ampliar a faixa de investigação, de modo a contemplar tratamentos em temperaturas mais moderadas. Pode-se observar que, tratamentos que empregaram temperaturas inferiores a 125 °C, apresentaram pouca variação em relação à biomassa, demonstrando um aspecto ainda bastante fibroso. Por outro lado, observa-se uma mudança significativa da coloração para marrom com o aumento da temperatura e do tempo de residência (150 – 200 °C). Para os hidrochars obtidos em maiores temperaturas, pode-se notar um aspecto mais fino e homogêneo do material, além de maior intensificação da cor escura, evidenciando o avanço do grau de carbonização.

Pode-se ver na Tabela 2.3 os resultados obtidos de rendimento mássico das sínteses para os diferentes tratamentos, a composição elementar dos materiais, o poder calorífico superior e a concentração de H⁺, que quantifica os sítios ácidos presentes na superfície do material.

Como pode ser observado na Tabela 2.3, o tratamento hidrotérmico empregado foi eficiente em promover o aumento do teor de carbono e a redução do teor de oxigênio, chegando a aproximadamente 67% e 22% para o H7, obtido a 200 °C em tempo de residência de 14 h. Essa redução do percentual de oxigênio nos hidrochars, mais evidente com o aumento da temperatura, pode-se atribuída às reações de condensação, desidratação, descarboxilação e aromatização, que causam perda de grupos funcionais oxigenados (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

Tabela 2.3. Caracterização físico-química dos hidrochars obtidos a partir de biomassa de malte por processo de carbonização e ativação *one-pot* por via hidrotérmica. Fonte: o autor.

Material	Rendimento (%)	Cinzas (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O ^a (%)	H/C	O/C	c(H ⁺) (mmol g ⁻¹)	PCS (MJ kg ⁻¹)	pH _{PCZ}
BSG	---	2,74	44,01	6,11	2,68	2,57	41,89	1,65	0,71	---	21,06 ± 0,38	---
H1	36,40 ± 1,57	2,72	50,81	6,45	3,55	2,73	33,75	1,51	0,50	0,90 ± 0,14	21,46 ± 0,25	3,22
H2	33,97 ± 1,56	2,62	50,30	6,36	2,53	2,51	35,69	1,51	0,53	0,85 ± 0,07	21,68 ± 0,19	4,33
H3	32,60 ± 0,89	1,73	52,89	6,15	2,01	2,67	34,55	1,39	0,49	1,05 ± 0,21	23,14 ± 0,27	4,65
H4	42,31 ± 1,48	1,39	57,17	5,61	2,44	2,75	30,64	1,17	0,40	1,15 ± 0,07	28,00 ± 0,36	3,93
H5	40,97 ± 0,02	1,34	61,47	6,25	2,77	2,74	25,43	1,21	0,31	1,90 ± 0,14	26,52 ± 0,08	4,45
H6	51,20 ± 0,10	0,99	62,89	5,48	2,19	2,55	25,90	1,04	0,31	2,00 ± 0,14	25,98 ± 0,22	3,67
H7	47,59 ± 0,58	0,84	66,67	5,49	2,65	2,77	21,59	0,98	0,24	1,75 ± 0,07	25,28 ± 0,05	3,86

Legenda: H1 (100 °C / 14 h); H2 (125 °C / 4 h), H3 (125 °C / 24 h), H4 (150 °C / 14 h), H5 (175 °C / 4 h), H6 (175 °C / 24 h), H7 (200 °C / 14h).

^a Calculado pela diferença: % O = 100 % - (% C + % N + % H + % S) - % Cinza

Na Figura 2.3 é apresentado um gráfico de correlação entre o teor de carbono (%) e de oxigênio (%) em função do tratamento aplicado. Pode-se observar que os dados se ajustam a um modelo linear, apresentando uma elevada correlação negativa entre o teor de carbono e de oxigênio, indicando um processo redutivo de mesma estequiometria. Durante esse processo, o aumento na temperatura promove a formação de espécies mais reduzidas, como carvão e grafeno com consumo de espécies carboniladas e carboxiladas ($\text{Nox} +2$ e $+3$) presentes no meio reacional.

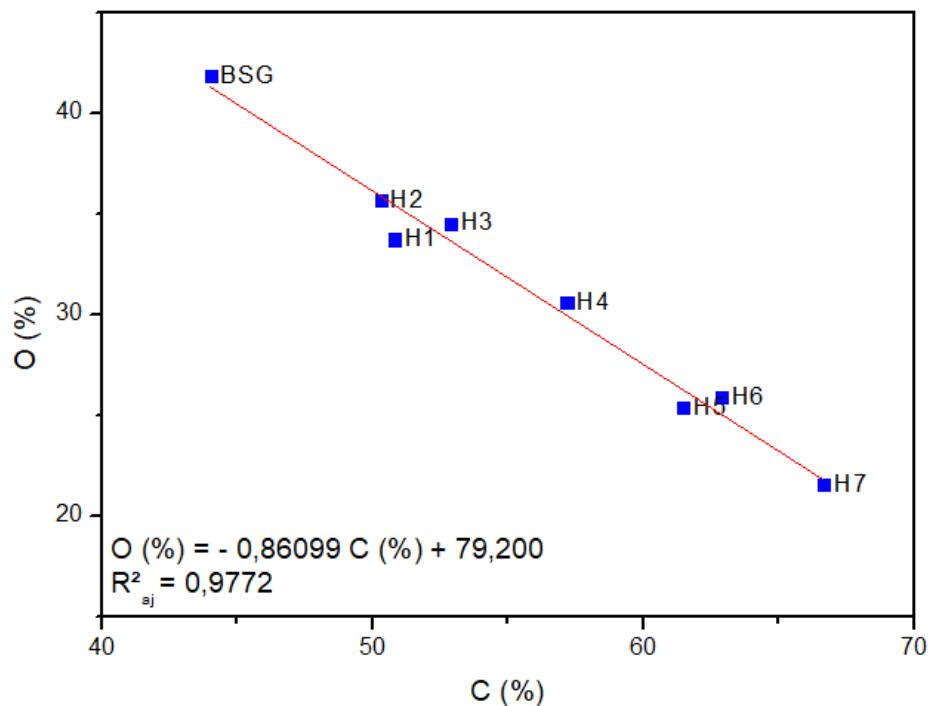


Figura 2.3. Correlação entre o teor percentual de carbono e de oxigênio. Legenda: H1 (100 °C / 14 h); H2 (125 °C / 4 h), H3 (125 °C / 24 h), H4 (150 °C / 14 h), H5 (175 °C / 4 h), H6 (175 °C / 24 h), H7 (200 °C / 14h). Fonte: o autor.

Foi obtido também um gráfico correlacionando a temperatura do tratamento com o teor de oxigênio apresentado pelo hidrochar (Figura 2.4). A redução do material, com consequente diminuição do teor de oxigênio, apresenta elevada correlação negativa com a temperatura, entretanto, com o tempo de residência não foi possível verificar uma correlação significativa.

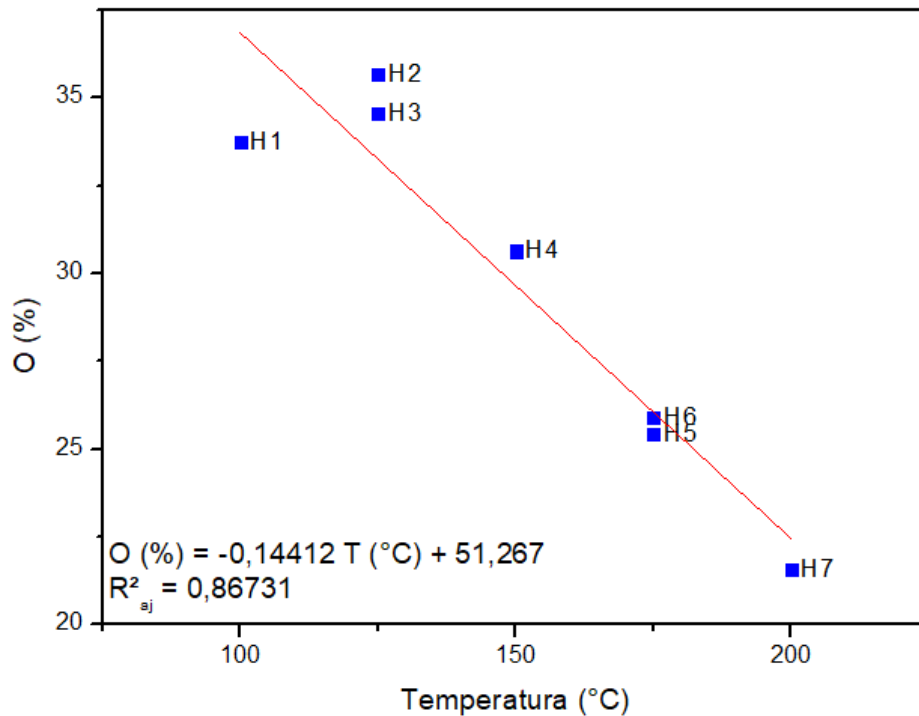


Figura 2.4. Correlação entre o teor percentual de oxigênio e a temperatura. Legenda: H1 (100 °C / 14 h); H2 (125 °C / 4 h), H3 (125 °C / 24 h), H4 (150 °C / 14 h), H5 (175 °C / 4 h), H6 (175 °C / 24 h), H7 (200 °C / 14h). Fonte: o autor.

A relação entre as razões atômicas H/C e O/C auxiliam no entendimento dos processos ocorridos na biomassa durante a HTC. Além disso, indicam o grau de coalificação da biomassa com o tratamento, sendo representado usualmente por meio do diagrama de Van-Krevelen (Figura 2.5). Pode-se ver no diagrama que as vias de descarboxilação (-CO₂) e desidratação (-H₂O) foram mais significativas em relação à desmetanização (-CH₄) no processo de carbonização, sendo a temperatura e o tempo de tratamento importantes para a diminuição das razões atômicas. A diminuição da razão H/C também está relacionada ao avanço do grau de aromatização do hidrochar (SIMSIR; ELTUGRAL; KARAGOZ, 2017). Além disso, os materiais H4 - H7 apresentam uma relação H/C x O/C próxima do lignito (H/C: 0,8 - 1,3 e O/C: 0,22 - 0,40) (TIMKO *et al.*, 2016).

Em contrapartida, o teor de nitrogênio e enxofre apresentou uma variação percentual pouco significativa ao longo de toda a faixa estudada para o tratamento. Em relação ao nitrogênio, é possível observar uma tendência de diminuição de seu teor percentual de acordo com o tempo de reação, atingindo um valor mínimo de 2,01% para H3 (125 °C e 24 h). Segundo Arauzo *et al.* (2019), esse ligeiro decréscimo pode ser explicado por reações de desaminação, em que grupos aminos são transferidos da fase sólida para a fase líquida na forma de amônia.

Suárez *et al.* (2022) produziram hidrochars a partir de capim-dos-pampas em condições reacionais de 100 – 230 °C e 30 min / 2 h. A biomassa precursora apresentou um baixo teor de nitrogênio (0,9%). Na faixa estudada, o teor apresentou-se praticamente constante, atingindo um máximo de 1,4% para 230 °C e 2 h.

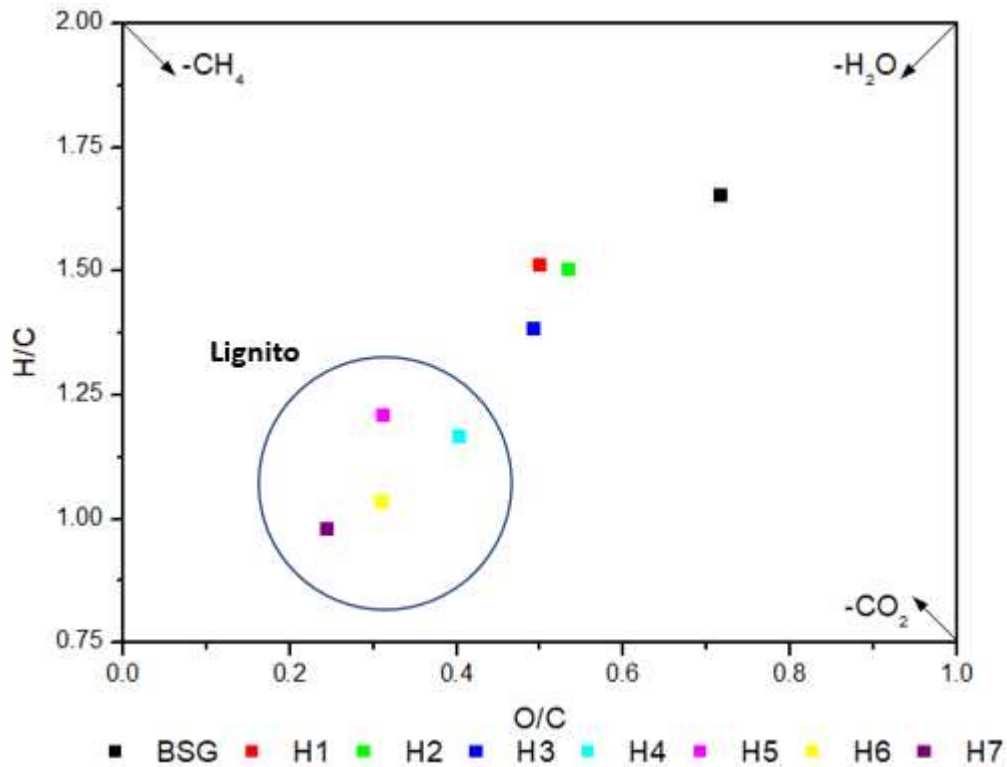


Figura 2.5. Diagrama de Van-Krevelen para o bagaço de malte (BSG) e os hidrochars. Legenda: H1 (100 °C / 14 h); H2 (125 °C / 4 h), H3 (125 °C / 24 h), H4 (150 °C / 14 h), H5 (175 °C / 4 h), H6 (175 °C / 24 h), H7 (200 °C / 14h).

Cabe ressaltar ainda que Arauzo *et al.* (2019) reportaram o teor de nitrogênio de hidrochars produzidos a partir do BSG para temperaturas de 190 e 220 °C e tempo de residência entre 30 min e 4 h. Foi observado em seus resultados um teor de N (%) para o BSG de 4,33%. Com o avanço da HTC, a tendência observada para tratamentos com temperatura mais branda e crescente aumento do tempo de residência mostra o ligeiro decaimento do teor de nitrogênio, atingindo o valor mínimo de 3,96. O subsequente aumento de temperatura associado ao aumento do tempo reacional provocou comportamento inverso, atingindo um valor máximo de N (%) de 5,48% para o tratamento a 220 °C e 4 h. Segundo Kruse *et al.* (2016) e Wang *et al.* (2018), o nitrogênio presente na biomassa pode ser incorporado à estrutura do material na forma de piridina e amônio quaternário, por meio de reações de Maillard. Assim, compostos

nitrogenados seriam mais persistentes no hidrochar em comparação aos compostos oxigenados (OLSZEWSKI *et al.*, 2019).

Para o enxofre, não foi possível obter uma correlação significativa com as variáveis estudadas, sendo o teor de enxofre praticamente constante ao longo de toda a faixa de tratamento aplicado. Wang *et al.* (2020) produziram hidrochar a partir de lodo de estação de tratamento de efluente com teor de enxofre inicial de 2,68%. Para os tratamentos empregados (180 – 300 °C, 30 min) há uma tendência de aumento do teor de enxofre com a temperatura, atingindo um máximo de 3,54% para 300 °C. Segundo os autores, o processo de carbonização favoreceu a conversão de espécies contendo enxofre em formas mais estáveis, como tiofeno via reações de policondensação, e sulfato, que se precipitava na presença de íons metálicos provenientes da biomassa, como CaSO₄. Partindo de um BSG com teor de S (%) de 0,45, Poerschmann *et al.* (2014) obtiveram hidrochars (200 – 240 °C e 14 h) com teor aproximadamente constante de 0,35%. Suárez *et al.* (2022) partiram de uma biomassa com teor de S (%) de 0,2%, mantendo-o com os tratamentos empregados (100 – 230 °C e 30 min / 2 h) entre 0,1 e 0,2%.

Em relação às cinzas, o bagaço de malte apresentou um baixo teor (~2,7%), similar ao obtido em outros trabalhos reportados na literatura (DE ARAÚJO *et al.*, 2020; ORTIZ *et al.*, 2019; POERSCHMANN *et al.*, 2014). Com o tratamento hidrotérmico, observou-se uma diminuição no teor de cinzas dos materiais obtidos em relação ao precursor, chegando a ~0,84% para o H7 (T=200 °C, 14 h). Possivelmente, o conteúdo dessas cinzas deve ter sido dissolvido na fase líquida durante a HTC. Materiais com baixos teores de cinza podem ser empregados como combustíveis sólidos e materiais adsorventes (SILVA *et al.*, 2020).

Os hidrochars produzidos apresentaram uma tendência de aumento no total de sítios ácidos de Brønsted, expresso em concentração de H⁺ (mmol g⁻¹), atingindo um máximo em H5 (175 °C, 4 h; 1,90 ± 0,14 mmol g⁻¹) e permanecendo estatisticamente igual para os tratamentos posteriores (H6 e H7). O resultado sugere que a liberação para a superfície de grupos funcionais oriundos da degradação da biomassa. A presença de tais grupos na superfície do hidrochar desempenha um importante papel em aplicações como adsorção e catálise, tendo em vista que esses grupos atuarão como principais sítios de troca-iônica (SAHA; SABA; TOUFIQ REZA, 2019). Pauletto *et al.* (2021) produziram um hidrochar a partir de semente de abacate (200 °C, 12 h), que apresentaram uma concentração total de sítios ácidos de 3,81 mmol g⁻¹. Tran, You e Chao (2017) obtiveram hidrochars (190 °C, 24 h) produzidos a partir de Cássia-Imperial, casca

de coco e casca de laranja com concentração total de grupos ácidos de 2,12, 1,96 e 1,69, respectivamente mmol g^{-1} . Saha, Saba e Toufiq Reza (2019) realizaram a carbonização hidrotérmica de madeira (180, 220 e 260 °C, 30 min), obtendo, respectivamente, $C(H^+)$ de 0,608, 0,648 e 0,680 mmol g^{-1} .

Pode-se também observar na Tabela 2.3 que o tratamento hidrotérmico empregado foi eficaz em proporcionar um aumento no poder calorífico dos hidrochars em relação à biomassa, obtendo-se 28,00 MJ kg^{-1} para H4 (150 °C, 14 h). Os resultados obtidos encontram-se de acordo com os reportados na literatura. Arauzo *et al.* (2019) realizaram a HTC de BSG (190 – 220 °C, 0,5 – 4 h), que apresentaram valores de HHV entre 26,23 e 30,04 MJ kg^{-1} . De Araújo *et al.* (2020) obtiveram para o hidrochar sintetizado a partir do BSG a 220 °C e 16 h um HHV de 30,95 MJ kg^{-1} . Ao realizarem a ativação com KOH, o HHV apresentou uma redução para 21,52 MJ kg^{-1} . Jackowski *et al.* (2020) obtiveram hidrochars a partir do BSG (180 e 200 °C, 10 min e 60 min) entre 18 – 24 MJ kg^{-1} .

De acordo a norma ASTM E711 – 87, o poder calorífico superior (HHV) pode ser definido como o calor produzido pela combustão de uma quantidade conhecida de combustível sólido, a volume constante, em um calorímetro sob condições especificadas, de modo que toda a água nos produtos permanece no estado líquido (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2004). Dessa forma, quanto maior o valor PCS, mais indicado é o material para utilização como combustível sólido.

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi avaliado para todos os hidrochars e permaneceu em uma faixa de valores compreendida entre 3,22 – 4,65, como pode ser observado nos gráficos do anexo 1. O pH_{PCZ} é definido como o valor de pH no qual a carga de superfície líquida (interna e externa) é nula (MUSTAFA *et al.*, 2002). O resultado está de acordo com demais trabalhos na literatura para hidrochars que, devido à maior presença de grupos ácidos em sua superfície, apresentam valores de pH_{PCZ} baixos (SALAZAR-RABAGO *et al.*, 2017; SU *et al.*, 2020; TRAN; YOU; CHAO, 2017).

A determinação do pH_{PCZ} é importante para compreender o comportamento elétrico do material, que pode influenciar na adsorção de um determinado poluente por meio de interações eletrostáticas. Quando o pH do meio é maior que o pH_{PCZ} , os grupos funcionais de superfície do adsorvente estarão desprotonados e, portanto, a superfície estará carregada negativamente, com a predominância de grupos carboxílicos. Nessa condição, a adsorção de grupos catiônicos,

como o azul de metileno, será favorecida. De modo contrário, ao trabalhar em valores de pH menores que o pH_{PCZ} , a superfície do material estará protonada e, portanto, é esperada uma redução na capacidade adsortiva para o azul de metileno.

2.3.1.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 2.6 são mostrados os espectros de infravermelho para o bagaço de malte e hidrochars produzidos.

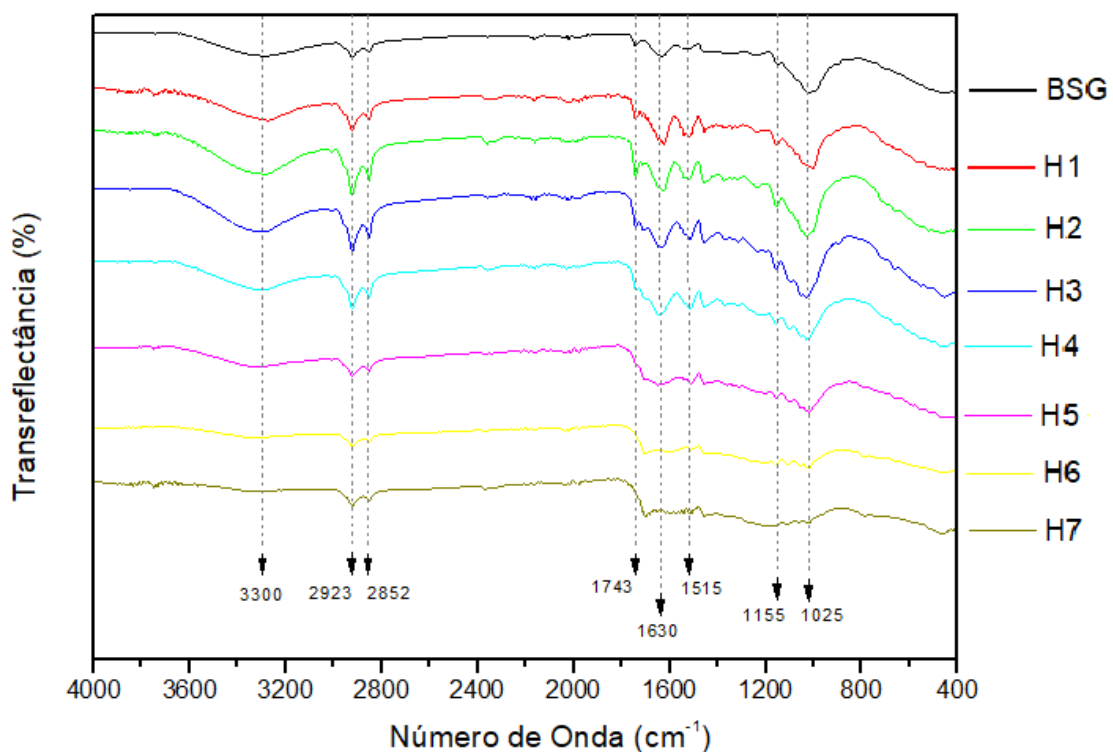


Figura 2.6. FTIR para as amostras de BSG e de hidrochar: H1 (100 °C / 14 h); H2 (125 °C / 4 h), H3 (125 °C / 24 h), H4 (150 °C / 14 h), H5 (175 °C / 4 h), H6 (175 °C / 24 h), H7 (200 °C / 14h).

Pode-se perceber que a maior parte dos grupos funcionais presentes na matéria-prima foram preservados, havendo, entretanto, uma modificação na intensidade dos sinais obtidos e deslocamentos de banda, indicando assim as mudanças estruturais que ocorreram durante o tratamento hidrotérmico.

Inicialmente, é possível verificar a presença de uma banda entre 3500 e 3200 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações de grupamentos hidroxila da celulose e da

lignina componentes da biomassa, bem como à presença de água superficial. Na região entre 2930 e 2850 cm^{-1} , pode-se observar a presença de dois picos característicos da vibração de ligação alifática -CH, presente majoritariamente na lignina e correlacionado com a hidrofobicidade do hidrochar (BOREL *et al.*, 2020; KINNEY *et al.*, 2012; PARSHETTI; HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013). É possível observar a diminuição mais significativa da intensidade do sinal relativo a esses grupos com o aumento da temperatura de síntese como o H7 (200°C, 14h), por exemplo, sugerindo a maior quebra da estrutura do biopolímero, diminuindo, portanto, o caráter hidrofóbico do material, e maior desidratação.

No mesmo sentido, a diminuição dos picos a 1025 cm^{-1} e 1155 cm^{-1} com o aumento da temperatura, atribuído ao estiramento da ligação C-O, tipicamente associado à celulose e hemicelulose, evidencia um maior grau de degradação desses constituintes da biomassa e perda desses grupos funcionais superficiais no hidrochar (LABBÉ; HARPER; RIALS, 2006; PARSHETTI; HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013).

Observa-se ainda um pico a 1743 à ligação C=O, presentes em compostos como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos da celulose e da lignina (KEILUWEIT *et al.*, 2010; PARSHETTI; HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013). Esse pico, com o aumento da temperatura e o tempo do tratamento térmico apresenta uma ligeira diminuição, podendo ser correspondente ao avanço das reações de desidratação, condensação e polimerização, e para tratamentos com temperaturas superiores, o pico apresenta um deslocamento a 1700 cm^{-1} . Tais resultados envolvendo grupos oxigenados corroboram o que foi observado para a diminuição da relação O/C com o aumento da temperatura.

A banda a 1630 cm^{-1} é atribuída a C=C correspondente a anéis aromáticos presentes na lignina, sendo preservada durante os tratamentos, e o pico observado em 1515 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da ligação de amidas II (PARSHETTI; HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013; SHRINER *et al.*, 2004). Entretanto, essas bandas são mais proeminentes em tratamentos que empregaram temperaturas mais brandas de síntese.

Devido, principalmente, ao aumento da temperatura, há uma diminuição da intensidade ou desaparecimento dos picos característicos dos grupos funcionais identificados, o que sugere que, com o avanço das reações de degradação da biomassa, há perda de grupos funcionais superficiais, podendo levar a uma diminuição da capacidade de adsorção desses materiais. Os resultados encontram-se de acordo com os reportados por Su *et al.*, (2020), para uma faixa de temperatura avaliada entre 100 – 175 °C, sob tempo de residência de 1 – 24 h.

2.3.2. Avaliação da capacidade adsortiva dos diferentes hidrochars empregando azul de metileno

Inicialmente, para avaliar a eficiência de remoção do corante AM, preparou-se uma curva analítica. Os espectros obtidos para cada concentração são mostrados na Figura 2.7.

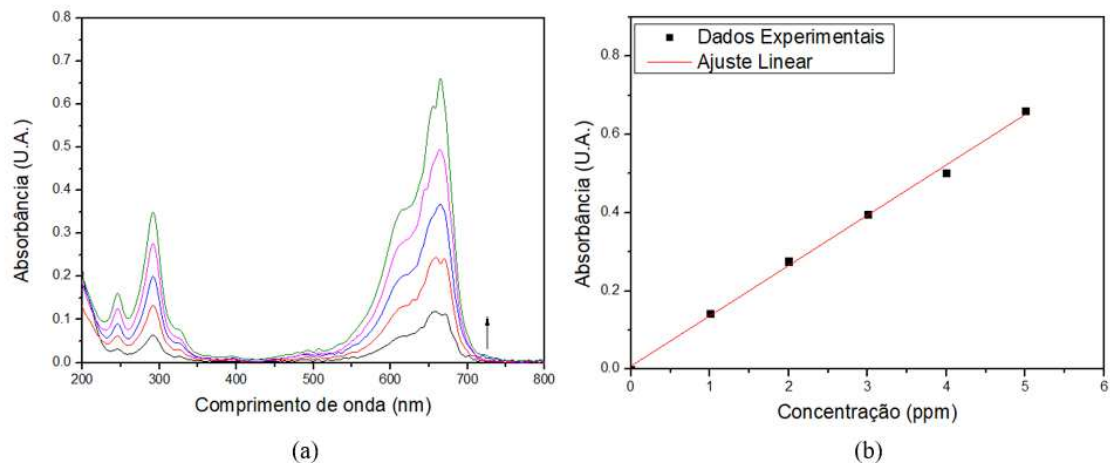


Figura 2.7. (a) espectros de absorção de soluções de azul de metileno (1, 2, 3, 4, 5 e 6 ppm), sem ajuste de pH (5,3). A seta na figura indica o aumento de concentração. (b) curva analítica construída a partir da relação concentração x absorbância das soluções no comprimento de onda de 665 nm ($R^2 = 0,9968$).

Pode-se observar 2 bandas de absorção na região do UV, com máximo de absorção em 246 nm e outra em 292 nm,. Na região do visível, pode-se observar uma banda com máximo em 665 nm e um ombro em 611 nm, características do azul de metileno. O ombro presente em 611 nm é atribuído à presença de agregados (dímeros) da molécula de corante. Em baixas concentrações de corante, majoritariamente a espécie monomérica do AM. Entretanto com o aumento da concentração, a presença de aglomerados tende a aumentar, levando a um aumento relativo do ombro na região de 611 nm (FLORENCE; NAOREM, 2014; GHANADZADEH; ZANJANCHI; TIRBANDPAY, 2002; TAFULO; QUEIRÓS, 2009)

A curva analítica é mostrada na Figura 2.7b, sendo possível observar que o modelo linear foi satisfatoriamente ajustado aos dados experimentais. Dessa forma, para cada amostra do planejamento, foi possível quantificar a concentração final de AM com a com a equação linear ajustada obtida pela curva analítica (Equação 2.5) e, pela Eq. 2.2, foi calculada a eficiência de remoção do corante, cujos dados são mostrados na Figura 2.8.

$$A = (0,1267 \pm 0,0033)C(\text{ppm}) + (0,008 \pm 0,009) \quad (\text{Eq. 2.5})$$

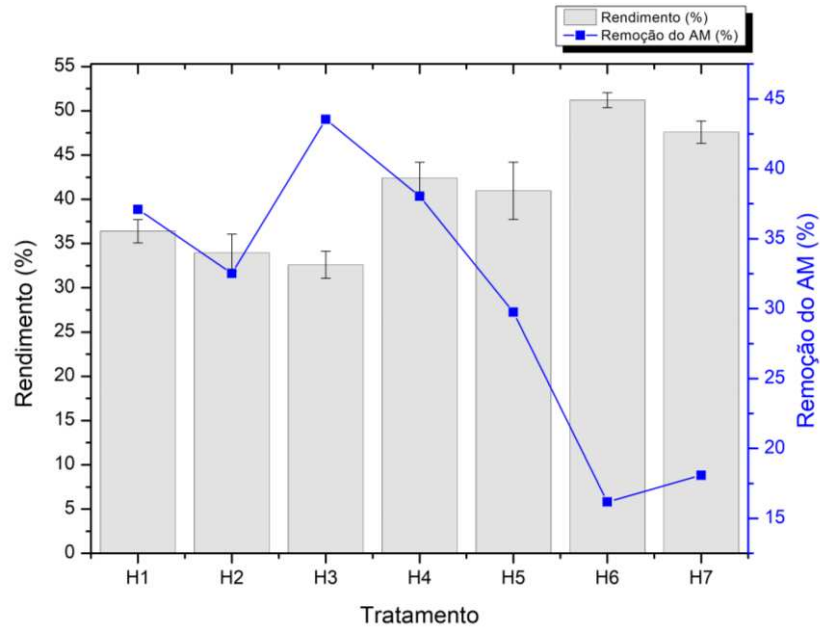


Figura 2.8. Respostas obtidas na produção do hidrochar e nos ensaios de remoção do corante azul de metileno referentes ao planejamento experimental elaborado.

É possível observar pelos dados obtidos uma tendência à diminuição da capacidade de adsorção de acordo com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento, como mostrado na Figura 2.9. Essa tendência, de forma geral, acompanha a diminuição de grupos funcionais oxigenados (Fig. 2.4), conforme o esperado.

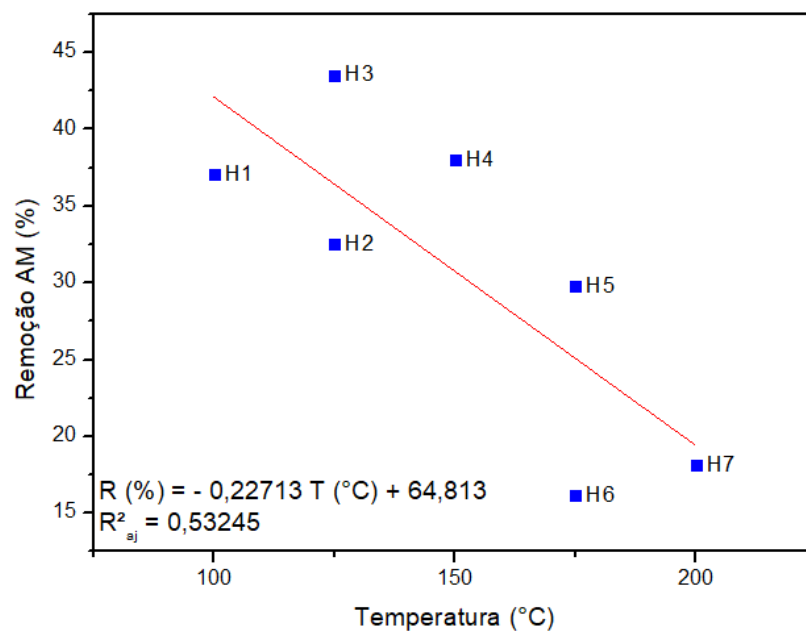


Figura 2.9. Correlação entre a capacidade de remoção do corante pelo hidrochar e a temperatura de síntese do material. Legenda: H1 (100 °C / 14 h); H2 (125 °C / 4 h), H3 (125 °C / 24 h), H4 (150 °C / 14 h), H5 (175 °C / 4 h), H6 (175 °C / 24 h), H7 (200 °C / 14h).

Os dados do planejamento foram então avaliados por análise de variância (ANOVA) e a soma quadrática dos resíduos (SQ) foi empregada nos testes de significância estatística. Para o rendimento em massa - Y (%), o melhor ajuste encontrado para a faixa estudada foi ao modelo linear, considerando a interação dos fatores temperatura e tempo. Os dados obtidos foram sumarizados na Tabela 2.4. É possível avaliar que, para um nível de significância de 95%, apenas a temperatura se mostrou significativa ao processo. Para avaliar a correlação entre a temperatura e Y (%) foi gerado gráfico apresentado na Figura 2.10.

Tabela 2.4. Resultado da Análise de Variância (ANOVA) para o planejamento experimental proposto considerando o rendimento mássico do hidrochar. Fonte: o autor.

Fonte	SQ	Graus de Liberdade	MQ	F	p	
Modelo	211.46	2	105.73	7.32	0.0246	Significativo
A-Temperatura (°C)	191.84	1	191.84	13.29	0.0108	
B-Tempo (h)	19.62	1	19.62	1.36	0.2879	
Residual	86.64	6	14.44			
Falta de Ajuste	82.24	4	20.56	9.35	0.0989	Não significativo
Erro Puro	4.40	2	2.20			
Total	298.11	8				

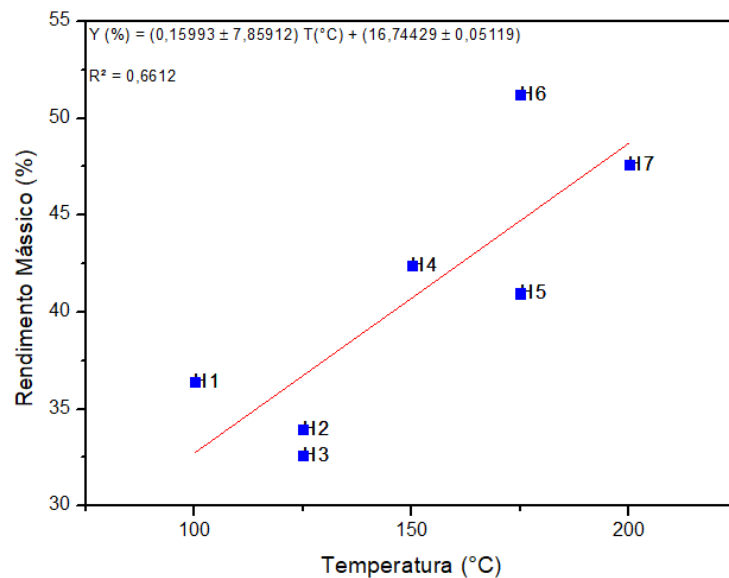


Figura 2.10. Correlação positiva entre a temperatura de síntese o rendimento mássico (Y%).

Para a resposta eficiência de remoção do corante AM – R (%), pode-se observar que o melhor ajuste foi ao modelo quadrático de regressão (Tabela 2.5). Para essa resposta, as variáveis destacadas na tabela apresentaram um efeito significativo ($p < 0,05$) e negativo. O aumento da temperatura, bem como o aumento combinado da temperatura e do tempo de

tratamento hidrotérmico, está associado à diminuição da capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelo hidrochar. Esse resultado pode estar associado à perda de grupos funcionais superficiais oxigenados do hidrochar com o avanço da carbonização em maiores temperaturas.

Tabela 2.5. Resultado da Análise de Variância (ANOVA) para o planejamento experimental proposto considerando a eficiência de remoção do corante pelo hidrochar.

Fonte	SQ	Graus de Liberdade	MQ	F	p	
Modelo	696.06	5	139.21	16.45	0.0217	Significativo
A-Temperatura (°C)	386.92	1	386.92	45.72	0.0066	
B-Tempo (h)	1.64	1	1.64	0.1936	0.6897	
AB	151.29	1	151.29	17.88	0.0242	
A ²	131.04	1	131.04	15.49	0.0292	
B ²	51.90	1	51.90	6.13	0.0895	
Residual	25.39	3	8.46			Não significativo
Falta de Ajuste	20.68	1	20.68	8.80	0.0974	
Erro Puro	4.70	2	2.35			
Total	721.44	8				

A superfície de resposta gerada correspondente ao modelo ajustado (Figura 2.11) representa o comportamento das variáveis estudadas e sua influência na remoção do azul de metileno. É possível perceber que não foi atingida a condição ótima para esta variável resposta, avaliada pelo software considerando apenas a remoção de corante como (100°C, 24 h), sendo a condição de 125°C e 24 h a que obteve o melhor resultado dentre os experimentos realizados. Pode-se ver na Figura 2.12 a distribuição dos resíduos e o gráfico de valores preditos *versus* observados.

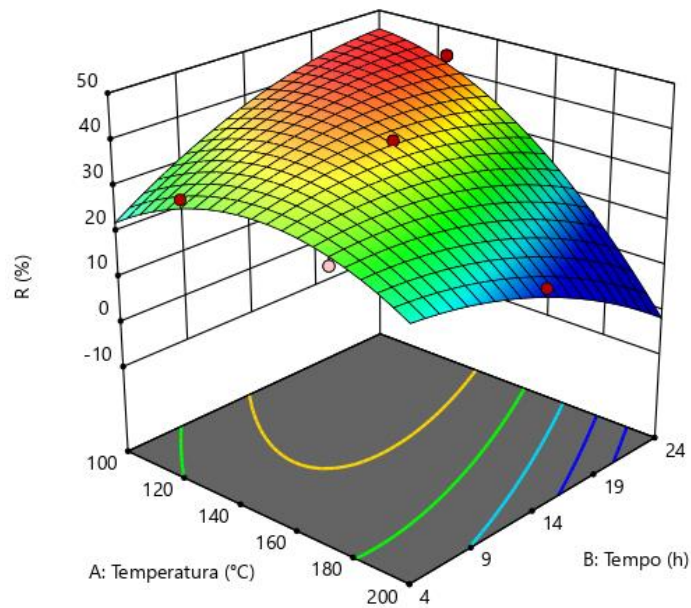


Figura 2.11. Superfície de resposta para a remoção de azul de metileno em relação à temperatura e ao tempo empregado no tratamento hidrotérmico.

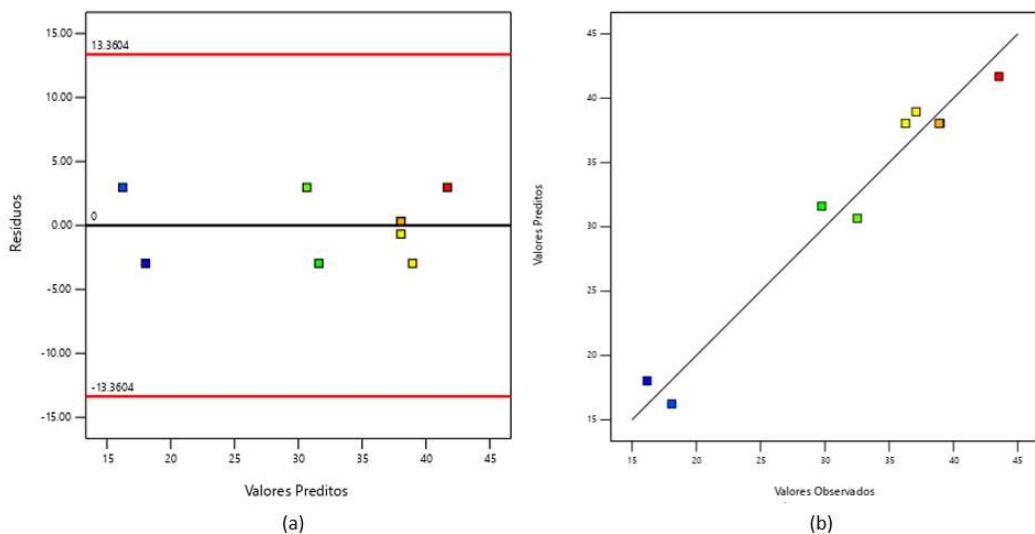


Figura 2.12. (a) Gráfico de resíduos e (b) Gráfico de valores observados *versus* preditos.

Mediante a avaliação estatística dos dados de remoção do corante foi possível obter um modelo matemático, em função das variáveis codificadas, para estimativa da adsorção do azul de metileno em função das variáveis significativas, com um R^2 igual a 0,9648 (Equação 2.6).

$$R(\%) = 38,04 - 11,36A - 12,30AB - 10,45A^2 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Para a otimização do processo, foi utilizada a função desejabilidade do software *Design Expert* 13. Para tal, determinou-se que as variáveis independentes estivessem dentro da faixa estudada e que as variáveis dependentes fossem, ambas, maximizadas. Pode-se ver na Figura

2.13 a superfície de contorno da função desejabilidade. De acordo com os dados obtidos, o ponto ótimo ocorre em uma temperatura de HTC em 153 °C e tempo de 17 h de (desejabilidade = 0,619). Dada a proximidade ao ponto médio do planejamento (isto é, 150 °C, 14 h), este foi escolhido para avançar nos estudos de adsorção, cujos resultados são mostrados no capítulo 3.

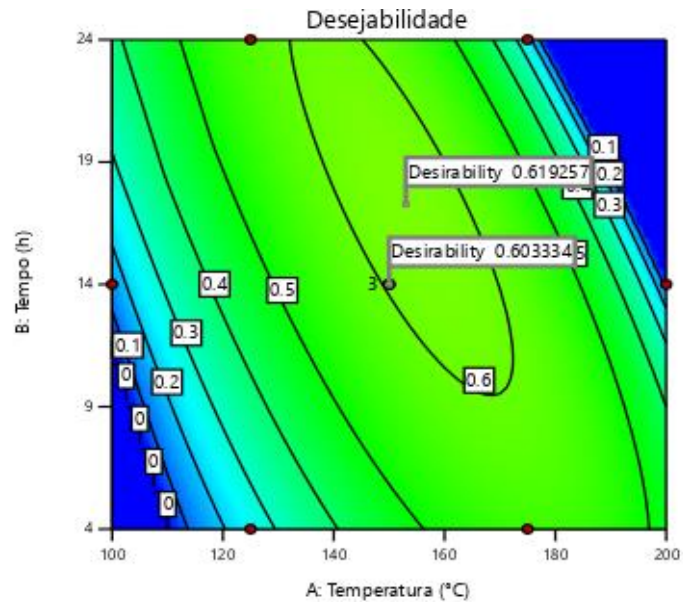


Figura 2.13. Superfície de contorno da função desejabilidade visando a otimização da produção de hidrochar para a adsorção de azul de metileno

2.3. CONCLUSÃO PARCIAL

De acordo com os dados obtidos, pode-se concluir que o planejamento utilizando a Matriz Doehlert foi fundamental para compreender os principais parâmetros envolvidos no processo de carbonização da biomassa capazes de fornecer melhores propriedades ao hidrochar para a aplicação desejada, que foi a adsorção do corante azul de metileno.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO PELO HIDROCHAR ATIVADO

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Padrões e reagentes

Nesta etapa do trabalho foram utilizadas soluções de AM preparadas a partir da solução de estoque descrita no item 2.1 do capítulo 2 e o hidrochar otimizado segundo o planejamento experimental (isto é, o hidrochar produzido a 150 °C e 14 h). Hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2, NaOH, 99%, VETEC) e ácido clorídrico (CAS 7647-01-0 HCl, 37% P.A., VETEC) foram utilizados para preparação de soluções para ajuste de pH. Todas as soluções foram preparadas com água tipo 1 (sistema de água ultrapura Milli-Q® Reference, Millipak® Express 40, 0,22µm).

3.1.2. Caracterização do material

Algumas caracterizações complementares foram realizadas apenas para o hidrochar otimizado e serão reportadas, portanto, nesse capítulo.

3.1.2.1. Difractometria de Raios-X (DRX)

A fim de identificar a estrutura cristalina da biomassa e do hidrochar, foi utilizado um sistema de difração da Bruker, modelo D8-Discover, com radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541$ nm), com variação angular 2θ de 10 a 50°. A análise foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

3.1.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica de todos os materiais (biomassa e hidrochars) foi avaliada pelo método termogravimétrico. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia de Alimentos da UFV em equipamento TGA modelo DTG-60H (SHIMADZU). Uma amostra de cada material previamente seca em estufa (105 °C/24 h) foi submetida a aquecimento de 20 °C a 900 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹) em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 50 mL min⁻¹.

3.1.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas do material foram analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-

6010LA, com voltagem de aceleração de 20 kV. A análise foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

3.1.2.4. Análise de adsorção/dessorção de nitrogênio

As características texturais dos materiais foram avaliadas utilizando o equipamento Autosorb iQ da Quantachrome Instruments (77 K). A área superficial foi obtida utilizando o método de Brunauer – Emmet - Teller (BET). A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3.1.3. Cinética de adsorção do corante azul de metileno

O estudo cinético foi conduzido adicionando 50 mg de hidrochar a um frasco âmbar contendo 50,00 mL de solução de AM (50 mg L^{-1}) a temperatura controlada em $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O experimento foi conduzido em triplicata. Os frascos foram agitados a 180 rpm durante 32 h. Em diferentes intervalos de tempo, alíquotas foram coletadas, filtradas em membrana de acetato celulose ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade) e analisadas por meio da Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis, conforme reportado no item 2.6 do capítulo anterior.

A quantidade de AM adsorvida foi determinada conforme Equação 3.1 e o percentual de remoção foi determinado conforme a Equação 3.2.

$$q_e = \frac{V \times (C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Em que q_e é a quantidade de AM adsorvida por massa de hidrochar (mg g^{-1}), C_0 e C_e correspondem a concentração inicial e no equilíbrio de AM na solução (mg L^{-1}), respectivamente, V representa o volume da solução (L) e m corresponde a massa de hidrochar adicionada.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados a três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem (PPO) (Equação 3.3) (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (PSO) (Equação 3.4) (HO; MCKAY, 1999) e Elovich (Equação 3.5) (PEERS, 1965).

$$qt = qe [1 - \exp(-k_1t)] \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$qt = \frac{k_2qe^2t}{1+k_2qet} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$qt = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Em que q_t e q_e (mg g^{-1}) correspondem, respectivamente, a quantidade de material adsorvidos no tempo t e no equilíbrio, t (min) representa o tempo, k_1 (min^{-1}) representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) representa a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem. O coeficiente a ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) corresponde à taxa inicial de adsorção e o coeficiente b (mg g^{-1}) é a constante de dessorção.

3.1.4. Estudo do efeito do pH inicial

O estudo de pH inicial foi conduzido utilizando 50 mg de hidrochar em contato com soluções de AM (50,00 mL, 50 mg L^{-1}) com o pH inicial ajustado de 2 a 11, utilizando soluções de NaOH e HCl (ambas a $0,100 \text{ mol L}^{-1}$) conforme o necessário. Os frascos foram mantidos sob agitação a 180 rpm, durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio (12 h) e a temperatura controlada ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Após o tempo especificado, uma alíquota foi retirada do sistema, filtrada em membrana de acetato celulose ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade) e a remoção do corante foi avaliada através da Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis, conforme reportado anteriormente.

3.1.5. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção do AM pelo hidrochar foi obtida adicionando 25 mg de adsorvente em 25,00 mL de solução do corante em diferentes concentrações (50, 100, 150, 200

e 250 mg L⁻¹) a 30 °C. O sistema foi mantido em agitação (180 rpm) por 12 h, para garantir o equilíbrio havia sido atingido. Ao final do processo, a solução foi filtrada em membrana de acetato celulose (0,45 µm de porosidade) e a remoção do corante foi avaliada por meio da Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis, monitorando-se o comprimento de onda de 665 nm.

Os resultados foram ajustados para os modelos de Langmuir (Equação 3.6) (LANGMUIR, 1918) e Freundlich (Equação 3.7) (FREUNDLICH, 1906).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Em que q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹), K_L (L mg⁻¹) e K_F (mg g⁻¹)/(mg L⁻¹) são as constantes de adsorção de Langmuir e de Freundlich, respectivamente e n é a constante relacionada a intensidade de adsorção.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1. Caracterização do hidrochar otimizado

Os difratogramas do bagaço de malte e do hidrochar (150 °C, 14 h) são mostrados na Figura 3.1.

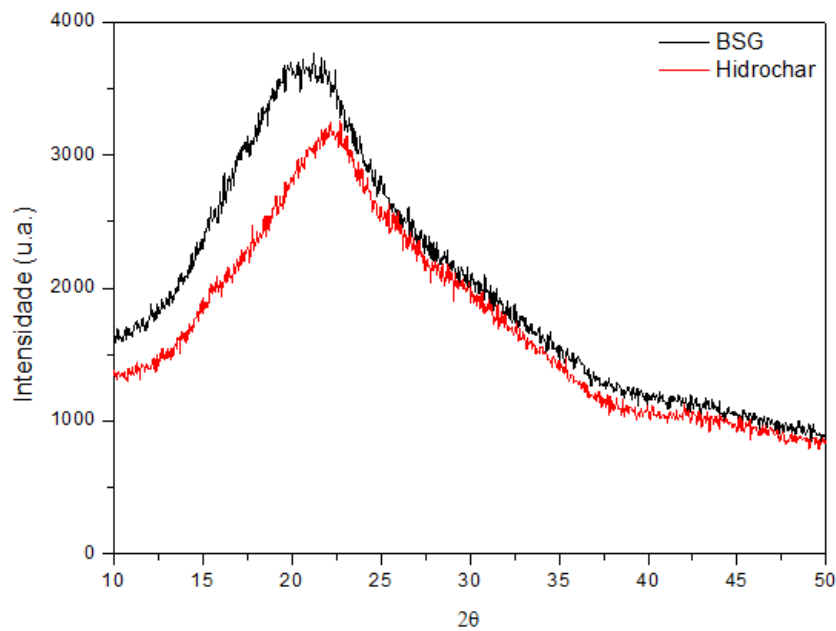


Figura 3.1. Difratograma de Raios-X do BSG e do hidrochar obtido à 150 °C e tempo de residência de 14 h.

Pode-se observar uma característica amorfa para ambos os materiais, devido à presença de um pico alargado entre 20 e 30°, que pode ser atribuído ao carbono amorfo, composto de folhas de carbono aromático orientadas de forma aleatória (KITANO *et al.*, 2009). Materiais amorfos possuem boas propriedades como adsorventes, pois, de forma geral, apresentam elevada área superficial e alta disponibilidade de sítios ativos em sua superfície (TCHOMGUI-KAMGA *et al.*, 2010). O resultado é semelhante ao obtido por De Araújo *et al.* (2020), que utilizaram bagaço de malte para produção de hidrochar (não ativado e ativado via *two-pot* com KOH). O material submetido ao tratamento hidrotérmico apresentou um perfil semelhante ao da biomassa, sendo possível observar apenas uma redução na intensidade do pico alargado.

Os termogramas obtidos por análise termogravimétrica para o BSG e o hidrochar são mostrados na Figura 3.2(a) e Figura 3.2(b), respectivamente. Não foi observada uma diferença acentuada em relação aos perfis das curvas de TGA/DTG. Para a biomassa, é observada uma perda inicial de massa de cerca de 5,32% até 150 °C, enquanto para o hidrochar foi observada uma perda de massa de 5,88%. Nessa faixa, a perda de massa associada é decorrente da umidade do material (DE ARAÚJO *et al.*, 2020; GUIMARÃES *et al.*, 2020). Em um segundo momento, há perda de massa decorrente da liberação de material orgânico volátil até 250 °C (DE ARAÚJO *et al.*, 2020; GUIMARÃES *et al.*, 2020). Entre 500 – 550 °C houve a maior perda de massa para ambos os materiais (entre 70 – 80%). Essa degradação está associada à decomposição de materiais lignocelulósico. Na curva de DTG, o primeiro pico para o hidrochar,

a 294 °C, apresenta uma redução comparado ao pico correspondente ao da biomassa, a 287 °C, sugerindo que o tratamento hidrotérmico promoveu a degradação de compostos da biomassa (como a hemicelulose) (DE ARAÚJO *et al.*, 2020). Após a análise termogravimétrica, os materiais mostraram em torno de 10% de resíduos, atribuídos a materiais inorgânicos ou grupos estáveis (GUIMARÃES *et al.*, 2020). Pode-se concluir, portanto, que ambos os materiais apresentam características semelhantes em termos de estabilidade térmica.

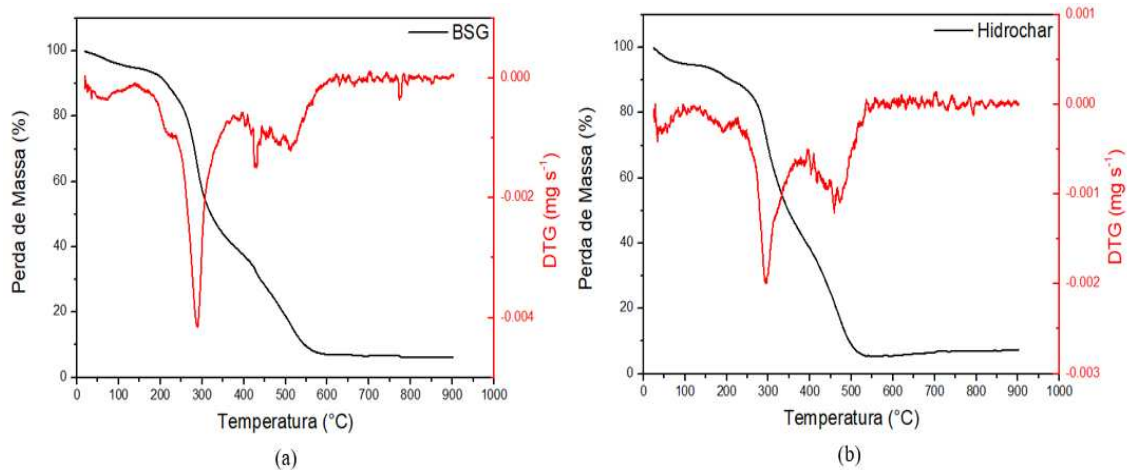


Figura 3.2. Análise termogravimétrica para (a) BSG e o (b) hidrochar.

Os materiais também foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), cujos resultados são mostrados na Figura 3.3 (biomassa) e Figura 3.4 (hidrochar). Pode-se observar uma superfície rugosa e heterogênea dos materiais, bem como a baixa presença de poros. Para a biomassa um perfil fibroso e ordenado é obtido, característico de materiais lignocelulósicos (DE ARAÚJO *et al.*, 2020). Para o hidrochar, é possível observar ainda a formação de microesferas de tamanhos não uniformes. A formação dessas microesferas ocorre devido à reações de hidrólise, desidratação e subsequente polimerização de monômeros de macromoléculas presentes na biomassa, conforme reportado por Titirici, Antonietti e Baccile (2008) e Yao *et al.* (2007), a fim de minimizar a energia da superfície (GUIOTOKU *et al.*, 2009).

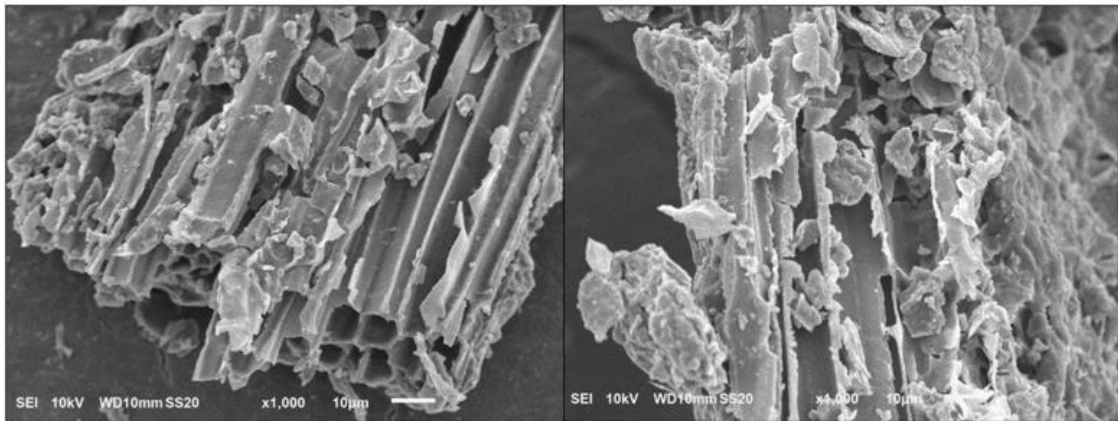


Figura 3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura do bagaço de malte.

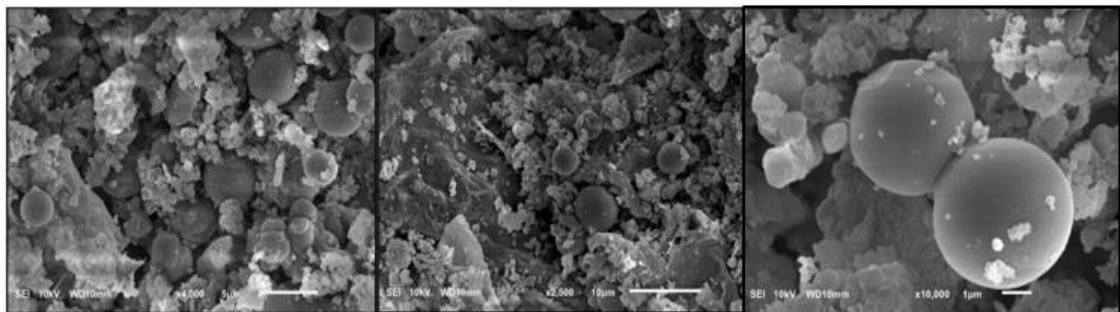


Figura 3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura do hidrochar obtido à 150 °C e tempo de residência de 14 h

A técnica de adsorção-dessorção de N_2 foi utilizada para caracterizar a estrutura porosa do hidrochar e determinar sua área superficial, sendo os resultados mostrados na Figura 3.5. O hidrochar apresentou uma isoterma que pode ser classificada como uma mistura entre tipo II e IV, contendo macroporos e mesoporos. Pela imagem, é possível observar um ponto de inflexão na região de baixa pressão. Sua presença corresponde à adsorção em monocamada, indicando que a monocamada foi totalmente preenchida. A partir disso, com o aumento da pressão relativa, a adsorção ocorre em multicamadas até a saturação. Ao atingir $P/P_0 > 0,9$, há uma alta adsorção de nitrogênio, o que sugere que a área medida corresponde a área superficial externa, isto é, não há presença de poros definidos no interior da estrutura (SEVILLA; MACIÁ-AGULLÓ; FUERTES, 2011; SING *et al.*, 1985).

É possível verificar a presença de histerese na isoterma do hidrochar, a qual pode ser relacionada com o tipo H3, caracterizada por não apresentar valor limite de adsorção a elevado P/P_0 . Essa histerese, presente na região de adsorção em multicamadas, é associada à

condensação capilar em estruturas mesoporosas. Tal histerese é presente em materiais agregados não rígidos, com partículas em forma de placa e com poros em formato de fenda (SEVILLA; MACIÁ-AGULLÓ; FUERTES, 2011; SING *et al.*, 1985).

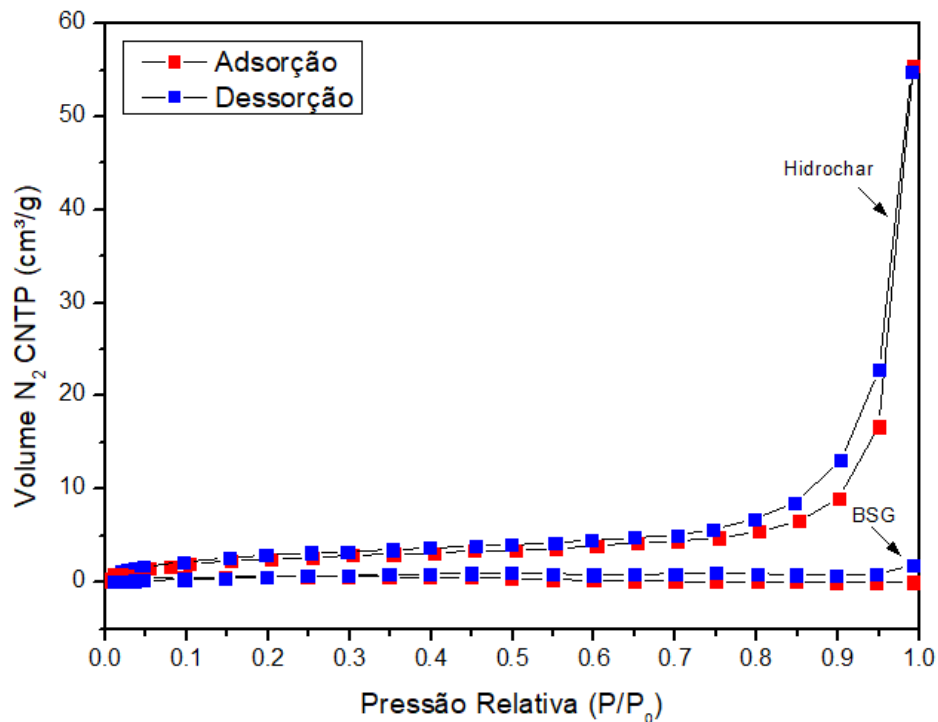


Figura 3.5. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para o hidrochar (curva superior) e para o bagaço de malte (curva inferior).

O hidrochar apresentou uma área superficial ($9,392 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ligeiramente maior em relação ao bagaço de malte ($3,265 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), calculadas pelo modelo de BET. Os baixos valores de área, resultado da baixa porosidade do material, são consistentes com diversos valores reportados na literatura para hidrochars produzidos a partir de materiais lignocelulósicos. Nogueira, Duarte e Barrozo (2019) realizaram o processo de carbonização hidrotérmica em resíduos de acerola (condições otimizadas: $154 \text{ }^\circ\text{C}$, 42 min, pH 4,6) e avaliaram o aumento de área superficial do hidrochar em relação à biomassa de $0,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $4,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Suárez *et al.* (2022) avaliaram o tratamento hidrotérmico em capim-dos-pampas (*Cortaderia selloana*). Em seus estudos, a temperatura foi avaliada em um intervalo de 100 a $230 \text{ }^\circ\text{C}$, com tempo de tratamento de 30 min ou 2 h. Os resultados de área superficial para os hidrochars produzidos nesse trabalho variaram entre 5 e $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Parshetti, Hoekman e Balasubramanian (2013) realizaram o tratamento hidrotérmico (150 , 250 e $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 min) para biomassa residual do processamento de óleo de palma, obtendo áreas de $6,079$, $8,033$ e $2,043 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Vale ressaltar que estratégias de pós-tratamento como ativação, física ou química, ou pirólise do hidrochar auxiliam na engenharia de superfície do material, permitindo aumentar a área superficial do material, visando maior desenvolvimento de microporos. De Araújo *et al.* (2020) realizaram uma ativação química com KOH (proporção mássica 1:4 hidrochar/KOH) no material produzido a partir do bagaço de malte (200 °C, 16 h, em água). Segundo os autores, o hidrochar sem e com ativação apresentaram uma área superficial específica de 9,65 e 1512,83 m² g⁻¹, respectivamente, além da geração de microporos ($V_p = 0,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} / V_{\text{microp}} = 0,55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Fang *et al.* (2016) utilizaram casca de amendoim e de noqueira para produzir hidrochars (200 °C, 6 h, em água) e, posteriormente, realizaram uma ativação física com CO₂ em diferentes temperaturas (600 – 900 °C) e tempos de ativação (1 – 2 h). Segundo os autores, as áreas superficiais específicas para os hidrochars sem ativação foram 7 e 8 m² g⁻¹, respectivamente. Após a ativação, houve um aumento significativo das áreas, atingindo valores máximos de 1308 (para a casca de amendoim) e 928 m² g⁻¹ (para a casca de noqueira). Em ambos os casos, o máximo obtido foi para a ativação a 900 °C e 2 h.

Apesar da baixa área superficial dos materiais obtidos neste trabalho, cabe salientar que tal parâmetro não é o único responsável pela adsorção de poluentes. A presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do hidrochar também é um parâmetro muito importante, como discutido no capítulo anterior. Vale ressaltar que o material apresentou uma concentração de sítios ácidos de Brønsted de $1,15 \pm 0,07 \text{ mmol g}^{-1}$, capaz de atuar positivamente na adsorção de compostos de interesse. Tais grupos podem interagir com os compostos alvos através da formação de complexos de superfície, atração eletrostática, ligação de hidrogênio e interação n- π e π - π . Os mecanismos de interação entre o adsorvente e adsorvato, devido à presença desses grupos, contribuem de forma decisiva para um maior poder de adsorção do hidrochar quando comparado ao pirochar. Tais características são um fator chave para a engenharia de hidrochars a serem aplicados como adsorventes (NOGUEIRA; DUARTE; BARROZO, 2019; SONG *et al.*, 2014; TRAN; YOU; CHAO, 2017; ZHAO; MA; ZHENG, 2018).

3.2.2. Estudo do efeito do pH inicial

Um dos principais parâmetros referentes ao processo de adsorção é o pH da solução, sendo os resultados obtidos para investigação desse parâmetro mostrados na Figura 3.6. Como se pode observar, a adsorção do corante foi significativamente afetada de acordo com o pH inicial utilizado (2 – 11). Com o aumento do valor do pH de 2 a 6, há um aumento expressivo na capacidade de remoção do corante pelo hidrochar, de 6,53% para quase 100% de remoção.

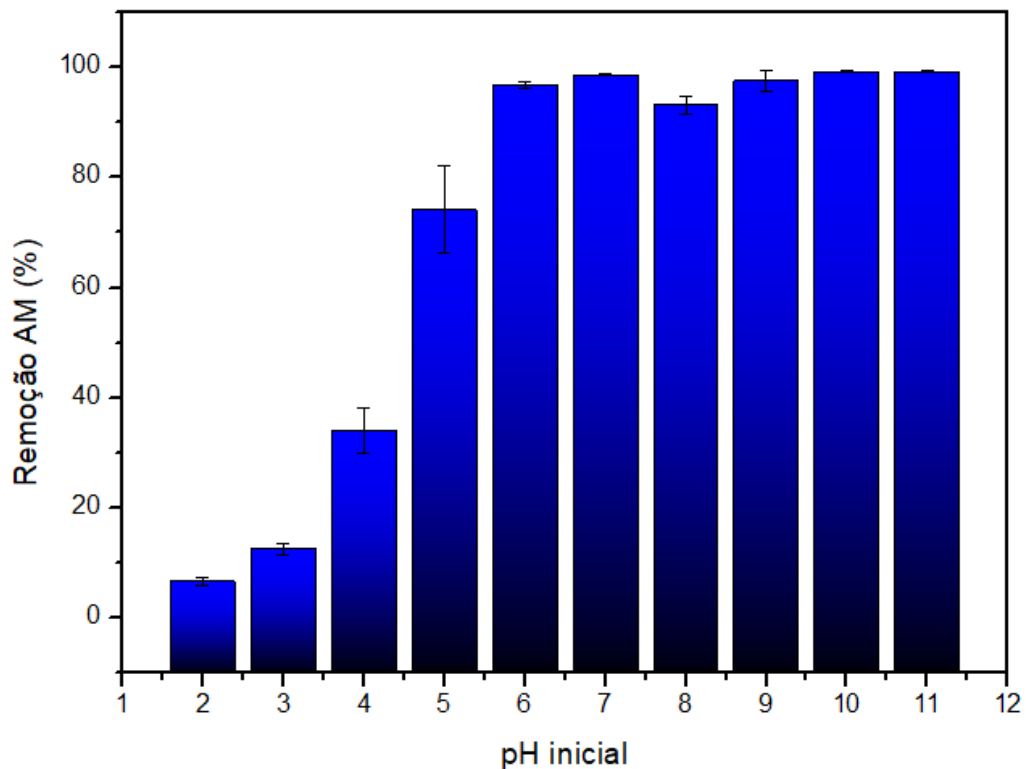


Figura 3.6. Efeito do pH na remoção do corante AM pelo hidrochar ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h).

Para valores de pH acima de 3,93, a superfície do hidrochar estará negativamente carregada, conforme discutido no Item 2.2.1 do Capítulo 2. Os resultados obtidos são coerentes, pois o azul de metileno apresenta caráter catiônico, independentemente do pH do sistema (KIM *et al.*, 2013; SALAZAR-RABAGO *et al.*, 2017). Por isso, a remoção foi maior para pH acima de 4, pois ocorre uma interação eletrostática entre a partícula carregada negativamente e a molécula.

3.2.3. Cinética de adsorção do corante azul de metileno

A cinética de adsorção do azul de metileno pelo hidrochar é mostrada na Figura 3.8. Durante os primeiros 60 min do ensaio, a adsorção de AM cresce rapidamente. A partir desse momento, a taxa de remoção do corante começa a diminuir, encaminhando-se para um platô. A partir de 240 min, não há mais alteração significativa na concentração do corante. O valor de q_t permanece constante ao redor de 27 mg g^{-1} , indicando que o equilíbrio foi atingido.

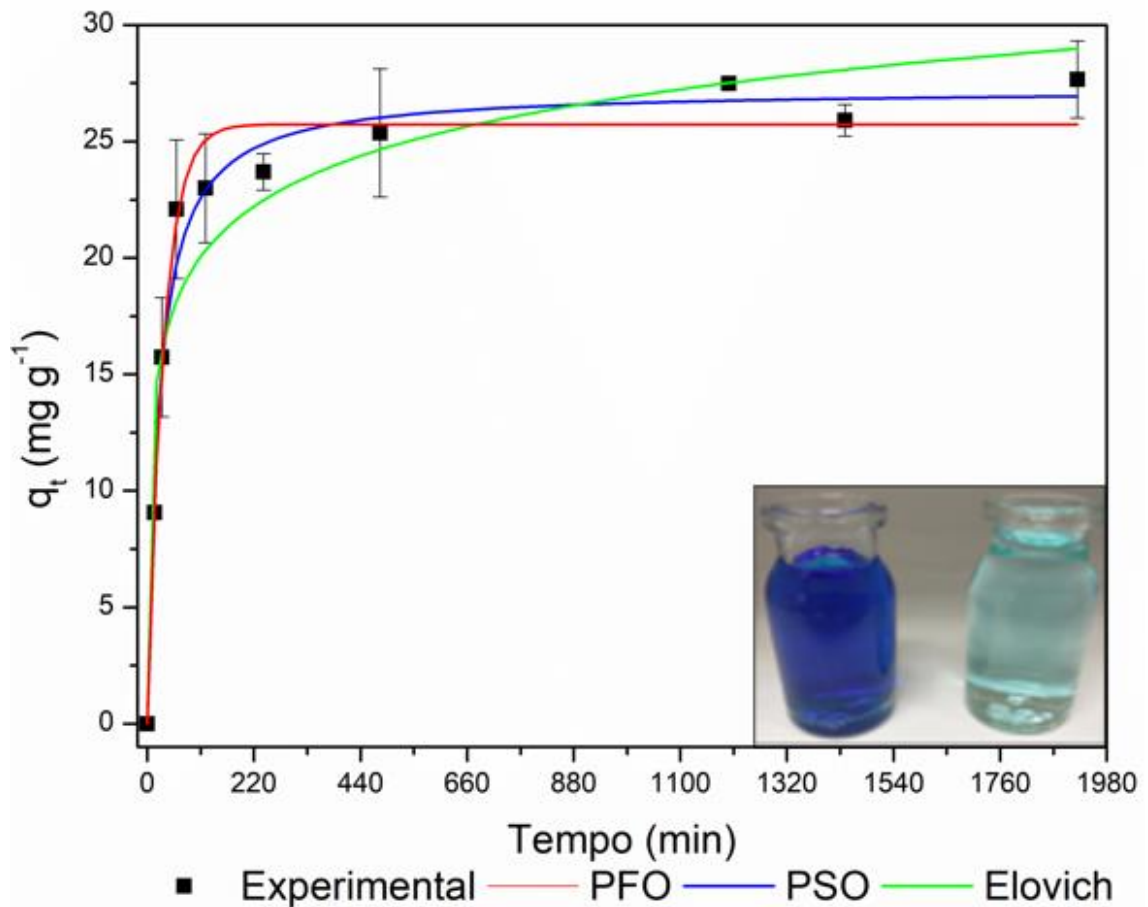


Figura 3.8. Cinética de adsorção do azul de metileno pelo hidrochar. Condições: massa de hidrochar = 50 mg, volume de solução = 50 mL, $C_0 = 50$ ppm, $T = 25$ °C, agitação = 180 rpm, pH natural da solução (5,3) Inseto: Foto de uma solução de AM nos tempos zero e após 1980 min, respectivamente.

Os parâmetros cinéticos dos modelos ajustados são mostrados na Tabela 3.1. O melhor ajuste foi obtido para o modelo de pseudo-segunda ordem, que apresentou um maior valor de coeficiente de correlação ($R^2 = 0,981$) e menor valor de χ^2 , indicando menor dispersão dos dados calculados e os experimentais. A capacidade de adsorção no equilíbrio calculada foi de 27 mg g^{-1} , em concordância com o valor experimental.

O modelo PSO estabelece que a etapa determinante no processo de adsorção é a sorção química e a taxa de adsorção depende, apenas, da disponibilidade de sítios ativos no adsorvente (HO; MCKAY, 1999). Tal modelo foi correlacionado à adsorção de AM em outros estudos com biochar/hidrochar reportados na literatura (FRANCISKI *et al.*, 2018; ISLAM *et al.*, 2017a; QIAN *et al.*, 2018; ZHAO; MA; ZHENG, 2018).

Tabela 3.1. Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno pelo hidrochar.

Modelo	Parâmetro	Valor
PPO	q_e , calc (mg g^{-1})	$25,74 \pm 0,59$
	k_1 (min^{-1})	$0,030 \pm 0,003$
	R^2	0,976
	χ^2	1,975
PSO	q_e , calc (mg g^{-1})	$27,26 \pm 0,62$
	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$0,00161 \pm 2,4 \cdot 10^{-4}$
	R^2	0,981
	χ^2	1,554
Elovich	a ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	17 ± 19
	b (g mg^{-1})	$0,320 \pm 0,054$
	R^2	0,918
	χ^2	6,77

3.2.4. Isotermas de adsorção do corante AM

A performance de adsorção do AM pelo hidrochar foi avaliada medindo a quantidade de material adsorvido a partir de cinco concentrações iniciais (50 – 250 ppm). A Figura 3.9. apresenta os dados experimentais e o ajuste aos modelos de Langmuir (em vermelho) e ao modelo de Freundlich (em azul).

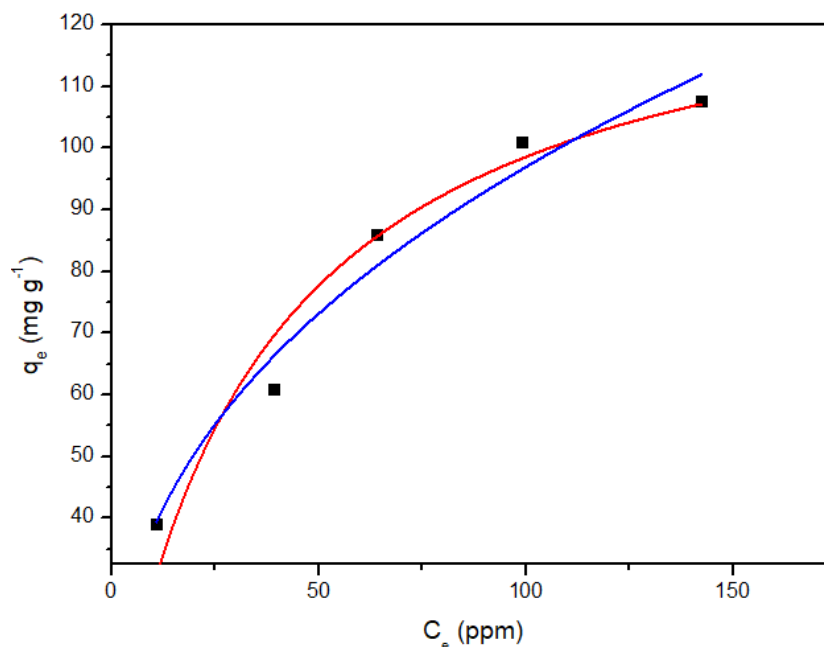


Figura 3.9. Isoterma de adsorção para o corante AM pelo hidrochar (150 °C/14 h). $C_0 = 50 - 250$ ppm, 25 mL, 25 mg, 30 °C, pH = 6.

É possível observar que em menores concentrações iniciais, a capacidade de adsorção aumenta mais rapidamente. O modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste ($R^2 = 0,963$).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica para adsorção em multicamadas que ocorre em superfícies heterogêneas (BELHACHEMI; ADDOUN, 2011). Assim, o melhor ajuste desse modelo revela que há uma distribuição heterogênea de energia de superfície para adsorção (SUO *et al.*, 2019). Os parâmetros e os respectivos coeficientes de correlação (R^2) para os modelos avaliados são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Parâmetros isotérmicos para adsorção de azul de metileno em hidrochar oriundo do bagaço de malte a 30 °C.

Modelo	Parâmetro	Valor
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	134,78 ± 14,16
	K_L (L mg ⁻¹)	0,027 ± 0.008
	R^2	0,938
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)/ (mg L ⁻¹) ^{1/n}	14,95 ± 3,19
	n	2,46375 ± 0,29297
	R^2	0,963

A capacidade máxima de adsorção (q_m) do material foi de 134,78 mg g⁻¹, estando de acordo com outros trabalhos reportados na literatura. Liu, Li e Fan (2019) obtiveram um biochar ativado via H₃PO₄ e aplicado à adsorção de azul de metileno. Segundo os autores, o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 234,75 mg g⁻¹ a 30 °C. Fang *et al.* (2017) obtiveram hidrochars ativados com H₃PO₄ a partir de casca de noqueira e de amendoim, verificando uma capacidade máxima de adsorção do corante AM de 187,3 e 135,5 mg g⁻¹, respectivamente. Nesse estudo, foram comparados, ainda, os hidrochars produzidos a partir das mesmas biomassas e ativados com KOH (nas mesmas condições de ativação com H₃PO₄), sendo reportado uma menor capacidade de adsorção para os materiais ativados com a base. Segundo os autores, foram obtidas q_m de 49,8 e 49,9 mg g⁻¹, para a biomassa de noqueira e de amendoim respectivamente. Islam *et al.* (2017b) obtiveram hidrochar ativado com NaOH e avaliaram a adsorção do AM, sendo verificado melhor ajuste ao modelo de Langmuir com q_m de 200 mg g⁻¹.

3.3. CONCLUSÃO PARCIAL

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que foi obtido um adsorvente a partir de bagaço de malte por um processo verde empregando carbonização hidrotérmica e ativação em uma única etapa com ácido fosfórico sob condições brandas de temperatura. O tratamento hidrotérmico gerou um material com área superficial três vezes maior do que a biomassa de

partida. Os ensaios de adsorção revelaram um favorecimento da interação entre o adsorvente e a molécula alvo em pH neutro ou alcalino. Para o hidrochar, a capacidade de adsorção obtida foi de $134,78 \text{ mg g}^{-1}$, sendo este valor dentro da faixa reportada na literatura.

CAPÍTULO 4

SÍNTESE DE HIDROCHAR DOPADO COM NANOPARTÍCULAS A BASE DE FERRO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM DEGRADAÇÃO POR PROCESSO FOTO-FENTON

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. Padrões e reagentes

Neste capítulo foram utilizados o bagaço de malte para a síntese hidrotérmica, conforme reportado no capítulo 2, item 2.1 do presente trabalho. Sulfato de ferro (II) heptahidratado (CAS 7782-63-0, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%, VETEC), corante alaranjado de metila (CAS 547-58-0, Pro Analysis), álcool *t*-butílico (CAS 75-65-0, VETEC), *p*-benzoquinona (CAS 106-51-4), peróxido de hidrogênio (CAS 7722-84-1, H_2O_2 , 30% P.A. VETEC), acetato de sódio (CAS 127-09-3, 99%, P.A. ALPHATEC), hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2, NaOH, 99%, VETEC), ácido nítrico (CAS 7697-37-2, HNO_3 , 65%, NEON) e nitrato de sódio (CAS 7631-99-4, NaNO_3 , 99%, ÊXODO CIENTÍFICA). Todas as soluções foram preparadas com água tipo 1 (sistema de água ultrapura Milli-Q® Reference, Millipak® Express 40, 0,22 μm).

4.1.2. Obtenção do compósito Fe-Hidrochar (Fe-HC)

O Fe-HC foi obtido a partir do bagaço de malte utilizando metodologia adaptada de Yu *et al.* (2019). Para isso, 6,0000 g de biomassa foram misturadas a 50,00 mL de solução de FeSO_4 (0,5 mol L^{-1}) em uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente por Teflon, com capacidade máxima de 100 mL. O sistema foi conduzido à estufa e submetido a temperatura de 150 °C durante 14 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Após o período de tempo determinado, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e as fases formadas foram separadas por meio de centrifugação (FANEM, Excelsa Baby II, 206-R) a 4000 rpm por 30 min. O sólido foi lavado abundantemente com água deionizada e centrifugado até o pH do sobrenadante atingir a neutralidade. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 105 °C por 24 h e armazenado em dessecador sob temperatura ambiente. O rendimento mássico foi avaliado conforme Equação 2.1, apresentada no capítulo 2.

4.1.3. Caracterização do compósito Fe-HC

O material foi submetido a diferentes técnicas de caracterização para avaliar suas propriedades físico-químicas, como descrito nos próximos itens.

4.1.3.1. Análise elementar (CHNS)

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre do Fe-HC foi realizada no Departamento de Química da UFV em um analisador elementar LECO, modelo TruSpec

Micro. O tubo de combustão foi mantido a 1150 °C e o tubo de redução a 850 °C. Para esta análise, foi utilizado como padrão a sulfanilamida.

4.1.3.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliação dos grupos funcionais, foi realizada a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. A análise foi feita no Departamento de Química da UFV, em equipamento Varian 660-IR com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR, com cristal de diamante. A transmitância foi avaliada no intervalo de número de onda 200 a 4000 cm^{-1} .

4.1.3.3. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero foi determinado segundo a metodologia do ponto de efeito salino nulo (MUSTAFA *et al.*, 2002; SAHA; SABA; TOUFIQ REZA, 2019), conforme reportado no capítulo 2, subitem 2.1.7.4. Consiste em adicionar 40,00 mL de solução de NaNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a cada Erlenmeyer e ajustar o pH de cada frasco no intervalo de 2-11, usando soluções de HNO_3 e NaOH , ambas a $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. O pH do ponto inicial foi registrado utilizando pHmetro de bancada Lab 1000, modelo mPA 210.

Posteriormente, em cada erlenmeyer foi adicionado 0,2000 g do material e o sistema foi mantido sob agitação (200 rpm) em mesa agitadora orbital por 24 h. Ao final do processo, o sistema foi centrifugado para separação do hidrochar e verificou-se o pH do sobrenadante. A identificação do pH_{PCZ} foi realizada plotando um gráfico de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) *versus* $\text{pH}_{\text{inicial}}$, sendo determinado no ponto onde ΔpH é igual a 0.

4.1.3.4. Difratometria de Raios-X (DRX)

A fim de identificar a estrutura cristalina do Fe-HC, foi utilizado um sistema de difração da Bruker, modelo D8-Discover, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$), com variação angular 2θ de 5 a 50°. A análise foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

4.1.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas do material foram analisadas por meio de MEV utilizando o microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-6010LA, com voltagem de aceleração de 20 kV. A análise foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

4.1.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A MET foi realizada em um microscópio Tecnai G2-12-SpiritBiotwin FEI – 120 kV. A análise foi conduzida no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.1.4. Fotodegradação do corante alaranjado de metila (ALM) pelo composto

Para avaliar a atividade fotocatalítica do Fe-HC em um processo foto-Fenton, inicialmente, 100,00 mL de solução do ALM (100 ppm) foram adicionados a um béquer de 250 mL revestido com mangueiras refrigeradas ligadas em um banho termostático, para manter a temperatura de 27 °C e o pH foi ajustado para 3 com solução de HCl (0,1 mol L⁻¹). A dose de material utilizada foi de 1,0 g L⁻¹ e foi adicionado ao sistema 100 µL de H₂O₂ (30% m/m), sendo mantido sob agitação magnética constante. A reação foi conduzida em foto-reator contendo 4 lâmpadas UV (LUCMAT LAMPS, lâmpada fluorescente germicida, 15W GL, λ = 100-280 nm) em uma câmara fechada equipada com dois refrigeradores de ventilação (GC 8025, 12V, 0.15A). A distância entre as lâmpadas e o reator foi fixada em aproximadamente 15 cm.

Inicialmente, o sistema foi mantido sob agitação no escuro durante 1 h, a fim de se atingir o equilíbrio de adsorção. Posteriormente, o processo foi conduzido sob radiação UV e a concentração do corante foi monitorada Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis (espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution Array), monitorando-se o comprimento de onda de 464 nm. Utilizou-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Todas as leituras foram realizadas em triplicata. Para a leitura, as alíquotas foram tamponadas com solução de acetato de sódio (0,100 mol L⁻¹).

Experimentos controle foram conduzidos para avaliar a influência dos parâmetros H₂O₂, luz UV e presença do catalisador durante a reação. Para isso, os experimentos foram conduzidos: i) sem adição de H₂O₂, ii) sem adição de catalisador, iii) sem luz UV. As demais condições foram mantidas constantes.

Para avaliar as espécies responsáveis pela degradação do corante, ensaios foram conduzidos utilizando os inibidores álcool *t*-butilico (TBA), responsável por capturar os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), e a *p*-benzoquinona (*p*-BZQ), responsável pela captura de radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$). Foi adicionado ao sistema 1,0 mmol de cada inibidor. Demais condições empregadas: 100 mL de solução de ALM (100 ppm), pH 3, 20 mmol L⁻¹ H₂O₂, 1 g L⁻¹ de Fe-HC.

Posteriormente, avaliou-se o efeito do pH inicial (3, 5 e 7) na atividade catalítica do compósito, fixando as demais condições 100 mL de solução de ALM (100 ppm), 5 mmol L⁻¹ H₂O₂ e 1 g L⁻¹ de Fe-HC. Definido o melhor pH, foi avaliado o efeito da dose de H₂O₂ (5, 20 e 50 mmol L⁻¹), mantendo as mesmas condições de dose de catalisador e concentração de ALM.

A degradação do corante foi avaliada segundo a Equação 2.2, apresentada no capítulo 2 do presente trabalho.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_f} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1. Caracterização do compósito Fe-HC

Na Tabela 4.1 pode-se ver o rendimento mássico médio obtido nas sínteses realizadas nesse capítulo (condições HTC: 150 °C, 14 h, 50 mL FeSO₄ (II) 0,5 mol L⁻¹), o pH_{PCZ} avaliada para o material e os resultados obtidos pela análise elementar (CHNS)

Tabela 4.1. Rendimento, pH_{PCZ} e análise elementar do Fe-HC obtido a partir de bagaço de malte.

Rend. (% m/m)	pH _{PCZ}	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O ^a (%)	O/C	H/C
64,05 ± 2,66	3,18	52,896	5,796	4,187	2,850	34,271	0,486	1,306

O material obtido apresentou um pH_{PCZ} e proporção O/C e H/C semelhantes ao hidrochar avaliado no capítulo anterior produzido sob mesmas condições de temperatura (150 °C) e tempo (14 h). Entretanto, o rendimento do Fe-HC foi superior ao hidrochar produzido anteriormente. A presença de ácido fosfórico na síntese anterior pode ter atuado como catalisador para as reações que ocorrem durante a HTC, levando à um menor rendimento

comparado a nova síntese realizada. Park *et al.* (2018) preparam pirochar a partir de bagaço de cana (600 °C, 4 h) impregnado com solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações (0,06 – 0,75 mol L^{-1}). O experimento controle realizado (sem impregnação em solução de sulfato ferroso) levou a um rendimento inicial de 21,9%. Segundo os autores, com o aumento da concentração molar de Fe, o rendimento do hidrochar aumentou, atingindo um máximo de 37,5%.

Na Figura 4.1 é apresentado o resultado obtido pelo FTIR, comparando os grupos funcionais presentes na biomassa precursora com o Fe-HC.

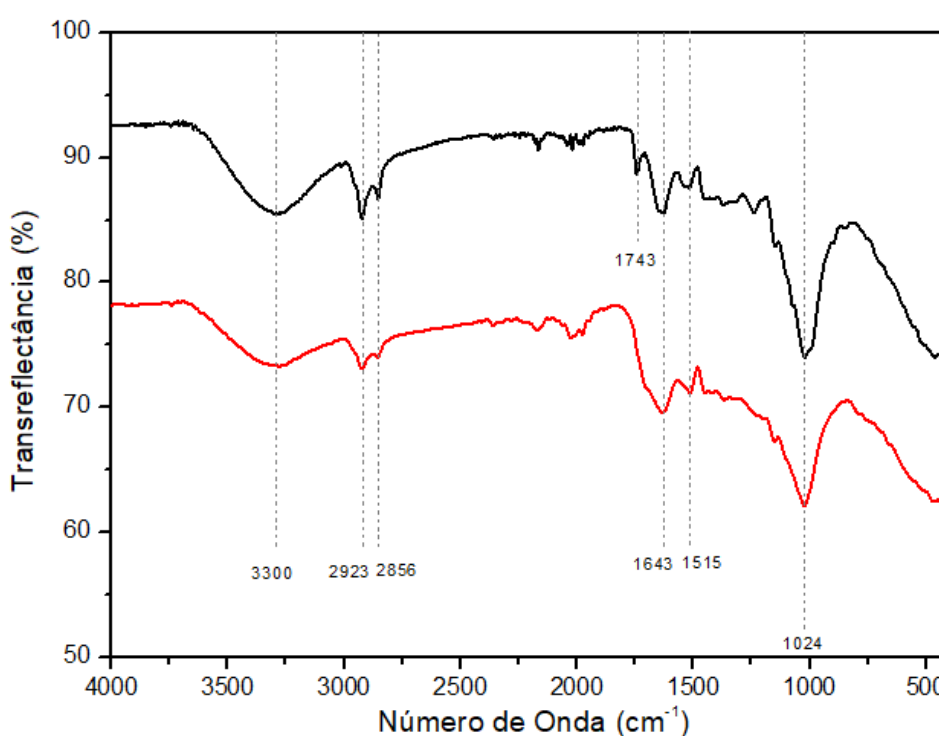


Figura 4.1. FTIR para o BSG (preto) e para o Fe-HC (vermelho).

Assim como nas sínteses anteriores, a maior parte dos grupos funcionais presentes na matéria-prima foram preservados. Em ambos os materiais, é possível verificar a presença de uma banda centrada em 3300 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações O-H, bem como à presença de água superficial. Em 2923 e 2856 cm^{-1} , estão presentes dois picos característicos da vibração de ligação alifática -CH (BOREL *et al.*, 2020; KINNEY *et al.*, 2012; PARSHETTI; HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013). Para o BSG, observa-se um pico a 1743 atribuído à ligação C=O, não sendo verificada sua presença no Fe-HC (KEILUWEIT *et al.*, 2010; PARSHETTI; HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013). A banda a 1643 cm^{-1} é atribuída a C=C correspondente a anéis aromáticos e o pico observado em 1515 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da ligação de amidas II (PARSHETTI; HOEKMAN;

BALASUBRAMANIAN, 2013; SHRINER *et al.*, 2004). O pico em 1024 cm^{-1} é atribuído ao estiramento da ligação C-O (LABBÉ; HARPER; RIALS, 2006; PARSHETTI; HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013). Pode-se observar indícios da modificação química do hidrochar contendo ferro em sua composição.

O difratograma do Fe-HC é mostrado na Figura 4.2. O material possui característica de carbono amorfo composto de folhas de carbono aromático orientadas de forma aleatória., devido à presença de um pico alargado entre 20 e 30° (KITANO *et al.*, 2009). A presença de ferro não foi detectada por FTIR ou DRX, possivelmente devido à sua baixa concentração.

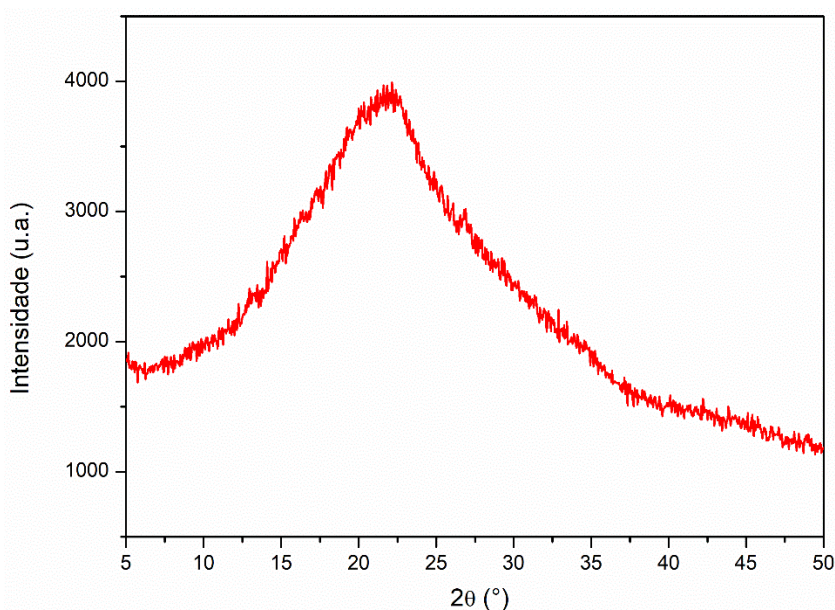


Figura 4.2. Difratograma obtido para o Fe-HC.

Wang, Huang e Sun (2020) obtiveram, a partir de extrato de folhas de chá verde, nanopartículas de Fe^0 suportadas em hidrochar (HCZVI). Em seu trabalho, os autores atribuíram o deslocamento observado para os picos de 1616 e 1456 cm^{-1} do HCZVI no espectro de infravermelho, comparado ao hidrochar controle, sem a ferro, à interação do ferro com a biomassa. Entretanto, no difratograma, os autores também não observaram a presença de picos atribuídos ao Fe^0 , sendo sugerido que se deve à baixa concentração mássica e estrutura amorfa das nanopartículas de Fe^0 (WANG; HUANG; SUN, 2020).

A morfologia do material foi avaliada por MEV (Figura 4.3) e MET (Figura 4.4). Pode-se observar na imagem obtida por MEV, que o Fe-HC apresenta uma superfície irregular, rugosa e com baixa porosidade, característico da baixa área superficial que os materiais obtidos por HTC normalmente possuem (WANG; HUANG; SUN, 2020). Pelas imagens obtidas por

MET, pode-se observar lamelas de carbono do hidrochar, sendo notável os aglomerados em massa na superfície do material, devido à sua alta energia superficial (YU *et al.*, 2019).

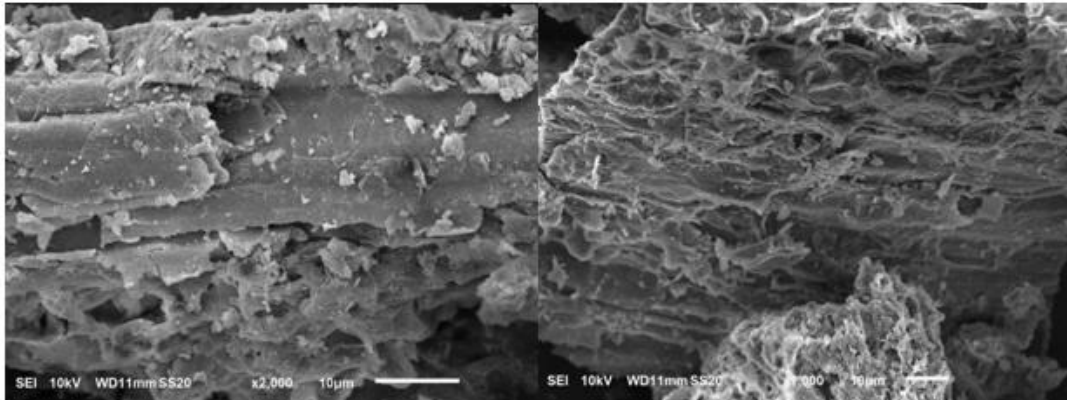


Figura 4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura do Fe-HC.

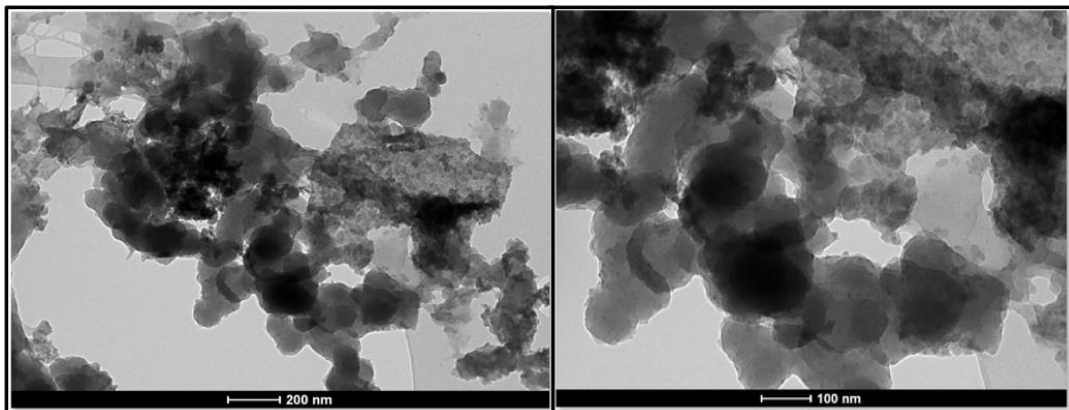


Figura 4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão do Fe-HC.

Os materiais foram aplicados na fotodegradação do corante alaranjado de metila.

4.2.2. Fotodegradação do corante ALM

Para quantificação da concentração final do corante e da degradação proporcionada pelo material, foi construída uma curva analítica para o corante ALM (Figura 4.5).

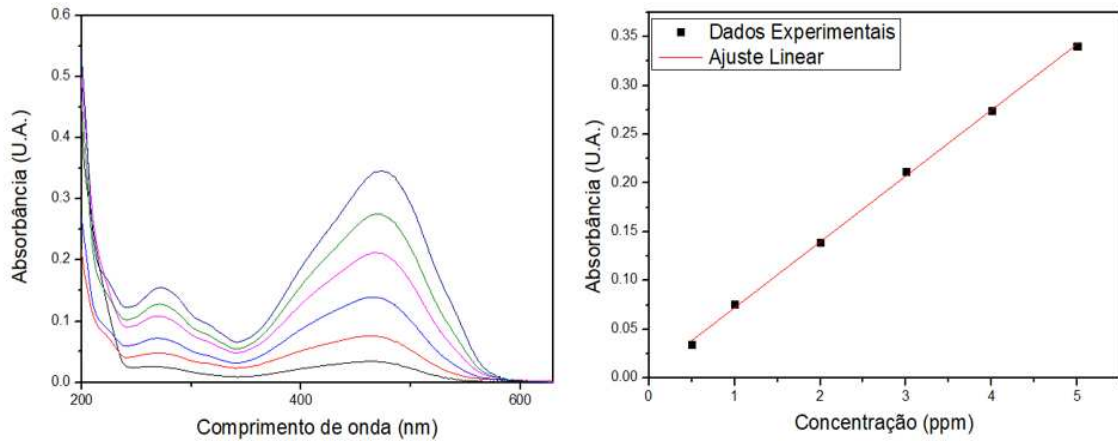


Figura 4.5. (a) espectros de absorção de soluções de alaranjado de metila (0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 ppm). A seta na figura indica o aumento de concentração. (b) curva analítica construída a partir da relação concentração x absorbância das soluções no comprimento de onda de 464 nm ($R^2 = 0,999$).

É possível observar pela curva analítica (Fig. 4.5b) que o modelo linear foi satisfatoriamente ajustado aos dados experimentais, obtendo a Equação 4.1, utilizada para quantificação do corante ALM.

$$A = (0,06755 \pm 0,00092)C(\text{ppm}) + (0,004733 \pm 0,00279) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Os resultados dos experimentos realizados, com e sem inibidores, são mostrados na Figura 4.6. Após 90 min de reação, houve a degradação de $95,0 \pm 0,6\%$ do corante. Sem a adição de H_2O_2 , foi observada apenas uma remoção de $6,0 \pm 0,2\%$ do ALM. Para o experimento conduzido sem a presença do catalisador, foi observada apenas $44,0 \pm 6,2\%$ de degradação, devido à geração de radicais hidroxila pela ação da luz UV em meio contendo peróxido de hidrogênio (ALEBOYEH; ALEBOYEH; MOUSSA, 2003). Sem a presença de luz UV, o processo apresentou uma degradação de apenas $28,0 \pm 7,6\%$, que pode ser atribuída a dois processos: adsorção do ALM na superfície do Fe-HC e oxidação do corante pelos radicais hidroxila resultantes de reação *Fenton-like* (OMRI; HAMZA; BENZINA, 2020).

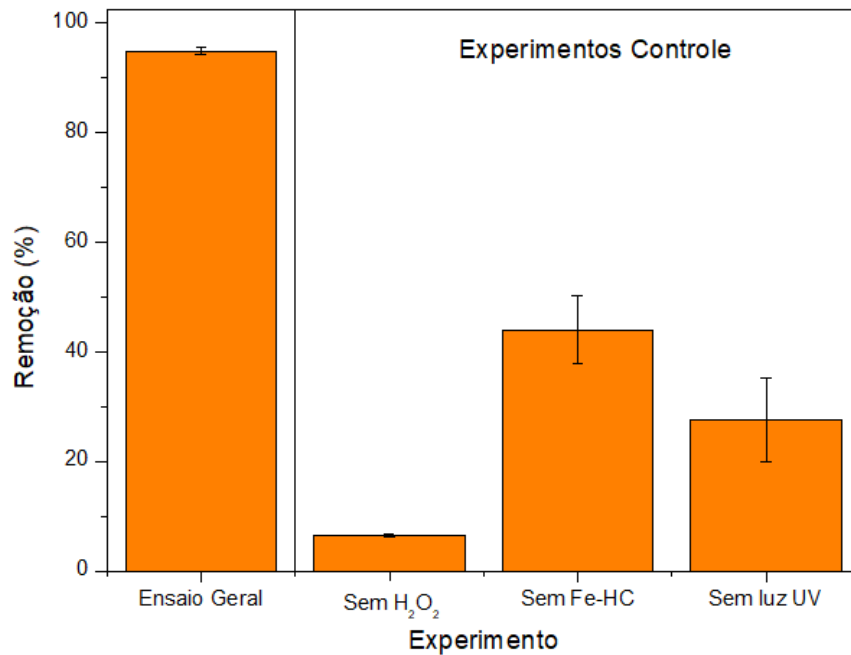


Figura 4.6. Degradação do corante ALM no ensaio inicial e nos experimentos controle. Condições: 0,1 g L⁻¹ Fe-HC, pH 3, 100 mL ALM (100 ppm), 100 µL H₂O₂ (30% m/m).

Posteriormente, para elucidar as espécies reativas envolvidas nesse processo foto-Fenton, ensaios com inibidores foram realizados (Figura 4.7), sendo a *p*-benzoquinona (*p*-BZQ) e o álcool *t*-butílico (TBA) responsáveis pelo sequestro de radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) e hidroxila ($\cdot\text{OH}$).

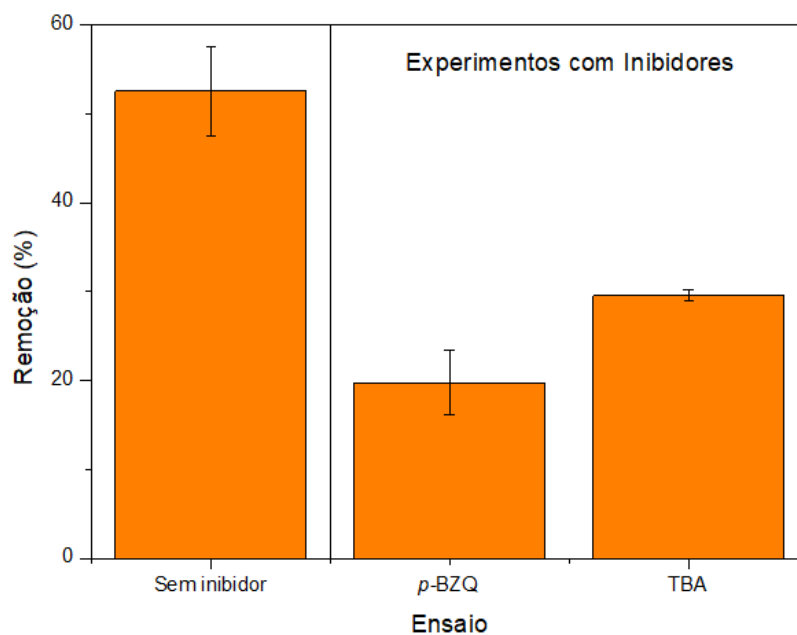


Figura 4.7. Efeito dos inibidores na degradação do corante ALM pelo Fe-HC. Condições: 0,10 g L⁻¹ Fe-HC, pH 3, 100 mL ALM (100 ppm), 100 µL H₂O₂ (20 mmol L⁻¹) t = 300 min.

Pode-se observar que ambos os compostos (*p*-benzoquinona e TBA) inibiram a degradação do corante no tempo monitorado. Em relação ao ensaio sem inibidor, o TBA inibiu 23% da degradação do corante, indicando que os radicais hidroxila exercem um papel importante na degradação. A *p*-benzoquinona apresentou uma inibição superior, inibindo 33% da degradação do ALM, indicando que os radicais superóxido também são espécies muito importantes no sistema.

Yu *et al.* (2019), ao investigarem o efeito dos inibidores na degradação de três tipos de estrogênio pelo compósito de ferro imobilizado em hidrochar, avaliaram que os radicais $\cdot\text{O}_2^-$ inibiram significativamente a degradação dos compostos estudados, atingindo aproximadamente 50% de inibição. Os autores propuseram que os radicais livres, presentes e centrados em carbono no hidrochar, poderiam atuar como doadores de elétrons para o O_2 adsorvido no material, gerando $\cdot\text{O}_2^-$ rapidamente. Assim, parte desses radicais reagem diretamente com os poluentes, enquanto outra parte reage com a H_2O , formando H_2O_2 . A adição de H_2O_2 aumentou a capacidade de transferência de elétrons para produzir $\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$ na superfície do material. Liang *et al.* (2017) empregaram o compósito de ferro/hidrochar na fotodegradação do corante alaranjado II, verificando maior inibição pelo TBA, sendo a contribuição do radical superóxido negligenciável.

Posteriormente, ensaios de avaliação do efeito do pH (3, 5 e 7) foram conduzidos (Figura 4.8), havendo um notável decréscimo da degradação com o aumento do pH.

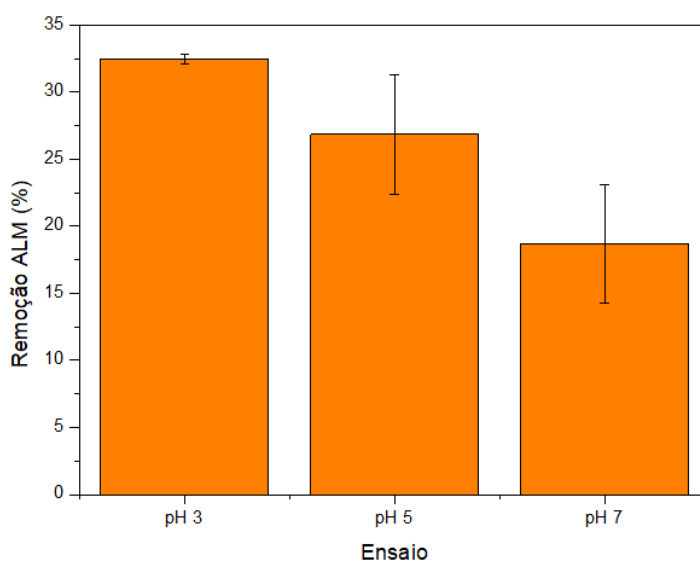


Figura 4.8. Efeito do pH na degradação do corante ALM pelo Fe-HC. Condições: $0,10 \text{ g L}^{-1}$ Fe-HC, 100 mL ALM (100 ppm), $100 \mu\text{L H}_2\text{O}_2$ ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$), $t = 300 \text{ min}$.

Como pode ser observado, o processo de Fenton é favorecido em meio ácido. A diminuição da eficiência de degradação com o aumento de pH é atribuída à hidrólise de íons de ferro, gerando a formação de hidróxidos de ferro precipitados na superfície do catalisador, levando a uma menor geração de radicais hidroxila em solução (DEVI *et al.*, 2009; OMRI; HAMZA; BENZINA, 2020). Portanto, o pH 3 foi escolhido como pH ótimo para a reação.

O resultado do estudo de dose do H_2O_2 (5,0, 20 e 50 mmol L^{-1}) é apresentado na Figura 4.9. O aumento da concentração de 5 para 20 mmol L^{-1} favorece um aumento da degradação em 25% na degradação do corante pelo Fe-HC, devido ao aumento da disponibilidade de radicais $\cdot\text{OH}$. Entretanto, um aumento subsequente para 50 mmol L^{-1} acarreta uma diminuição (aprox. 15%) da capacidade de degradação do ALM pelo compósito. Essa tendência acompanha outros trabalhos na literatura (IZGHRI *et al.*, 2021; OMRI; HAMZA; BENZINA, 2020; PARK *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2019).

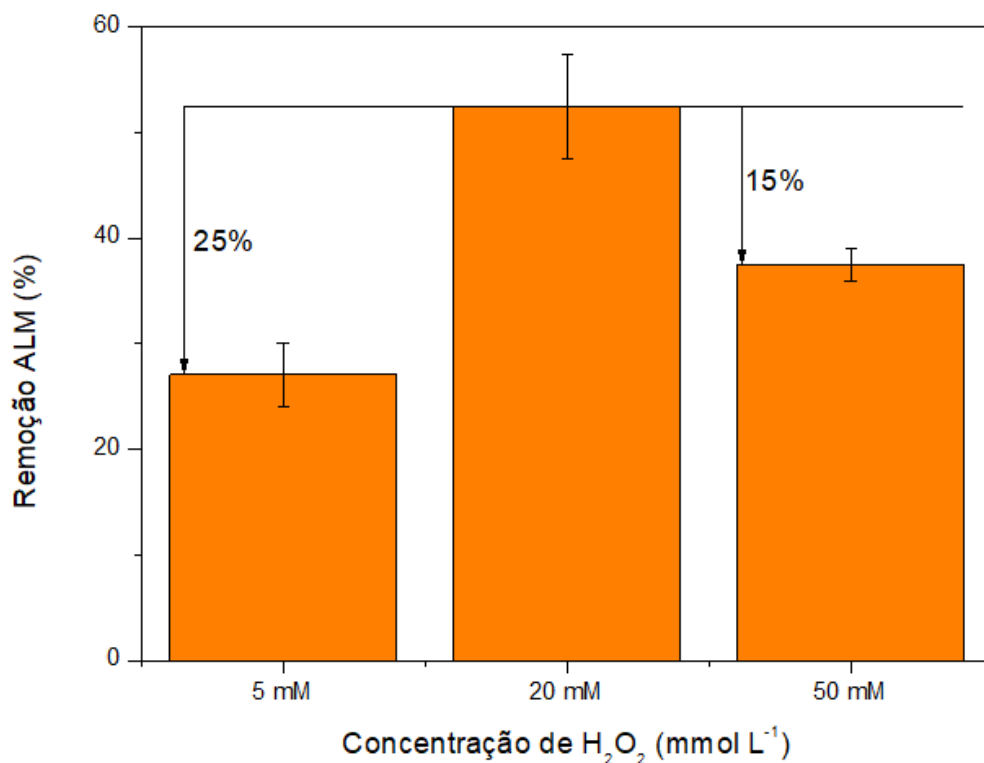


Figura 4.9. Efeito da dose de H_2O_2 na degradação do corante ALM pelo Fe-HC. Condições: $0,1 \text{ g L}^{-1}$ Fe-HC, pH 3, 100 mL ALM (100 ppm), $100 \mu\text{L H}_2\text{O}_2$, $t = 300 \text{ min}$.

Omri, Hamza e Benzina (2020) avaliaram a degradação de alaranjado de metila por um catalisador de ferro suportado em areia. O material obteve um aumento na capacidade de degradação com o aumento da concentração de H_2O_2 de 100 a 200 mg L^{-1} . Entretanto, para maiores concentrações de H_2O_2 (200 – 400 mg L^{-1}) a

descoloração do ALM diminui. Izghri *et al.* (2021) avaliaram o efeito de compósito Fe-hidrochar na descoloração do corante azul de metileno, sendo a concentração ótima de H_2O_2 de $14,68 \text{ mmol L}^{-1}$. Aumentos da dose subsequentes mostraram-se não favoráveis ao processo de foto-Fenton. Os autores atribuíram os resultados observados à incapacidade de o catalisador utilizar eficientemente parte do H_2O_2 adicionado ao sistema.

4.3. CONCLUSÃO PARCIAL

Por meio dos resultados obtidos, pode-se concluir que foi obtido um compósito a base de ferro obtida através de um processo verde, empregando síntese hidrotérmica ($150 \text{ }^\circ\text{C}$, 14 h e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de FeSO_4) via obtenção *one-pot*. O material apresentou excelente atividade fotocatalítica em processo foto-Fenton, com resultados promissores, que demonstram o potencial do material na degradação de poluentes orgânicos.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÃO GERAL

5. CONCLUSÃO GERAL

Nesse trabalho a Matriz Doehlert foi utilizada na otimização da síntese de hidrochar ativado por tratamento hidrotérmico, via síntese em apenas uma etapa. O planejamento experimental foi fundamental para compreender os principais parâmetros envolvidos no processo de carbonização da biomassa, a fim de obter melhores propriedades do hidrochar para aplicação desejada. Tal aplicação consistiu na adsorção do corante azul de metileno, sendo a temperatura utilizada no processo HTC o fator mais importante avaliado. Com a otimização realizada, o hidrochar produzido a 150 °C e 14 h foi selecionado para avançar nos estudos de adsorção. O processo de HTC permitiu a produção um material a partir de resíduo de biomassa, de forma simples e sob temperaturas brandas, com propriedades adsorventes interessantes, devido, principalmente, à presença de grupos funcionais oxigenados em sua superfície. O material foi eficiente em remover o corante AM, sendo verificada capacidade máxima de adsorção de 134,78 mg g⁻¹. A partir da HTC, foi produzido, ainda, um fotocatalisador a base de ferro para aplicação em remoção de corante alaranjado de metila via processo foto-Fenton, apresentando resultados promissores. Portanto, a HTC é um processo *eco-friendly*, alinhando-se melhor aos princípios de síntese verde, em que, comparativamente à pirólise, possui a vantagem de ser energeticamente mais econômica.

6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da concentração de ácido fosfórico (H₃PO₄) na obtenção do hidrochar ativado via *one-pot* na capacidade de adsorção do material.
- Avaliar o impacto nas propriedades do hidrochar por meio de misturas de biomassas nas propriedades do hidrochar, realizando a combinação de materiais ricos em nitrogênio com biomassa lignocelulósica.
- Realizar a pirólise do hidrochar e verificar a influência no aumento de área superficial, estabilidade térmica e na capacidade de adsorção.
- Realizar os ensaios de estudo de dose do catalisador na reação de degradação do corante alaranjado de metila.
- Caracterizar o catalisador por meio de análise de adsorção/dessorção de N₂ e análise termogravimétrica.

- Após a obtenção das condições otimizadas, comparar a capacidade de degradação do corante ALM com o compósito Fe-pirochar, obtido por meio de pirólise do material sintetizado no capítulo 4 da presente dissertação.
- Realizar estudos de reuso com os catalisadores e o adsorvente obtidos.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, A.; MARIANA, L. T.; PHAN, A. N. Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. **Carbon**, v. 140, p. 77–99, 2018.
- 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**, v. 202, p. 183–191, 2013.
- AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W. Insight into biochar properties and its cost analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 76–86, 2016.
- ALEBOYEH, A.; ALEBOYEH, H.; MOUSSA, Y. Decolorisation of Acid Blue 74 by ultraviolet/H₂O₂. **Environ. Chem. Lett.**, v. 1, p. 161–164, 2003.
- ALONSO-RIÑO, P.; DIEZ, S.; BLANCO, B.; BELTR, S. Water Ultrasound-Assisted Extraction of Polyphenol Compounds from Brewer ' s Spent Grain : Kinetic Study , Extract Characterization , and Concentration. **Antioxidants**, v. 9, n. 3, p. 265, 2020.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E711-87: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by Bomb Calorimeter** Philadelphia, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3174: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke** Philadelphia, 2007.
- AMORIELLO, T.; FIORENTINO, S.; VECCHIARELLI, V.; PAGANO, M. Evaluation of Spent Grain Biochar Impact on Hop (*Humulus lupulus* L .) Growth by Multivariate Image Analysis. **Applied Sciences**, v. 10, n. 2, p. 533, 2020.
- ANTERO, R. V. P.; DOMINGOS, M. E. G. R.; SUZUKI, L. L.; OLIVEIRA, S. B. DE; OJALA, S. A.; MENDONÇA, A. R. V.; BRUM, S. S. Obtenção de hydrochar a partir de carbonização hidrotérmica de cascas do fruto de *Magonia pubescens* A. St. Hil. Sapindaceae: Caracterização e avaliação em processo de adsorção. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 2, 2019.
- ARAUZO, P. J.; DU, L.; OLSZEWSKI, M. P.; MEZA ZAVALA, M. F.; ALHNIDI, M. J.; KRUSE, A. Effect of protein during hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. **Bioresource Technology**, v. 293, n. July, 2019.
- ATIQA NASIR, N.; DAVIES, G.; MCGREGOR, J. Tailoring product characteristics in the carbonisation of brewers' spent grain through solvent selection. **Food and Bioproducts Processing**, v. 120, p. 41–47, 2020.
- BALOGUN, A. O.; SOTOUDEHNIKARANI, F.; MCDONALD, A. G. Thermo-kinetic,

spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, n. April, p. 8–16, 2017.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. [s.l: s.n.].

BARTH-HAAS GROUP. **The Barth Report: Hops 2020-2021**The Barth Report: Hops 2020-2021. Nuremberg: [s.n.].

BELHACHEMI, M.; ADDOUN, F. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. p. 111–117, 2011.

BHARTI, V.; VIKRANT, K.; GOSWAMI, M.; TIWARI, H.; KUMAR, R.; LEE, J.; TSANG, D. C. W.; KIM, K.; SAEED, M. Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media. **Environmental Research**, v. 171, p. 356–364, 2019.

BIRSAN, R. I.; WILDE, P.; WALDRON, K. W.; RAI, D. K. Recovery of Polyphenols from Brewer ' s Spent Grains. **Antioxidants**, v. 8, n. 9, p. 380, 2019.

BOREL, L. D. M. S.; REIS, A. M.; XAVIER, T. P.; LIRA, T. S.; MARCOS, A.; BARROZO, S. An investigation on the pyrolysis of the main residue of the brewing industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 140, p. 105698, 2020.

BOSS, A. F. N.; BRAGHIROLI, F. L.; AMARAL-LABAT, G.; SOUZA, A. A. T.; BALDAN, M. R.; BOUAFIF, H.; KOUBAA, A.; FB, G. Dielectric characterization of white birch – activated biochar composites : A sustainable alternative to radar-absorbing materials. **Journal of Composite Materials**, v. 54, n. 9, p. 1233–1244, 2019.

CANCELLIERE, R.; CARBONE, K.; PAGANO, M.; CACCIOTTI, I. Biochar from Brewers ' Spent Grain : A Green and Low-Cost Smart Material to Modify Screen-Printed Electrodes. **Biosensors**, v. 9, n. 4, p. 139, 2019.

CAO, X.; AB, S. S.; SUN, R. Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: a review. 2017.

CEPEA/USP. **Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - PIB DO AGRONEGÓCIO**. Piracicaba: [s.n.]. Disponível em: <[https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/Cepea_CNA_PIB_Out_2020\(1\).pdf](https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/Cepea_CNA_PIB_Out_2020(1).pdf)>.

CERVBRASIL. **Associação Brasileira da Indústria da Cerveja** Mercado Cervejeiro. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/mercado-cervejeiro/>. Acesso em: 29 dez. 2021.

CHENG, F.; LI, X. Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production. **Catalysts**, v. 8, n. 9, p. 1–35, 2018.

CHU, G.; ZHAO, J.; HUANG, Y.; ZHOU, D.; *et al.* Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 1–9, 1 set. 2018.

CORREA, C. R.; HEHR, T.; VOGLHUBER-SLAVINSKY, A.; RAUSCHER, Y.; KRUSE, A. Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: Understanding the effect of biomass structural components and inorganic compounds on the char properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, n. March, p. 137–147, 2019.

DE ARAÚJO, T. P.; BEATRIZ, H.; BERGAMASCO, R.; TAIT, D.; ANGÉLICA, M.; DORNELLAS, S.; BARROS, D. Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its application in the removal of acetaminophen. **Bioresource Technology**, v. 310, n. April, p. 123399, 2020.

DEVI, L. G.; KUMAR, S. G.; REDDY, K. M.; MUNIKRISHNAPPA, C. Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 459–467, 2009.

DIEGUEZ-ALONSO, A.; FUNKE, A.; ANCA-COUCÉ, A.; ROMBOLÀ, A. G.; OJEDA, G.; BACHMANN, J.; BEHRENDT, F. Towards Biochar and Hydrochar Engineering—Influence of Process Conditions on Surface Physical and Chemical Properties, Thermal Stability, Nutrient Availability, Toxicity and Wettability. **Energies**, v. 11, p. 496, 2018.

DU, L.; ARAUZO, P. J.; FERNANDA, M.; ZAVALA, M.; CAO, Z.; OLSZEWSKI, M. P.; KRUSE, A. Towards the Properties of Different Biomass-Derived Proteins via Various Extraction Methods. **Molecules**, v. 25, n. 3, p. 488, 2020.

EL KORHANI, O.; ZAOUK, D.; CERNEAUX, S.; KHOURY, R.; KHOURY, A.; CORNU, D. Synthesis and performances of bio-sourced nanostructured carbon membranes elaborated by hydrothermal conversion of beer industry wastes. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 121, 2013.

FANG, J.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A. R.; RO, K. S.; CHEN, J. Physically (CO₂) activated hydrochars from hickory and peanut hull: preparation, characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium. **RSC Adv.**, v. 6, n. 30, p. 24906–24911, 2016.

FANG, J.; GAO, B.; MOSA, A.; ZHAN, L. Chemical activation of hickory and peanut hull hydrochars for removal of lead and methylene blue from aqueous solutions. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 29, n. 1, p. 197–204, 2017.

- 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.
- FERREIRA, A. M.; MARTINS, J.; CARVALHO, L. H.; MAGALHÃES, F. D. Biosourced Disposable Trays Made of Brewer ' s Spent Grain and Potato Starch. **Polymers**, v. 11, p. 923, 2019.
- FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1061–1067, 2004.
- FLORENCE, N.; NAOREM, H. Dimerization of methylene blue in aqueous and mixed aqueous organic solvent : A spectroscopic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 198, p. 255–258, 2014.
- FRANCISKI, M. A.; PERES, E. C.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTTO, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630–638, 2018.
- FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **Z. Phys. Chem.**, v. 57, p. 358–471, 1906.
- FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass : A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioprod. Bioref.**, v. 4, p. 160–177, 2010.
- GHANADZADEH, A.; ZANJANCHI, M. A.; TIRBANDPAY, R. The role of host environment on the aggregative properties of some ionic dye materials. **Journal of Molecular Structure**, v. 616, p. 167–174, 2002.
- GRONWALD, M.; VOS, C.; HELFRICH, M.; DON, A. Stability of pyrochar and hydrochar in agricultural soil - a new field incubation method. **Geoderma**, v. 284, p. 85–92, 15 dez. 2016.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. CORANTES TÊXTEIS. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.
- GUIMARÃES, T.; TEIXEIRA, A. P. DE C.; OLIVEIRA, A. F. DE; LOPES, R. P. Biochars obtained from arabica coffee husk by a pyrolysis process: characterization and application in the Fe(II) removal in aqueous systems. **New J. Chem.**, v. 44, n. 8, p. 3310–3322, 2020.
- GUIOTOKU, M.; RAMBO, C. R.; HANSEL, F. A.; MAGALHÃES, W. L. E.; HOTZA, D. Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials. **Materials Letters**, v. 63, n. 30, p. 2707–2709, 2009.
- GULLÓN, P.; ROMANÍ, A.; VILA, C.; GARROTE, G.; PARAJÓ, J. C.; ENGINEERING, C. Potential of hydrothermal treatments in lignocellulose biorefineries. **Biofuels, Bioprod. Bioref.**, v. 6, p. 219–232,

2012.

HAMED, M. M.; AHMED, I. M.; METWALLY, S. S. Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2370–2377, 2014.

HAYASHI, Y. Pot economy and one-pot synthesis. **Chemical Science**, v. 7, n. 2, p. 866–880, 2016.

HE, C.; GIANNIS, A.; WANG, J.-Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. **Applied Energy**, v. 111, p. 257–266, 2013.

HINKELMANN, K. **Design and Analysis of Experiments**. [s.l.: s.n.]. v. 3

HO, Y. .; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

HU, B. B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. **Adv. Mater**, v. 22, p. 813–828, 2010.

ISCHIA, G.; FIORI, · LUCA. Hydrothermal Carbonization of Organic Waste and Biomass: A Review on Process, Reactor, and Plant Modeling. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 2797–2824, 2021.

ISLAM, A.; LIMON, S. H.; ROMIC, M.; ISLAM, A. Hydrochar-based soil amendments for agriculture : a review of recent progress. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 14, p. 102, 2021.

ISLAM, M. A.; AHMED, M. J.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, p. 279–285, abr. 2017a.

ISLAM, M. A.; AHMED, M. J.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 237–244, dez. 2017b.

IZGHRI, Z.; ENAIME, G.; EOUARRAT, M.; CHAHID, L.; GAINI, L. EL; BAÇAOU, A.; YAACOUBI, A. Hydroxide Sludge / Hydrochar-Fe Composite Catalysts for Photo-Fenton Degradation of Dyes. **Journal of Chemistry**, v. 2021, 2021.

JACKOWSKI, M.; NIEDZWIECKI, L.; LECH, M.; WNUKOWSKI, M.; *et al.* HTC of wet residues of

the brewing process: Comprehensive characterization of produced beer, spent grain and valorized residues. **Energies**, v. 13, n. 8, 2020.

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

JAIS, F. M.; CHEE, C. Y.; ISMAIL, Z.; IBRAHIM, S. Experimental design via NaOH activation process and statistical analysis for activated sugarcane bagasse hydrochar for removal of dye and antibiotic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104829, 2021.

KAHN, T. A. K.; SAUD, A. S.; JAMARI, S. S.; RAHIM, M. H. A.; PARK, J.-W.; KIM, H.-J. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, n. September, p. 105384, 2019.

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**, v. 45, n. March 2019, p. 359–378, 2015.

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**, v. 9, n. 7, p. 1181–1189, 2018.

KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G.; KLEBER, M. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environ. Sci. Technol**, v. 44, p. 1247–1253, 2010.

KHAN, N.; MOHAN, S.; DINESHA, P. Regimes of hydrochar yield from hydrothermal degradation of various lignocellulosic biomass: A review. 2020.

KIM, J. R.; SANTIANO, B.; KIM, H.; KAN, E. Heterogeneous Oxidation of Methylene Blue with Surface-Modified Iron-Amended Activated Carbon. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 04, n. 07, p. 115–122, 2013.

KINNEY, T. J.; MASIELLO, C. A.; DUGAN, B.; HOCKADAY, W. C.; DEAN, M. R.; ZYGOURAKIS, K.; BARNES, R. T. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. **Biomass and Bioenergy**, v. 41, p. 34–43, 2012.

KITANO, M.; ARAI, K.; KODAMA, A.; KOUSAKA, T.; NAKAJIMA, K.; HAYASHI, S.; HARA, M. Preparation of a Sulfonated Porous Carbon Catalyst with High Specific Surface Area. **Catal Lett**, v. 131, p. 242–249, 2009.

KRUSE, A.; KOCH, F.; STELZL, K.; ZELLER, M. Fate of Nitrogen during Hydrothermal Carbonization. **Energy Fuels**, v. 30, n. 10, p. 8037–8042, 2016.

- KWON, G.; BHATNAGAR, A.; WANG, H.; KWON, E. E.; SONG, H. A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, n. April, 2020.
- LABBÉ, N.; HARPER, D.; RIALS, T. Chemical Structure of Wood Charcoal by Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. **J. Agric. Food Chem**, v. 54, p. 3492–3497, 2006.
- LACHOS-PEREZ, D.; CÉSAR TORRES-MAYANGA, P.; ABAIDE, E. R.; ZABOT, G. L.; DE CASTILHOS, F. Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 343, n. October 2021, 2022.
- LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LEE, J.; KIM, K. H.; KWON, E. E. Biochar as a Catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, n. August 2016, p. 70–79, 2017.
- LI, F.; ZIMMERMAN, A. R.; HU, X.; YU, Z.; HUANG, J.; GAO, B. One-pot synthesis and characterization of engineered hydrochar by hydrothermal carbonization of biomass with ZnCl₂. **Chemosphere**, v. 254, p. 126866, 2020.
- LIANG, C.; ZHAO, W.; SONG, Z.; XING, S. Influence of precursor pH on the structure and photo-Fenton performance of Fe / hydrochar. **RSC Advances**, v. 7, p. 35257–35264, 2017.
- LIANG, Q.; MA, W.; SHI, Y.; LI, Z.; YANG, X. Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications. **Carbon**, v. 60, p. 421–428, 2013.
- LIBRA, J. A.; RO, K. S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; *et al.* Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 2011.
- LIU, L.; LI, Y.; FAN, S. Preparation of KOH and H₃PO₄ modified biochar and its application in methylene blue removal from aqueous solution. **Processes**, v. 7, n. 12, 2019.
- 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.
- LIU, Z.; WANG, Z.; CHEN, H.; CAI, T.; LIU, Z. Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: A critical review *. **Environmental Pollution**, v. 268, p. 115910, 2021.

- LOPES, R. P.; ASTRUC, D. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 426, p. 213585, 2021.
- LORDAN, R.; KEE, E. O.; TSOUPRAS, A. Total, Neutral, and Polar Lipids of Brewing Ingredients, By-Products and Beer: Evaluation of Antithrombotic Activities. **Foods**, v. 8, n. 5, p. 171, 2019.
- MANCINI, S.; FRATINI, F.; TURCHI, B.; MATTIOLI, S.; BOSCO, A. D.; TUCCINARDI, T.; NOZIC, S.; PACI, G. Former Foodstuff Products in Tenebrio Molitor Rearing: Effects on Growth, Chemical Composition, Microbiological Load, and Antioxidant Status. **Animals**, v. 9, n. 8, p. 484, 2019.
- MAPA. **Anuário da Cerveja 2020**. [s.l.: s.n.].
- MASOUMI, S.; BORUGADDA, V. B.; NANDA, S.; DALAI, A. K. Hydrochar: A Review on Its Production Technologies and Applications. **Catalysts**, v. 11, n. 8, p. 939, 2 ago. 2021.
- MENG, W.; BAI, X.; WANG, B.; LIU, Z.; LU, S.; YANG, B. Biomass-Derived Carbon Dots and Their Applications. **Energy & Environmental Materials**, v. 2, n. 3, p. 172–192, 2019.
- MEYER, S.; GLASER, B.; QUICKER, P. Technical , Economical , and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies : A Literature Review. p. 9473–9483, 2011.
- MORAES, S. L. DE; MASSOLA, C. P.; SACCOCCIO, E. M.; SILVA, D. P. DA; GUIMARÃES, Y. B. T. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. **Revista IPT | Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 4, p. 58–73, 2017.
- MUSSATTO, S. I. Brewer's spent grain: A valuable feedstock for industrial applications. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 7, p. 1264–1275, 2014.
- MUSTAFA, S.; DILARA, B.; NARGIS, K.; NAEEM, A.; SHAHIDA, P. Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 205, n. 3, p. 273–282, 2002.
- NARTEY, O. D.; ZHAO, B. Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 12, 2014.
- NOGUEIRA, G. D. R.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. Hydrothermal carbonization of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) wastes and its application as an adsorbent. **Waste Management**, v. 95, p. 466–475, 2019.
- OLSZEWSKI, M. P.; ARAUZO, P. J.; WĄDRZYK, M.; KRUSE, A. Py-GC-MS of hydrochars produced from brewer's spent grains. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, n. September 2018, p. 255–263, 2019.

OMRI, A.; HAMZA, W.; BENZINA, M. Photo-Fenton oxidation and mineralization of methyl orange using Fe-sand as effective heterogeneous catalyst. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 393, n. December 2019, p. 112444, 2020.

ORTIZ, I.; TORREIRO, Y.; MOLINA, G.; MAROÑO, M.; SÁNCHEZ, J. M. A Feasible Application of Circular Economy: Spent Grain Energy Recovery in the Beer Industry. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 12, p. 3809–3819, 2019.

PARK, J.; WANG, J. J.; XIAO, R.; TAFTI, N.; DELAUNE, R. D.; SEO, D. Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst. **Bioresource Technology**, v. 249, n. October 2017, p. 368–376, 2018.

PARSHETTI, G. K.; HOEKMAN, S. K.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 683–689, 2013.

PAULETTO, P. S.; MORENO-PÉREZ, J.; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, L. E.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Novel biochar and hydrochar for the adsorption of 2-nitrophenol from aqueous solutions: An approach using the PVSDM model. **Chemosphere**, v. 269, p. 128748, 2021.

PEERS, A. Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 499–503, ago. 1965.

PIRSAHEB, M.; MORADI, S.; SHAHLAEI, M.; FARHADIAN, N. Fenton-like removal of tetracycline from aqueous solution using iron-containing carbon dot nanocatalysts. **New J. Chem.**, v. 44, 2020.

POERSCHMANN, J.; WEINER, B.; WEDWITSCHKA, H.; BASKYR, I.; KOEHLER, R.; KOPINKE, F. D. Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 162–169, 2014.

PUTRA, H. E.; DJAENUDIN, D.; DAMANHURI, E.; DEWI, K.; PASEK, A. D. Hydrothermal Carbonization Kinetics of Lignocellulosic Municipal Solid Waste. **Journal of Ecological Engineering**, v. 22, n. 3, p. 188–198, 2021.

QIAN, W.-C.; LUO, X.-P.; WANG, X.; GUO, M.; LI, B. Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, p. 300–306, ago. 2018.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, S.; ABU-GHANNAM, N.; JAISWAL, A. K. A comparative analysis of pretreatment strategies on the properties and hydrolysis of brewers' spent grain. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 272–279, 2018.

ROMÁN, S.; NABAIS, J. M.; LEDESMA, B.; GONZÁLEZ, J. F.; LAGINHAS, C.; TITIRICI, M. M. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 127–133, 2013.

RONSSSE, F.; NACHENIUS, R. W.; PRINS, W. Chapter 11 - Carbonization of Biomass. In: ELSEVIER (Ed.). . **Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass**. Bélgica: Elsevier, 2015. p. 293–324.

SÁ, M. L. DE; NOBRE, F. X.; MATOS, J. M. E. DE; SANTOS, M. R. M. C. Remoção do alaranjado de metila em meio aquoso por microcristais de h-MoO₃ obtidos pelo método micro-ondas hidrotérmico. **Cerâmica**, v. 66, p. 197–207, 2020.

SAHA, N.; SABA, A.; TOUFIQ REZA, M. Effect of hydrothermal carbonization temperature on pH, dissociation constants, and acidic functional groups on hydrochar from cellulose and wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 137, p. 138–145, 2019.

SAJJADI, B.; CHEN, W. Y.; EGIEBOR, N. O. A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 35, n. 6, p. 735–776, 2019.

SAKHIYA, A. K.; ANAND, A.; KAUSHAL, P. Production, activation, and applications of biochar in recent times. **Biochar**, v. 2, p. 253–285, 2020.

SALAZAR-RABAGO, J. J.; LEYVA-RAMOS, R.; RIVERA-UTRILLA, J.; OCAMPO-PEREZ, R.; CERINO-CORDOVA, F. J. Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. **Sustainable Environment Research**, v. 27, n. 1, p. 32–40, jan. 2017.

SANGARE, D.; MISSAOUI, A.; BOSTYN, S.; BELANDRIA, V. Modeling of Agave Salmiana bagasse conversion by hydrothermal carbonization (HTC) for solid fuel combustion using surface response methodology. **AIMS Energy**, v. 8, n. 4, p. 538–562, 2020.

SANTAL, A. R.; SINGH, N. P. Biodegradation of Melanoidin from Distillery Effluent: Role of Microbes and Their Potential Enzymes. **Biodegradation of Hazardous and Special Products**, v. 5, p. 71–100, 2013.

SEVILLA, M.; MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; FUERTES, A. B. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 3152–3159, jul. 2011.

SEWU, D. D.; BOAKYE, P.; WOO, S. H. Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar

produced with Korean cabbage waste. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 206–213, 2017.

SHRINER, R. L.; HERMANN, C. K. F.; MORRILL, T. C.; CURTIN, D. Y.; FUSON, R. C. **The Systematic Identification of Organic Compounds**. 8th. ed. New York: [s.n.].

SILBIR, S.; GOKSUNGUR, Y. Natural Red Pigment Production by *Monascus Purpureus* in Submerged Fermentation Systems Using a Food Industry Waste : Brewer ' s Spent Grain. **Foods**, v. 8, n. 5, p. 161, 2019.

SILVA, R. D. V. K.; LEI, Z.; SHIMIZU, K.; ZHANG, Z. Hydrothermal treatment of sewage sludge to produce solid biofuel: Focus on fuel characteristics. **Bioresource Technology Reports**, v. 11, n. April, p. 100453, 2020.

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.pdf. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 82–87, 2017.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, p. 603–619, 1985.

SOMBRA, K. E. S.; SILVA, E. F.; SILVA, T. S.; VASCONCELOS, A. D. A.; *et al.* BIOCHAR: RESGATE DE UMA IMPORTANTE FERRAMENTA NO MANEJO DE SOLOS. In: **Extensão Rural em Foco: Apoio à Agricultura Familiar, Empreendedorismo e Inovação v.1**. [s.l: s.n.]. p. 136–145.

SONG, Z.; LIAN, F.; YU, Z.; ZHU, L.; XING, B.; QIU, W. Synthesis and characterization of a novel MnOx-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 36–42, 2014.

STEMANN, J.; ERLACH, B.; ZIEGLER, F. Hydrothermal Carbonisation of Empty Palm Oil Fruit Bunches : Laboratory Trials , Plant Simulation , Carbon Avoidance , and Economic Feasibility. **Waste Biomass Valor**, v. 4, p. 441–454, 2013.

SU, Y.; JIAO, Y.; DOU, C.; HAN, R. Biosorption of methyl orange from aqueous solutions using cationic surfactant-modified wheat straw in batch mode. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. September 2013, p. 6145–6155, 2013.

SU, Y.; BOHM, W.; WENZEL, M.; PAASCH, S.; ACKER, M.; WENZEL, M.; DOERT, T. Mild hydrothermally treated brewer's spent grain for efficient removal of uranyl and rare earth metal. **RSC Advances**, v. 10, p. 45116–45129, 2020.

SUÁREZ, L.; DÍAZ, T. E.; BENAVENTE-FERRACES, I.; PLAZA, C.; ALMEIDA, M.; CENTENO, T. A. Hydrothermal treatment as a complementary tool to control the invasive Pampas grass (*Cortaderia*

selloana). **Science of The Total Environment**, v. 807, p. 150796, fev. 2022.

SUN, K.; TANG, J.; GONG, Y.; ZHANG, H. Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. **Environ. Sci. Pollut Res**, v. 22, p. 16640–16651, 2015.

SUO, F.; YOU, X.; MA, Y.; LI, Y. Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 235, p. 918–925, 1 nov. 2019.

TAFULO, P. A. R.; QUEIRÓS, R. B. On the “ concentration-driven ” methylene blue dimerization. **Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, p. 295–300, 2009.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **CHEMOSPHERE**, v. 125, p. 70–85, 2015.

TAN, Y. X.; MOK, W. K.; LEE, J.; KIM, J. Solid State Fermentation of Brewers ’ Spent Grains for Improved Nutritional Profile Using *Bacillus subtilis* WX-17. **Fermentation**, v. 5, n. 3, p. 52, 2019.

TCHOMGUI-KAMGA, E.; ALONZO, V.; NANSEU-NJIKI, C. P.; AUDEBRAND, N.; NGAMENI, E.; DARCHEN, A. Preparation and characterization of charcoals that contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal of fluoride from drinking water. **Carbon**, v. 48, n. 2, p. 333–343, fev. 2010.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. QUIMIOMETRIA II: PLANILHAS ELETRÔNICAS PARA CÁLCULOS DE PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS, UM TUTORIAL Reinaldo F. Teófilo e Márcia M. C. Ferreira*. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

TIMKO, M. T.; MAAG, A. R.; VENEGAS, M.; MCKEOGH, B.; TOTO, J.; HECKLEY, E.; GREENAWAY, F. T. Spectroscopic tracking of mechanochemical reactivity and modification of a hydrothermal char. **RSC Adv.**, v. 6, p. 12021–12031, 2016.

TITIRICI, 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, p. 1204–1212, 2008.

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 and Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6796–6822, 2012.

TRAN, H. N.; YOU, S.; CHAO, H. Insight into adsorption mechanism of cationic dye onto agricultural residues-derived hydrochars: Negligible role of $\pi - \pi$ interaction. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 34, n. 6, p. 1708–1720, 2017.

TRIPATHI, N.; HILLS, C. D.; SINGH, R. S.; ATKINSON, C. J. Biomass waste utilisation in low-

carbon products : harnessing a major potential resource. **npj Climate and Atmospheric Science**, v. 2, n. 35, 2019.

ULBRICH, M.; PRESSL, D.; FENDT, S.; GADERER, M.; SPLIETHO, H. Impact of HTC reaction conditions on the hydrochar properties and CO₂ gasification properties of spent grains. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 663–669, 2017.

WANG, C.; HUANG, R.; SUN, R. Green one-spot synthesis of hydrochar supported zero-valent iron for heterogeneous Fenton-like discoloration of dyes at neutral pH. **Journal of Molecular Liquids**, v. 320, p. 114421, 2020.

WANG, T.; ZHAI, Y.; ZHU, Y.; PENG, C.; XU, B.; WANG, T. Influence of temperature on nitrogen fate during hydrothermal carbonization of food waste. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 182–189, 2018.

WANG, X.; FENG, Y.; DONG, P.; HUANG, J. A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 671, 2019.

WANG, Z.; ZHAI, Y.; WANG, T.; PENG, C.; LI, S.; WANG, B.; LIU, X.; LI, C. Effect of temperature on the sulfur fate during hydrothermal carbonization of sewage sludge. **Environmental Pollution**, v. 260, p. 114067, 2020.

WU, Q.; LI, W.; WU, Y.; HUANG, Z.; LIU, S. Pentosan-derived water-soluble carbon nano dots with substantial fluorescence : Properties and application as a photosensitizer. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 66–72, 2014.

XIAO, L.; SHI, Z.; XU, F.; SUN, R. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 619–623, 2012.

YAO, C.; SHIN, Y.; WANG, L.; WINDISCH, C. F.; SAMUELS, W. D.; AREY, B. W.; WANG, C.; RISEN, W. M.; EXARHOS, G. J. Hydrothermal Dehydration of Aqueous Fructose Solutions in a Closed System. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 42, p. 15141–15145, 2007.

YU, J.; ZHU, Z.; ZHANG, H.; CHEN, T.; QIU, Y.; XU, Z.; YIN, D. Efficient removal of several estrogens in water by Fe-hydrochar composite and related interactive effect mechanism of H₂O₂ and iron with persistent free radicals from hydrochar of pinewood. **Science of the Total Environment**, v. 658, p. 1013–1022, 2019.

ZHANG, Z.; ZHAO, Y.; WANG, T. Spirulina hydrothermal carbonization: Effect on hydrochar properties and sulfur transformation. **Bioresource Technology**, v. 306, p. 123148, 2020.

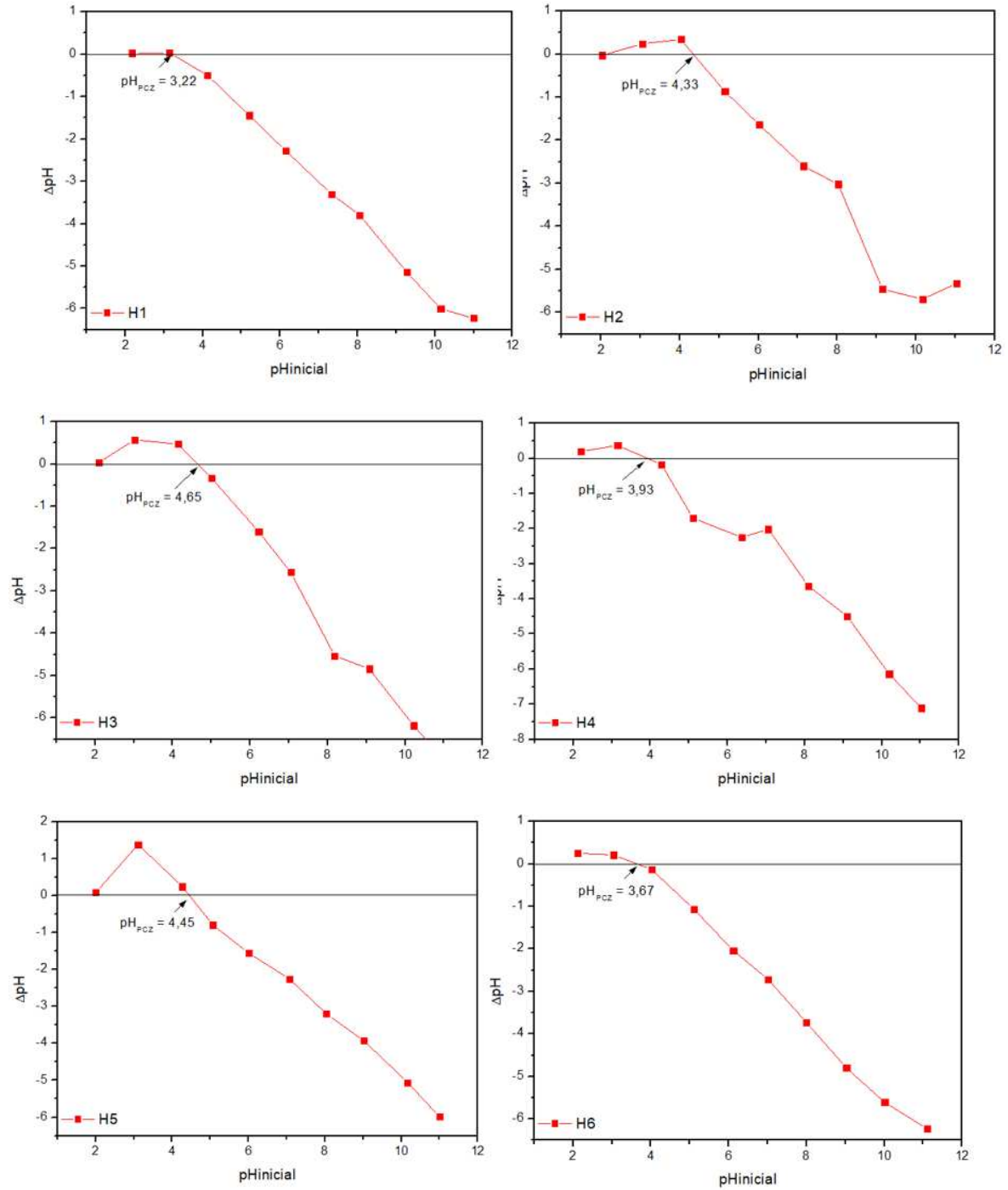
ZHAO, X.; MA, X.; ZHENG, P. The preparation of carboxylic-functional carbon-based nanofibers for the removal of cationic pollutants. **Chemosphere**, v. 202, p. 298–305, 2018.

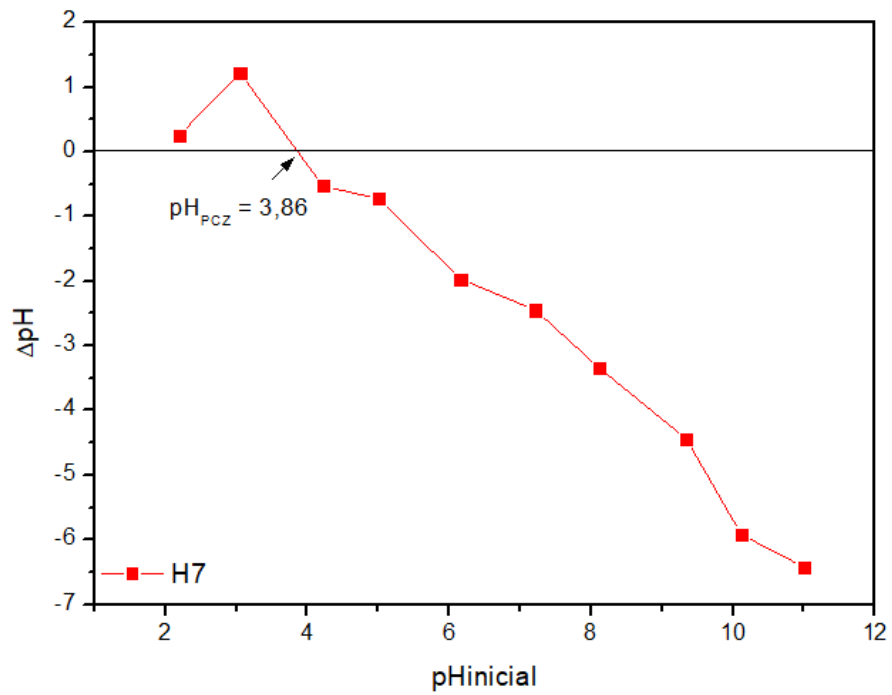
ZHOU, N.; CHEN, H.; FENG, Q.; YAO, D.; *et al.* Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb(II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 221–230, 1 nov. 2017.

ZUORRO, A.; IANNONE, A.; LAVECCHIA, R. Water – Organic Solvent Extraction of Phenolic Antioxidants from Brewers ' Spent Grain. **Processes**, v. 7, n. 3, p. 126, 2019.

ANEXOS

Anexo 1. Gráficos de pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os hidrochars obtidos com o planejamento experimental





Anexo 2. Gráfico de pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o Fe-HC

