



**RAFAEL PEREIRA ALVES**

**O EFEITO DA GOETHITA E DA PRESSÃO DE ARGÔNIO  
NA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE RESÍDUO  
PVA DO CAFÉ**

**LAVRAS – MG  
2023**

**RAFAEL PEREIRA ALVES**

**O EFEITO DA GOETHITA E DA PRESSÃO DE ARGÔNIO NA  
CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE RESÍDUO PVA DO CAFÉ**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências da Graduação em Química, para a obtenção do título de bacharel.

Dr. Mário César Guerreiro  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2023**

**RAFAEL PEREIRA ALVES**

**O EFEITO DA GOETHITA E DA PRESSÃO DE ARGÔNIO NA  
CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE RESÍDUO PVA DO CAFÉ**

**THE EFFECT OF GOETHITE AND ARGON PRESSURE ON THE  
HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF COFFEE PVA RESIDUES**

Monografia apresentada à Universidade  
Federal de Lavras, como parte das  
exigências da Graduação em Química,  
para a obtenção do título de bacharel.

APROVADA em 22 de junho de 2023.  
Dr. Mário César Guerreiro (UFLA)  
Dr. Mozarte Santos Santana (UFLA)  
Dra. Aline Aparecida Caetano (UFLA)

Prof. Dr. Mário César Guerreiro  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2023**

## RESUMO

A transformação da biomassa lignocelulósica para materiais de valor agregado necessita de processos complexos e altos gastos energéticos. Processos hidrotérmicos têm se mostrado bastante efetivos e ambientalmente viáveis para o processamento da biomassa. O tratamento hidrotérmico da biomassa é realizado em reatores fechados, onde a água é submetida a condições subcríticas através da variação da temperatura e pressão. Nessas condições, a água adquire propriedades físico-químicas que atuam na modificação química e estrutural da biomassa. As variações dos parâmetros de pressão e temperatura podem alterar os mecanismos de reações hidrotérmicas e influenciar diretamente as características e propriedades dos materiais produzidos. Os hidrochars são obtidos pela carbonização hidrotérmica através de várias rotas bem definidas e controladas por hidrólise, desidratação e desmetilação. Pequenas quantidades de agentes hidrolíticos ou catalisadores atuam na formação do hidrochar. A presença de materiais com atividade catalítica na reação hidrotérmica pode alterar a composição e a estrutura do hidrochar produzido e, assim, alcançar propriedades adsorptivas, energéticas e eletrônicas desejáveis. Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo a realização da carbonização hidrotérmica de grãos de café defeituosos (PVA) e análise das alterações promovidas pela pressão e óxido de ferro goethita ( $\alpha$ -FeOOH). O óxido de ferro foi obtido pela metodologia descrita por Cornell e Schwertmann. As reações de carbonização hidrotérmica foram conduzidas em duas pressões iniciais, de 1 bar e 40 bar, sob temperatura de 250 °C por 40 min, na presença e ausência do óxido de ferro. As sínteses foram realizadas em triplicata e no final da reação as fases sólidas e líquidas foram separadas e medidas. Os hidrochars foram caracterizados por CHNS, análise termogravimétrica (TGA-DTG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise de componentes principais (PCA) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). A utilização da goethita como catalizador resultou na síntese de hidrochars compostos principalmente por polissacarídeos estruturais, evidenciando que as reações predominantes foram de desidratação. Além disso, o uso desse óxido promoveu uma maior formação de bio-óleo e resultou em quantidades menores de resíduos, ao mesmo tempo em que causou mudanças significativas na superfície e estrutura do material. O processo de carbonização hidrotérmica (HTC) realizado com uma pressão inicial de 40 bar apresentou uma tendência maior à descarboxilação, enquanto uma pressão inicial de 1 bar promoveu reações de desidratação. Os materiais sintetizados sob pressão de 1 bar obtiveram maior quantidade de carbono fixo, enquanto que em pressões mais altas houve uma redução no teor de carbono fixo. Todos os materiais demonstraram boas características superficiais e estruturais.

Palavras-chave: Processo hidrotérmico. PVA. Goethita. Hidrochar. Óxido de ferro

## ABSTRACT

The transformation of lignocellulosic biomass into value-added materials requires complex processes and high energy costs. Hydrothermal processes have been shown to be very effective and environmentally viable for processing biomass. The hydrothermal treatment of biomass is carried out in closed reactors, where the water is subjected to subcritical conditions through temperature and pressure variation. Under these conditions, water acquires physical-chemical properties that act in the chemical and structural modification of the biomass. Variations in pressure and temperature parameters can change the mechanisms of hydrothermal reactions and directly influence the characteristics and properties of the materials produced. Hydrochars are obtained by hydrothermal carbonization through several well-defined and controlled routes by hydrolysis, dehydration and demethylation. Small amounts of hydrolytic agents or catalysts act in the formation of hydrochar. The presence of materials with catalytic activity in the hydrothermal reaction can change the composition and structure of the produced hydrochar and thus achieve desirable adsorptive, energetic and electronic properties. In this context, the present study aims to carry out the hydrothermal carbonization of defective coffee beans (PVA) and analyze the changes promoted by pressure and iron oxide goethite ( $\alpha$ -FeOOH). Iron oxide was obtained using the methodology described by Cornell and Schwertmann. The hydrothermal carbonization reactions were conducted at two initial pressures, 1 bar and 40 bar, at a temperature of 250 °C for 40 min, in the presence and absence of iron oxide. The syntheses were performed in triplicate and at the end of the reaction the solid and liquid phases were separated and measured. The hydrochars were characterized by CHNS, thermogravimetric analysis (TGA-DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), principal component analysis (PCA) and scanning electron microscopy (SEM). The use of goethite as a catalyst resulted in the synthesis of hydrochars mainly composed of structural polysaccharides, showing that the predominant reactions were dehydration. In addition, the use of this oxide promoted greater formation of bio-oil and resulted in smaller amounts of residues, while causing significant changes in the surface and structure of the material. The hydrothermal carbonization process (HTC) carried out with an initial pressure of 40 bar showed a greater tendency to decarboxylation, while an initial pressure of 1 bar promoted dehydration reactions. The materials synthesized under pressure of 1 bar obtained a higher amount of fixed carbon, while at higher pressures there was a reduction in the fixed carbon content. All materials demonstrated good surface and structural characteristics.

Keywords: Hydrothermal process. PVA. Goethite. Hydrochar. Iron oxide

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	7
1.1	Objetivo.....	8
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	9
2.1	Processos hidrotérmicos.....	9
2.2	Contexto histórico.....	10
2.3	Processo HTC.....	11
2.4	Propriedade da água em processos hidrotérmicos .....	12
2.5	Efeito da temperatura no processo HTC .....	13
2.6	Influência do tempo de residência .....	14
2.7	Influência da pressão.....	14
2.8	Efeito do pH .....	15
2.9	Influência da taxa de aquecimento .....	16
2.10	Influência do uso de catalisador .....	16
2.11	Biomassa .....	18
2.12	Mecanismos de reação do HTC.....	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
3.1	Materiais percussores.....	22
3.2	Processo de carbonização hidrotérmica .....	22
3.3	Caracterização dos hidrochar .....	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1	Caracterização do óxido de ferro.....	24
4.2	Rendimento de hidrochars.....	24
4.3	Análises Qualitativa e Quantitativa .....	25
4.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada – FTIR-ATR .....	29
4.5	Análise de Componentes Principais - PCA.....	30
4.6	Microscopia eletrônica de varredura – SEM.....	31
4.7	Análise termogravimétrica .....	32
5	CONCLUSÃO.....	33
	REFERÊNCIAS .....	34

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento da necessidade energética vem numa crescente vertiginosa com o aumento populacional, traz consigo problemas decorrentes como o aumento das emissões de gases poluentes, causadores de sérios problemas ambientais, como contaminação de lençóis freáticos, fauna e flora, além de atuar no agravamento do efeito estufa (LACHOS-PEREZ et al., 2022a).

Diante da necessidade de suprir altas demandas energéticas sem causar danos irreversíveis ao meio ambiente, tem-se buscado cada vez mais por fontes renováveis de biocombustíveis. Biocombustíveis são fontes verdes e têm como proposta minimizar a dependência mundial de combustíveis de origem fóssil.(LACHOS-PEREZ et al., 2022a).

Como forma de suprir a forte busca por biocombustíveis renováveis, a biomassa lignocelulósica está em destaque. As principais fontes de biomassa lignocelulósica são os resíduos florestais, agrícola, sólidos urbanos orgânicos e resíduos industriais, como madeira, papel e celulose. Diante destes recursos, biorrefinarias baseadas em biomassa lignocelulósica têm surgido com a premissa de capitalizar a biomassa em vários bioprodutos industriais (ASHOKKUMAR et al., 2022) .

A transformação da biomassa lignocelulósica em materiais com valor agregado requer processos complexos e altos gastos energéticos, além de potenciais impactos ambientais. No entanto, estudos recentes têm destacado a tecnologia hidrotérmica como uma abordagem promissora para o processamento da biomassa lignocelulósica em água subcrítica, visando a obtenção de materiais com alto valor econômico (ASHOKKUMAR et al., 2022; ZHANG; ZHANG; LI, 2019; ZHANG et al., 2021).

Os processos hidrotérmicos são realizados em reatores fechados, nos quais as variáveis temperatura e pressão da água podem ultrapassar o ponto crítico da água. A água, nessas condições subcríticas, adquire propriedades físico-químicas que atuam na modificação química e estrutural da biomassa, atuando como solvente, reagente e catalisador do processo. Os parâmetros reacionais do processo hidrotérmico podem ser ajustados para a obtenção de produtos de interesses específicos (YOUSEFIFAR et al., 2020). Temperatura, pressão, relação água/percussor e tempo de reação são os parâmetros mais investigados por pesquisadores da área de tecnologias hidrotérmicas.

As variações destes parâmetros podem alterar os mecanismos de reação hidrotérmicas e influenciar diretamente as características e propriedades dos materiais produzidos (ZHU et al., 2015). Dentre as tecnologias de transformação hidrotérmica, a

carbonização hidrotérmica visa a obtenção de sólidos a base de carbono, denominados de hidrochars ou hidrochars.

Através de diferentes rotas bem definidas, controladas por hidrólise, desidratação e desmetilação, materiais funcionais de carbono podem ser sintetizados a partir de alterações físico-químicas e morfológicas da biomassa precursora (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Os hidrochars possuem uma gama de propriedades morfológicas, moleculares, estruturais, porosas e eletrônicas, essenciais para o desenvolvimento de novos materiais (AZZAZ et al., 2020).

O processo de formação do hidrochar ocorre de duas maneiras: (i) Decomposição, com formação primária do carvão e; (ii) polimerização, que é a formação secundária do carvão (SEVILLA; FUERTES, 2009; WANG et al., 2018). Pequenas quantidades de agentes hidrolíticos ou catalisadores podem atuar na formação do hidrochar e nas suas propriedades (NIZAMUDDIN et al., 2017). A presença de materiais com atividade catalítica no meio reacional pode alterar a composição e a estrutura do hidrochar produzido, possibilitando a obtenção de sólidos com propriedades adsorptivas, energéticas e eletrônicas desejáveis (AMEEN et al., 2022; XU et al., 2020).

Catalisadores à base de óxido de ferro têm sido amplamente utilizados em processos oxidativos. Esses materiais são desejáveis do ponto de vista catalítico porque são ecologicamente corretos, baratos, termicamente estáveis e potencialmente personalizados por dopagem (MESQUITA, 2016; PARKINSON, 2016). Este trabalho foi desenvolvido com base na hipótese primária de que modificações reacionais no ambiente hidrotérmico são promovidas por catalisadores à base de ferro, causando alterações no rendimento das fases sólida, líquida e gasosa.

Além disso, as propriedades químicas fundamentais do hidrochar são frequentemente modificadas em processos de carbonização hidrotérmica quando auxiliados por esses tipos de catalisadores. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos do óxido de ferro, fase goethita  $\alpha$ -FeOOH, como catalisador na síntese de hidrochar a partir de um resíduo da lavoura de café grão defeituosos pretos verdes e ardidos (defeito PVA)

## 1.1 Objetivo

- Estudar o processo de carbonização hidrotérmica (HTC) usando como biomassa lignocelulósica grãos de café, preto verdes e ardidos (PVA);



- Avaliar os efeitos da pressão inicial e do óxido de ferro, fase goethita ( $\alpha$ -FeOOH), como catalisador na síntese de hidrochar a partir do material precursor PVA.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Processos hidrotérmicos

O processo hidrotérmico é uma tecnologia emergente que auxilia na produção de produtos químicos, combustíveis e outros materiais derivados da biomassa, os quais possuem um elevado valor econômico e social. Esta tecnologia é geralmente realizada em ambiente fechado, com temperatura elevada (130-600 °C) e alta pressão (1-40 Mpa) (Zhang et al., 2023), no qual a água desempenha simultaneamente o papel de solvente, reagente e catalisador.

O processo hidrotérmico tem a capacidade de atuar nos dois estados da água subcrítica e supercrítica. Os estados são classificados em relação ao ponto crítico da água ( $T_c = 373^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 221\text{bar}$ ). As propriedades da água como densidade, viscosidade e constante dielétrica sofrem variações importantes em temperaturas e pressões elevadas. A densidade tende a diminuir vagarosamente com o aumento de temperatura, enquanto a viscosidade tende a diminuir repentinamente (Zhang et al., 2023).

A constante dielétrica é uma propriedade crucial na definição de um solvente, sendo classificada como: polar ( $\epsilon > 50$ ,  $<120^\circ\text{C}$ ), semipolar ( $20 < \epsilon < 50$ ,  $120^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ ) ou apolar ( $1 < \epsilon < 20$ ,  $>300^\circ\text{C}$ ) (LACHOS-PEREZ et al., 2022b). Estas informações demonstram que a água em altas temperaturas tem a capacidade de dissolver compostos orgânicos hidrofóbicos, como gorduras, proteínas e glicerol que em condições normais seriam insolúveis (MARZBALI et al., 2021). Em condições extremas, a água pode facilitar reações complexas, como a remoção de hidroxilas ( $^-\text{OH}$ ) por desidratação, e grupos funcionais como grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) por descarboxilação, na clivagem de celulose, hemicelulose, lignina e lipídios, além de realizar hidrólise de diversas reações éster e éter (LACHOS-PEREZ et al., 2022b).

A água subcrítica ou supercrítica atuante nas reações hidrotermais facilita a conversão de matéria prima em uma variedade de produtos de valor agregado. A aplicação de altas temperaturas e pressão ao processar a matéria orgânica é um meio de acelerar as transformações que outrora ocorreriam de forma natural para a obtenção de compostos desejados.

O processo hidrotérmico foi desenvolvido como uma tecnologia termoquímica eficiente para converter biomassa em diversos compostos químicos, contribuindo para a

recuperação de recursos e disponibilizando mais uma opção a resíduos que geralmente são descartados ou queimados para a produção de energia. O processo hidrotérmico corrobora com a economia circular ao proporcionar a redução das emissões de gases de efeito estufa e substitui os combustíveis fósseis por fontes renováveis de carbono (ZHANG et al., 2023).

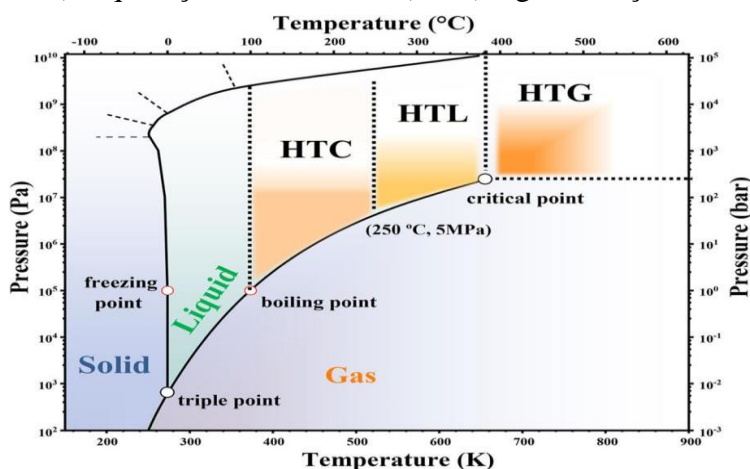
## 2.2 Contexto histórico

O termo hidrotermal foi descrito inicialmente pelo geólogo Roderick Murchison, onde ele explica a ação da água em altas temperaturas e pressões, nos processos geológicos de formação de rochas e minerais na crosta terrestre (LACHOS-PEREZ et al., 2022b).

Vários geólogos e engenheiros de materiais fizeram uso da técnica hidrotermal em metalurgia, mineração e crescimento de cristais em condições hidrotermais simuladas (ZHANG et al., 2023). também foi usado o processo hidrotérmico na conversão de compostos orgânicos para simular o processo de obtenção de combustíveis fósseis (ZHANG et al., 2023). Os processos hidrotérmicos envolvidos foram propostos para descrever a origem da vida e do petróleo na terra (ZHANG et al., 2023).

Com intuito de explorar as vantagens do processo hidrotérmico natural foi desenvolvido o processo hidrotérmico artificial para a reciclagem da biomassa. O processo hidrotérmico é classificado em três grupos: carbonização hidrotérmica (HTC), liquefação hidrotérmica (HTL) e gaseificação hidrotérmica (HTG), ilustrados na Figura 1.

Figura 1: Diagrama de fases da água em condições hidrotérmicas de carbonização hidrotérmica (HTC), liquefação hidrotérmica (HTL) e gaseificação hidrotérmica (HTG)



Fonte: ZHANG et al., (2023)

O HTC é realizado em baixas temperaturas (130-250 °C) e pressões autogênicas (1-5 MPa), na obtenção de combustíveis sólidos, denominados de hidrochar, biochar e biocarvão. Os hidrochars são obtidos após o processamento da biomassa, geralmente são usados como combustíveis sólidos e materiais carbonáceos para aplicações energéticas e ambientais (ZHANG et al., 2023).

O HTL atua em temperaturas moderadas de 250-374 °C e com pressão de 4-22 MPa (ZHANG et al., 2023). É uma técnica que aumenta a dispersão e dissolução de compostos apolares da biomassa para a fase líquida, ocasionando a despolimerização e degradação dos compostos o que produz principalmente compostos orgânicos insolúveis em água, denominados de bio-crude, biocrude-oil ou bio-óleo (BILLER; ROSS, 2016).

O HTG é o processo responsável por converter a biomassa em compostos gasosos atuando em temperatura e pressões acima do ponto crítico da água. Em temperaturas e pressões acima de 374°C e 22 MPa são produzidos gases ricos em H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e teores menores de CO<sub>2</sub> e CO (ZHANG et al., 2023).

Este trabalho tem como foco principal o processo HTC. Os demais processos mencionados anteriormente têm o objetivo de contextualizar os processos hidrotérmicos e não serão abordados.

### **2.3 Processo HTC**

O processo HTC é realizado em reator fechado com temperatura e pressão elevadas, utilizando preferencialmente a água como solvente. Com objetivo de priorizar materiais carbonáceos sólidos, a temperatura de atuação do HTC é limitada a aproximadamente 130-250°C e pressão autogênica de 1-5MPa, como demonstrado na Figura 1 (ZHANG et al., 2023).

A constante dielétrica nessas condições é ligeiramente reduzida, conferindo a água características comparáveis aos solventes orgânicos em estados normais de pressão e temperatura. O aumento da constante de ionização favorece a catálise de reações ácidas ou básicas (KHAN et al., 2019). A síntese de hidrochars tem como subprodutos pequenas frações de substâncias gasosas e líquidas, incluindo monossacarídeos, ácidos orgânicos, CO<sub>2</sub>, e outros derivados da biomassa lignocelulósica.

A pequena fração de subprodutos gerados pelo HTC provoca um efeito brando no comportamento P, V, T da água. Porém, as outras propriedades da água são melhoradas para a conversão de biomassa (ZHANG et al., 2023). O HTC tem o potencial de converter biomassa de baixo valor econômico em combustíveis com alta densidade energética,

baixo conteúdo de voláteis e melhores propriedades hidrofóbicas, resultando em hidrochars com alto potencial e valor agregado (ZHANG et al., 2021).

#### **2.4 Propriedade da água em processos hidrotérmicos**

O gráfico do diagrama de fases da água (Figura 1) demonstra o comportamento elementar da água nos estados líquido, sólido e gasoso em diferentes temperaturas e pressões. No seu ponto triplo (273,16K e 611,66 Pa), a água coexiste nos três estados da matéria. Em condições de pressão ambiente ao nível do mar (101,32 kPa), as temperaturas de fusão e ebulição da água são 273,15 K e 373,15 K, respectivamente.

O deslocamento da temperatura e pressão para valores mais elevados da curva de pressão e vapor, ocorre a existência simultânea de água gasosa e líquida em equilíbrio e ao longo da curva de fusão ocorre o equilíbrio ente água sólida e líquida. No ponto crítico (647,10 K), ao término da curva de pressão e vapor, a água coexiste no estado gasoso e líquido e é denominada de água supercrítica (SCW) (ZHANG et al., 2023). As propriedades termodinâmicas da água variam com a temperatura e pressão elevada desde condições favoráveis até as condições hidrotermais típicas HTC, HTL e HTG, como demonstrado na Figura 1.

No processo HTC a água é fundamental, atua como reagente na organização da estrutura da biomassa e em condições subcríticas os materiais lignocelulósicos tendem a ser solúveis em água. Materiais lignocelulósicos são compostos poliméricos, com ligações de hidrogénio estruturais, a água subcrítica facilita a quebra destas ligações, aumentando o número de compostos de menor peso molecular com grupos funcionais OH e COOH que ocasionalmente são miscíveis em água(KHAN et al., 2019).

A faixa alta da constante de ionização da água subcrítica (Tabela 1) confere um excesso dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  que nestas condições acelera a hidrólise dos materiais lignocelulósicos catalisadas por processos ácidos ou básicos o que influencia as interações química e física do processo de reação, conferindo materiais carbonáceos com alto teor de carbono ao final do processo(KRUSE, 2008).

Tabela 1: Propriedades da água ambiente e subcrítica.

Características	Água Ambiente	Água Subcrítica
Temperatura (°C)	25	300
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1000	713
Constante dielétrica	78	19
Solubilidade de compostos orgânicos	Muito baixo	Miscível
Constante de ionização	10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup>

Fonte: (Khan et al., (2019)

## 2.5 Efeito da temperatura no processo HTC

Em processo hidrotérmico a temperatura é uma variável importante, pois ela atua diretamente nas mudanças de propriedades da água, em regiões subcríticas predomina reações iônicas. O mecanismo da reação tende a mudar para reações de radicais livres em região supercrítica (KHAN et al., 2019).

Em reações hidrotérmicas provida por íons o mínimo aumento da temperatura altera a viscosidade da água, permitindo a fácil permeação no meio poroso, provocando uma maior degradação da biomassa (FUNKE; ZIEGLER, 2010). As temperaturas, mas brandas provocam reações de hidrolise da biomassa, encontra partida as temperaturas mais elevadas levam a reações de desidratação, descarboxilação e condensação simultaneamente.

Com o tempo adequado em temperaturas altas ocorre um número maior de dissolução intermediária e como consequência a transformação secundária de carvão por polimerização controla o mecanismo de formação do hidrochar (KNEŽEVIĆ; VAN SWAAIJ; KERSTEN, 2010).

A composição elementar dos hidrochars é analisada através do diagrama de Van-Krevelen ao qual descreve o desenvolvimento das razões atômicas de H/C e O/C. O aumento na temperatura de 230 para 250 infere uma queda nas razões atômicas de H/C e O/C, impondo que o meio reacional é gerido por reações de condensação dos hidrochars como relatado no artigo (SEVILLA; FUERTES, 2009).

O estudo do processo HTC em grãos defeituosos de café nas temperaturas de 150, 200, 250°C (SANTOS SANTANA et al., 2020) demonstrou que as razões atômicas O/C e H/C diminuíram significativamente com o aumento da temperatura. O material preparado a 150°C gerou hidrochars preferencialmente por desmetilação causada pela

perda de açúcares dissolvidos na fase aquosa. Os hidrochars produzidos nas temperaturas de 200 e 250°C tiveram uma redução do oxigênio e um acréscimo nos teores de carbono, indicando que os hidrochars foram produzidos majoritariamente por reações de desidratação.

## **2.6 Influência do tempo de residência**

A mesma influência que a temperatura provoca nos processos HTC pode ser relacionada com o tempo de residência, as reações ocorridas em altas temperaturas são mantidas ou intensificada com o tempo de residência. As taxas de conversões mais elevadas são obtidas em tempos de residência mais altos.

Com o aumento do tempo de residência, ocorre a polimerização dos produtos da fase líquida, facilitando a formação de microesferas e a formação estrutural do hidrochar (WANG et al., 2018). Se o tempo de residência for insuficiente a biomassa será hidrolisada parcialmente e os produtos gerados podem sofrer reações de condensação e prejudicar a formação do hidrochar, devido à baixa interação da água com a biomassa.

O tempo de residência e a temperatura são fundamentais e é responsável pelas propriedades físico-químicas dos hidrochars, pois controlam a polimerização de substâncias solúveis em um determinado tempo de reação (ZHANG et al., 2023).

## **2.7 Influência da pressão**

A pressão é alta gerada pela saturação de vapor da água, com o aumento de temperatura. Com o aumento da pressão, propriedades como densidade e viscosidade são drasticamente afetadas. A degradação da biomassa é facilitada por solventes de baixa viscosidade, isso ocorre pela impregnação do solvente na biomassa e conseqüentemente fragmentando a (AKHTAR; AMIN, 2011). Dentro do reator a pressão aumenta à medida que a temperatura aumenta e a distribuição de sólidos fica dependente das forças de convecção e gravitacionais presentes no reator (AKHTAR; AMIN, 2011). Reações geradas por HTC segue o princípio de equilíbrio de Le Châtelier.

Com o intuito de manter o equilíbrio em pressões mais altas, este se desloca entre as fases sólidas e líquidas que possuem menor número de moles. Isso é observado quando em altas pressões, reações de polimerização e condensação são favorecidas e reações de descarboxilação e desidratação são reprimidas (PAULINE; JOSEPH, 2020). O aumento da pressão também facilita a troca catiônica e os gases gerados no processo são

compactados e solubilizados em água o que proporciona um amplo estágio fluido (HASHAIKEH et al., 2007).

Apesar de estudos indicarem que a pressão não é um parâmetro decisivo no HTC, pressões acima de 300 bar podem demonstrar efeitos relevantes como a grafitação do hidrochar em 1000 bar (PAULINE; JOSEPH, 2020), porém a sob pressurização tem altos custos comerciais e operacionais e por este motivo os reatores em escala são necessariamente sob pressão autógena (PAULINE; JOSEPH, 2020; SANTOS SANTANA et al., 2020).

## 2.8 Efeito do pH

Durante o processo hidrotérmico vários estudos relataram a formação de alguns ácidos orgânicos tais como láctico, acético, fórmico e levulínico proveniente da hidrólise da biomassa (LACHOS-PEREZ et al., 2022b; MARZBALI et al., 2021; PAULINE; JOSEPH, 2020). Estes ácidos são em grandes partes responsáveis pelo abaixamento do pH reacional, atua como catalisador na degradação das biomacromoléculas e defini as principais características na formação dos hidrochars.

O pH mais baixo fica situado na faixa de 180°C, devido a ocorrência da polimerização dos ácidos orgânicos em temperaturas elevadas o que pode provocar a neutralização parcial do meio reacional (LUCIAN et al., 2018). A adição de compostos ácidos ou alcalinos no processo hidrotérmico é utilizado como catalisador e traz um aumento significativo no número de prótons ou hidroxila, ocasionando uma forte força iônica. O aumento da força iônica altera o trajeto reacional e acelera o meio reacional o que força a formação dos hidrochars, mas rápido (PAULINE; JOSEPH, 2020).

A adição de  $H_2SO_4$ ,  $Ca(OH)_2$ , HCl e NaOH foi estudado por (LU et al., 2020) nas reações hidrotermais de celulose. O trabalho mostrou que os reagentes promoveram um aumento na velocidade de dissolução da celulose à medida que a quantidade de matéria dos reagentes subia e que a presença de ácidos melhorou as reações de desidratação, gerando um menor teor de oxigênio no hidrochar. não foi observado melhorias nas reações de desidratação providas pelas bases adicionadas. O estudo também informa que houve uma melhora na taxa de descarboxilação referente a decomposição de ácidos orgânicos provida pelos compostos ácidos.

O estudo realizado por (REZA et al., 2015) do processo hidrotérmico de palha de trigo usando solução de ácido acético e hidróxido de potássio na faixa de pH de 2 a 12, demonstrou uma alteração nos hidrochars e nos produtos líquidos em concomitância com

os níveis de pH. Os resultados na faixa de pH mais baixos demonstraram um aumento no volume de poros, área superficial e teor menor de açúcares.

Também foi observado no estudo que em pH mais elevados houve um aumento no teor de compostos fenólicos, tais como guaiacol e catecol, indicando a degradação da lignina em monômeros (REZA et al., 2015). Os estudos demonstraram que a adição de substâncias ácidas ou básicas no processo hidrotérmico são vantajosas e que em pH baixos a hidrólise e a decomposição da biomassa são aceleradas, enquanto em pH altos favorece a degradação da lignina em seus respectivos monômeros

## **2.9 Influência da taxa de aquecimento**

A taxa de aquecimento tem influência direta nas propriedades físico-químicas dos hidrochars. A literatura relata que em baixas taxas de aquecimento ocorre a predileção pela formação do hidrochar e a melhora do grau de carbonização além de manter baixas as razões atômicas O/C e H/C à medida que o tempo e a temperatura aumentam.

Altas taxas de aquecimento podem reduzir o tempo de reações secundárias e dificultar a formação de produtos intermediários, porém em taxas mais altas de aquecimento há o favorecimento da liquefação da biomassa o que resulta em bio-óleo (LACHOS-PEREZ et al., 2022a). portanto as taxas de aquecimento mais altas são utilizadas nos processos HTL.

## **2.10 Influência do uso de catalisador**

Geralmente não é necessário o uso de catalisadores nas reações hidrotermais devido as condições ácidas no meio reacional. Porém há uma forte recomendação para a inclusão de catalisadores nos processos hidrotérmicos, com o intuito de promover melhorias na qualidade e reduzir temperaturas e pressões na formação dos hidrochars (LACHOS-PEREZ et al., 2022a).

Um catalisador é classicamente definido como uma substância capaz de acelerar uma reação específica sem ser consumido no processo. Catalisadores tem o potencial de converter reagentes em espécies intermediárias ao quais não seria formada sem sua influência. Os intermediários formados são convertidos posteriormente nos produtos desejados. As conversões catalíticas são classificadas em duas classes com referência a aplicação do processo. A primeira é *ex-situ* onde a reação catalítica é realizada em uma câmara separada do processo principal e a segunda é *in-situ* onde o processo principal e a reação catalítica ocorrem juntas (MARZBALI et al., 2021).

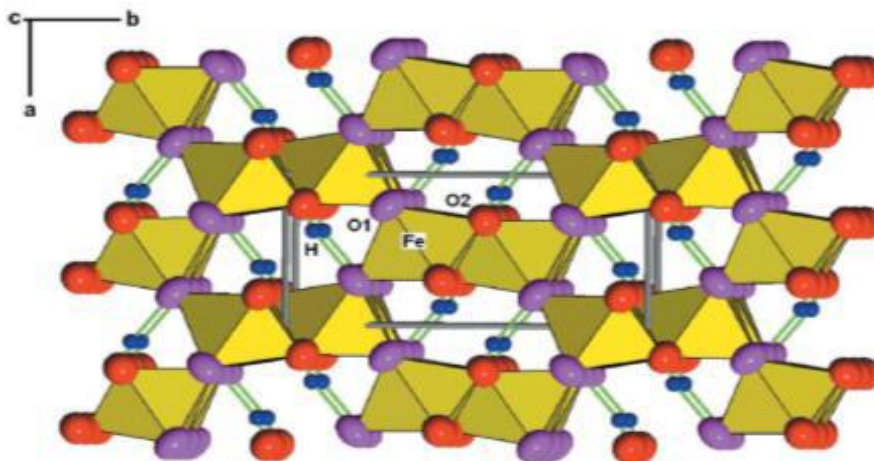


Os catalisadores são classificados em homogêneos e heterogêneos. Catalisadores homogêneos são aplicados para melhorar a qualidade e o rendimento dos hidrochars, devido a maior atividade em comparação com os heterogêneos. Em alta temperatura e pressão os catalisadores heterogêneos perdem atividade, mais em condições HTC são favoráveis e trazem o benefício de serem facilmente separados e reutilizados se este for o caso, o que acarreta em um excelente custo benefício (LACHOS-PEREZ et al., 2022a).

A pesar dos resultados mais interessante dos catalisadores homogêneos, os custos de preparo e de separação dificulta sua ampla aplicação. Encontra partida catalisadores heterogêneos tem uma maior adesão, por apresentar características operacionais simples e de baixo custo (MARZBALI et al., 2021).

Os óxidos de metais de transição se apresentam como grupos de compostos cataliticamente ativos, possuem grande disponibilidade e características específicas proporcionadas por sua composição estrutural. Óxidos metálicos apresentam uma elevada força iônica de ligação, coordenação e variados estados de oxidação. A ampla variação nos números de oxidação dos cátions metálicos e o arranjo flexível que os ânions de oxigênios têm, proporciona a capacidade de gerar estruturas geométricas cristalinas diversas como o coridon, espinélio, rutila entre outros (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Figura 2: A) Estrutura da goethita ( $\alpha$ -FeOOH )



Fonte: TER-OGANESSIAN; GUDA; SAKHNENKO, (2017)

Óxidos de ferro são facilmente sintetizados em laboratório, suas estruturas são constituídas por empacotamento de ânions  $O^{2-}$  e geralmente estão organizadas em arranjos hexagonais ou cúbicos, cujos interstícios são preenchidos parcialmente por íons divalentes e trivalentes de ferro preferencialmente em coordenação octaédrica  $Fe(O$  ou

OH)<sub>6</sub> mais podem ocorrer em menores proporções estruturais como a tetraédrica Fe(O ou OH)<sub>4</sub>. Óxidos de ferro catalisam um vasto número de reações de interesse industrial, dentre os óxidos mais empregados se destacam a magnetita (Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Goethita ( $\alpha$ -FeOOH), Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) os quais apresentam elevada atividade catalítica e boa estabilidade termodinâmica (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A goethita é um sólido que tem como característica um sistema de cristalização imperfeito, o que resulta em compostos com uma área superficial elevada. Esta característica associada a uma estrutura pouco compacta e com canais abertos gera um material com alta capacidade de integração, adsorção e fixação de íons em solução o que resulta em uma elevada reatividade química (MESQUITA, 2016). Este trabalho visa estudar os efeitos do óxido de ferro goethita ( $\alpha$ -FeO(OH)) como catalisador na carbonização hidrotérmica do PVA.

## 2.11 Biomassa

A biomassa é um recurso renovável proveniente da agricultura, silvicultura e resíduos urbanos. Sua estrutura e composição química variam dependendo de sua origem e localidade. A composição elementar em porcentagem de massa seca consiste basicamente de carbono (C – 30-60%), oxigênio (O – 30-40%), hidrogênio (H – 5-6%) e nitrogênio (N) (ZAHRAEE; SHIWAKOTI; STASINOPOULOS, 2020).

O nitrogênio é um elemento essencial para processos biológicos, como as sínteses de aminoácidos e proteínas, o que enfatiza o seu alto teor em biomassa não lignocelulósica (ZAHRAEE; SHIWAKOTI; STASINOPOULOS, 2020). Além dos elementos mencionados, outros elementos inorgânicos, como o fósforo (P), enxofre (S), sódio (Na), magnésio (Mg), cálcio (Ca), alumínio (Al), ferro (Fe), potássio (K) entre outros, podem ser encontrados nas cinzas da biomassa.

Os compostos inorgânicos desempenham um papel significativo nos processos hidrotermais, mesmo que estejam presentes em teores baixos na biomassa. Os elementos inorgânicos têm a capacidade de influenciar o comportamento de compostos voláteis e não voláteis em condições hidrotermais e atuar nas transformações catalíticas de compostos orgânicos para a conversão da biomassa (ZHANG et al., 2023).

A biomassa lignocelulósica apresenta uma complexa estrutura, composta por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero linear, constituída por diversos dímeros de glicose ligadas entre si por ligações glicosídicas ( $\beta$ -1,4), o que

confere um alto grau de polimerização. Na constituição das microfibrilas as cadeias de celulose possuem geralmente uma estrutura cristalina altamente ordenada ou uma estrutura amorfa desordenada (ZHANG et al., 2023).

Os micros filamentos de celulose são unidos com hemicelulose e lignina, formando as microfibrilas agregadas à parede celular. A formação estrutural está relacionada com a hemicelulose que consegue realizar ligações de hidrogênio com a celulose e posteriormente se ligar a lignina por ligações covalentes, conferindo uma estrutura complexa e rígida para a biomassa (LACHOS-PEREZ et al., 2022b).

Existem uma quantidade imensurável de biomassa lignocelulósica, tais como madeiras, plantações e resíduos agroindustriais. As quais são descartadas como lixo ou incineradas nas indústrias para a produção de energia, o que pode acarretar em impactos negativos ao meio ambiente (ASHOKKUMAR et al., 2022). Uma alternativa plausível é utilizar a biomassa na geração de novos produtos de maior valor agregado, corroborando assim com a economia circular (ASHOKKUMAR et al., 2022).

Com este intuito o processo hidrotérmico tem uma vantagem pois consegue processar a biomassa com alto teor de humidade sem precisar realizar etapas de pré-processamento, economizando tempo e energia. Um resíduo problemático gerado pela produção agrícola são os grãos de café imaturos e defeituosos, que podem afetar os setores econômicos, sociais e ambientais (SANTOS et al., 2021). Cerca de 50% dos grãos de café não são aproveitados e se não forem devidamente tratados podem acarretar em contaminação ambiental (SANTOS et al., 2021).

Os processos hidrotérmicos são uma alternativa interessante, para transformar os grãos de café em novos produtos de valor agregado sem prejudicar o meio ambiente. Os grãos defeituosos de café possuem uma composição média de carboidratos (35%), proteínas (5-2%), fibras (30-8%) e minerais (10-7%), aos quais são bastante interessantes para a síntese de hidrochar (HEEGER et al., 2017).

No processo HTC ocorre a dissolução hidrotérmica da biomassa, provendo a hidrólise e a carbonização da celulose. A fase inicial é a hidrólise de carboidratos (celulose e hemicelulose). A hemicelulose é ligeiramente hidrolisável numa faixa de temperaturas entre 180 e 230°C e a celulose só acima de 250°C. Os produtos gerados pela hidrólise incluem oligômeros solúveis em água, acompanhados pela quebra das ligações de hidrogênio intramolecular e intermoleculares em monômeros de glicose, acetaldeído, xilose, ácido acético e furfural (LACHOS-PEREZ et al., 2022a).

No HTC, os produtos gerados pela hidrólise são submetidos a outras reações subsequentes, desidratação, descarboxilação combinadas com aromatização. Componentes como proteínas e lipídios podem produzir matérias que conduzem a clivagem do hidrochar. Os tipos e as composições da biomassa afetam o meio reacional e influenciam diretamente na composição e no rendimento dos hidrochars obtidos (KUMAR; SAINI; BHASKAR, 2020; ZHANG et al., 2021).

## 2.12 Mecanismos de reação do HTC

O mecanismo de reação do HTC depende da composição da biomassa, geralmente são usadas biomassas lignocelulósicas como matéria prima, onde são compostas basicamente de carboidratos e lignina. As reações envolvidas no processo são hidrólise, desidratação, descarboxilação, condensação e polimerização (KUMAR; OLAJIRE OYEDUN; KUMAR, 2018)

O processo de hidrólise acontece em altas temperaturas e pressão, nestas condições a água tem a capacidade de formar íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) (KHAN et al., 2019). Os íons formados conseguem realizar a quebra da matriz lignocelulósica, gerando oligômeros como a celobiose da celulose, polissacarídeos do amido e os dissacarídeos da sacarose, convertendo-os aos seus respectivos monossacarídeos, glicose e frutose (KUMAR; SAINI; BHASKAR, 2020).

Todos os compostos formados tem um baixo peso molecular se comparado com a massa original utilizada. E tendem a precipitar devido a reações de condensação em condições alcalinas proporcionadas pelas interações de hemicelulose, lignina e compostos aromáticos, que levam a uma faixa estável na reação. Mas à medida que compostos ácidos forem sendo formados o pH reacional tendem a diminuir e nas faixas de pH mais baixas ocorrem a predominância de reações de desidratação e descarboxilação (LACHOS-PEREZ et al., 2022a).

As proteínas hidrolisadas formam primeiramente polipeptídios que posteriormente converge para oligômeros, como dímeros, trímeros e tetrâmeros (KHAN et al., 2019). A hidrólise de proteínas agem de forma mais lentas em decorrências das ligações peptídicas serem mais estáveis. Após a formação dos polipeptídios, o correto é a formação dos aminoácidos, nesta fase o tempo é essencial, pois os aminoácidos não convergem para ácidos orgânicos (DI DOMENICO ZIERO et al., 2020).

Após as reações de hidrólise as reações subsequentes são desidratação e descarboxilação. Os compostos resultantes da hidrólise os oligômeros são degradados em

ácidos orgânicos, tais como ácido acético, láctico, fórmico, levulínico entre outros (PAULINE; JOSEPH, 2020).

Com a diminuição do pH, no meio reacional ocorre a carbonização da biomassa. Levando a redução significativa dos teores de hidrogênio para carbono (H/C) e oxigênio para carbono (O/C) e posteriormente os ácidos orgânicos formam aldeídos e hidroximetilfurfural (HMF) que serão desidratados e descarboxilados para formar CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (ZHANG et al., 2021).

A reação de desidratação consiste em remover grupos hidroxilas dos compostos e acontece paralelamente com a descarboxilação, porém com uma taxa maior de remoção. Monômeros como glicose são degradados a gliceraldeído e desidratados. E compostos ácidos como o ácido fórmico, que é proveniente da hidrólise da celulose, são descarboxilados e perdem seus grupos carboxila para formar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (ZHANG et al., 2021).

O processo de desidratação traz uma melhora significativa na produção de materiais ricos em carbono se comparando ao processo de descarboxilação. Uma desidratação favorável requer uma quantidade considerável de água no processo, para garantir que toda a biomassa fique submersa e conseqüentemente diminuam a produção de CO<sub>2</sub> no meio reacional (KHAN et al., 2019). Como as temperaturas do HTC são mais brandas a lignina é menos afetada, isso ocorre devido a estrutura possuir grupos fenólicos (LACHOS-PEREZ et al., 2022a).

Uma das principais reações no processo HTC é a polimerização, esta reação é diretamente influenciada pela desidratação intermolecular ou pela condensação aldólica (LACHOS-PEREZ et al., 2022a). Monômeros como glicose e frutose são polimerizados e formam polímeros solúveis, os quais apresentam grupos C=O e C=C (PAULINE; JOSEPH, 2020).

O grupo C=O tem sua formação devido a remoção dos grupos hidroxilas dos monômeros pela reação de desidratação. Os grupos C=C são o resultado proveniente do tautomerismo ceto-enol (PAULINE; JOSEPH, 2020). A polimerização de compostos fenólicos resultante da degradação da lignina acontece de forma rápida em temperaturas acima de 300°C. Encontra partida a polimerização dos monômeros é lenta, isto é decorrente da condensação dos compostos de degradação da hemicelulose aos quais reage com a lignina (LACHOS-PEREZ et al., 2022a).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais percussores

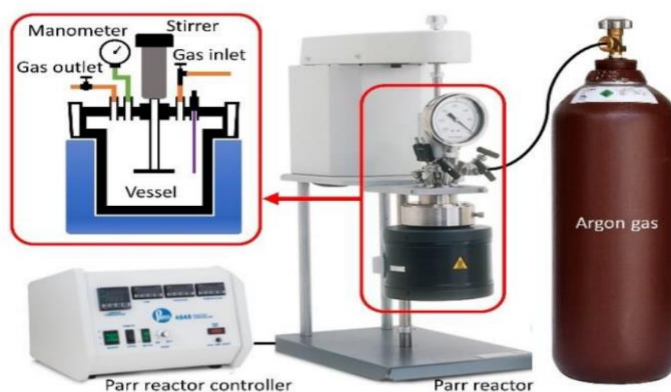
Para a síntese de hidrochar foram utilizados grãos de café defeituosos (preto, verdes e ardidos) como biomassa percussora. Os grãos de café foram moídos, padronizados em 40 mesh e secos em estufa. Cornell e Schwertmann (2003) descrevem o método de síntese do óxido de ferro goethita, que consiste no gotejamento lento de 100mL de NaOH 5molL<sup>-1</sup> em uma solução de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O. A suspensão resultante foi tratada termicamente a 60°C por 24 horas.

#### 3.2 Processo de carbonização hidrotérmica

Uma balança analítica foi usada para pesar 10g de café defeituosos (PVA), 0,1g de goethita e 100g de água deionizada. Todos os materiais foram alocados dentro do vasilhame do reator sobre agitação constante. O experimento foi conduzido em micro reator de alta pressão, marca *parr instrument -4566mini-bancada*, em ambiente inerte (figura 3). As reações foram realizadas a uma temperatura de 250°C por 40 minutos com taxa de aquecimento de 8,5°C min<sup>-1</sup> e duas pressões iniciais 1bar e 40bar. As reações foram realizadas em triplicata, na presença e ausência de óxido de ferro. Ao final da reação, as fases sólidas e líquidas foram separadas por filtração. Um processo de evaporação rotativo separou o bio-óleo contido na fase líquida. A massa de material sólido e bio-óleo resultantes do processo hidrotérmico. Os rendimentos de cada fase foram calculados pela seguinte equação:  $m = m_1 - m_2 - m_3$

Em que  $m_1$ = massa do biocarvão,  $m_2$ = massa do bio-óleo e  $m_3$ = massa do gás+resíduos.

Figura 3: Reator de bancada- parr instrument 4566 mini bancada toper.



Fonte: Do autor (2023)

Os materiais obtidos foram nomeados de acordo com a pressão de carbonização hidrotérmica e presença de goethita. Hidrochar sintetizados a uma pressão inicial de 1 bar, sem goethita são chamados de HTC[01/OFF] e com goethita HTC[01/GT]. Hidrochar sintetizado a uma pressão inicial de 40bar, sem goethita são chamados HTC[40/OFF] e com goethita HTC[40/GT].

### 3.3 Caracterização dos hidrochar

Métodos termos gravimétricos foram usados para determinar a análise próxima de acordo com os padrões europeus: umidade (EN 1477-3:2009), material volátil (EN 15148: 2009) e teor de cinzas (EN 14775: 2009). O teor de carbono fixo (FC) foi calculado subtraindo o teor de cinzas e material volátil (VM) de 100% de massa seca,  $FC (\%) = 100 - [\text{cinza} (\%) + \text{umidade} (\%) + \text{VM} (\%)]$ .

Um analisador CHNS (Elemental Vario el cube) foi usado para determinar os níveis de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. O teor de oxigênio foi obtido subtraindo, C, H, N, S e o teor de cinzas da massa total. A partir dos valores da razão O/C e H/C, o diagrama de Van krevelen foi criado para entender os caminhos reacionais catalíticos e as modificações causadas no precursor pelo óxido de ferro.

O comportamento térmico dos materiais fora verificado por análise termogravimétrica TG, usando a unidade DT 80-TG MOD 8065 D1 (Shimadzu), com um transmissor Pt e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como material de referência. Cerca de 5,0 mg de cada material foi aquecido a uma taxa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de 25 a  $700^\circ\text{C}$  sob uma corrente de ar constante a  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura SEM, em equipamento LEO EVO 40XVP (CAR| ZEISS SMT), empregando tensão de 25KV. As amostras foram colocadas em um stub de alumínio, coberto com uma fina camada de ouro para melhorar a definição da imagem.

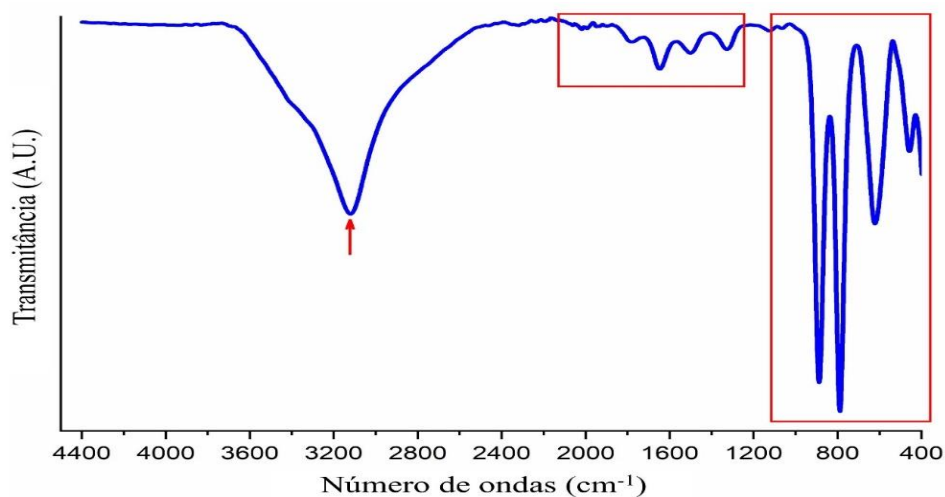
Hidrochar e grupos funcionais de superfície PVA foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier-FTIR, realizada em equipamento Piker Technologies com refletância total atenuada (ATR), na faixa espectral de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $4\text{ cm}^{-1}$  resolução.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do óxido de ferro

O padrão de infravermelho do óxido de ferro sintetizado confirma a presença da fase goethita (Figura 4). O espectro de infravermelho da goethita é caracterizado pela banda localizada em  $3125\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento OH. Bandas espectrais na região de  $795$  e  $895\text{ cm}^{-1}$  confere a superfície OH de flexão no plano Fe-OH-Fe. A banda na região de baixa frequência em  $650\text{ cm}^{-1}$  correspondem a Fe-O e Fe-OH.

Figura 4: Espectro de infravermelho do óxido de ferro sintetizado.



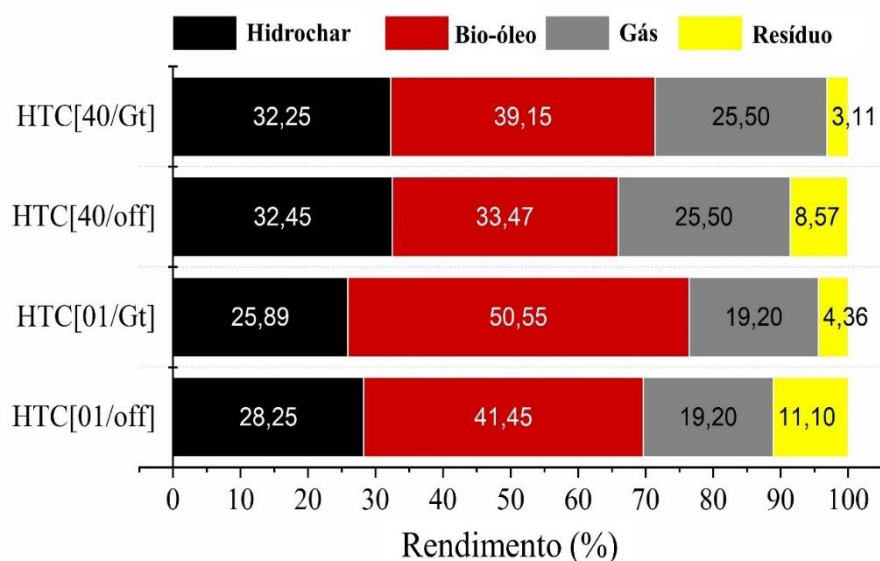
Fonte: Do autor (2023)

### 4.2 Rendimento de hidrochars

A Figura 5 apresenta os rendimentos em massa de hidrochars e bio-óleo. Observou-se uma maior formação de hidrochar e resíduos nos compostos HTC[40/off] e HTC[01/off]. Por outro lado, nas reações com catalizador, houve uma maior predisposição para a formação de bio-óleo e quantidades menores de resíduos.



Figura 5:Rendimento dos produtos da carbonização hidrotérmica de resíduo PVA do café.



Fonte: Do autor (2023)

Quando as reações ocorreram em pressões de 40 bar, foram obtidos maiores rendimentos de hidrochars. O material HTC[40/off] apresentou o maior rendimento de hidrochar, com um valor relativamente próximo ao tratamento com goethita. Já nas pressões de 1 bar, observou-se uma maior formação de bio-óleo, destacando-se o material HTC[01/Gt] com o maior rendimento.

Os tratamentos submetidos à pressão inicial de 40 bar apresentaram os maiores rendimentos de hidrochar. O uso da goethita como catalizador no processo HTC favoreceu a formação de bio-óleo, indicando que a goethita tem uma maior preferência pela formação de bio-óleo em pressões baixas e mantém uma boa proporção de formação de hidrochar e bio-óleo em pressões mais altas.

### 4.3 Análises Qualitativa e Quantitativa

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados das análises de teor de cinzas, matéria volátil, teores de umidade, carbono fixo e composição elementar dos hidrochars. Hidrochar produzidos a 40bar de pressão inicial tinham teores de cinzas mais altos. As reações assistidas por goethita produziram hidrochars com maiores teores de cinzas. O HTC[01/Off] apresentou teor de cinzas próximo ao da cinzas precursora do material PVA. Pressão mais alta e óxido de ferro podem atuar de duas formas: (i) como facilitador de complexação inorgânica ou; (ii) atuando na quebra de componentes carbonáceos não relacionados a compostos inorgânicos, aumentando a proporção de cinzas. A presença de

goethita contribuiu para o aumento no teor de cinzas nos hidrochars HTC[01/Gt] e HTC[40/Gt], uma vez que não foi removido ao final do processo.

A presença da goethita durante o processo de carbonização hidrotérmica pode ter contribuído para o aumento na quantidade de voláteis produzidos, como mostrado na Tabela 2. O hidrochar produzido na pressão inicial 1bar, HTC[01/Gt], apresentou material mais volátil entre os hidrochars. Não foi possível estabelecer uma relação entre o teor de material volátil e a pressão inicial de carbonização hidrotérmica. As reações responsáveis pela geração de compostos voláteis na superfície dos hidrocarbonetos foram catalisadas pela goethita. Esse fenômeno pode estar relacionado a uma maior geração de bio-óleo em tratamento hidrotérmico assistidos por goethita, discutidos no tópico anterior.

O maior teor de umidade foi encontrado no material precursor (4,54%). Nas reações assistidas pela goethita produziu hidrochar com menor teor de umidade. Não foi possível estabelecer uma relação entre a pressão HTC e o teor de umidade no hidrochar. O material HTC[01/GT], apresentou um teor de umidade menor que os demais materiais. Devido à sua natureza vegetal, o defeito PVA possui água em sua composição estrutural após o processo de secagem e mesmo após o processo HTC.

Durante o processo de carbonização hidrotérmica, a goethita pode ter atuado de forma mais específica, em estruturas que continham água em sua composição, o que provocou uma diminuição no teor de umidade em hidrochars preparados com óxidos de ferro.

A pressão inicial de 40bar influenciou significativamente a redução do teor de carbono fixo nos hidrochars. O hidrochar HTC[01/off] obteve a maior quantidade de carbono fixo. Embora o defeito PVA tenha apresentado menor teor carbono fixo, o hidrochar HTC[40/GT] apresentou valores próximos a ele. A redução da matéria volátil está relacionada ao teor de carbono fixo, em que a alta pressão e a goethita foram agentes para a geração de material volátil a partir da decomposição do carbono fixo.

Tabela 2: Análises Qualitativas e Quantitativas

	PVA	HTC[01/off]	HTC[01/Gt]	HTC[40/off]	HTC[40/Gt]
<b>ANÁLISE QUALITATIVA</b>					
Teor Cinza	4.92	5.05	5.97	6.94	12.62
Teor Voláteis	88.21	76.73	85.19	81.19	83.01
Teor Umidade	4.54	2.70	1.61	1.73	1.65
Teor Carbono Fixo	2.33	15.52	7.22	9.68	2.72
<b>ANÁLISE QUANTITATIVA</b>					
N	3.16	3.21	2.97	3.04	2.83
C	46.47	68.55	67.07	71.10	67.27
H	6.98	6.40	6.64	7.17	6.53
S	0.11	0.07	0.07	0.10	0.09
O	38.35	18.48	16.14	8.00	11.13
H/C <sup>1</sup>	0.15	0.09	0.10	0.10	0.10
O/C <sup>1</sup>	0.83	0.32	0.34	0.26	0.34

<sup>1</sup>Os valores de H/C e O/C representam a razão atômica desses elementos

Fonte: Do autor (2023)

O material precursor e os hidrochars apresentam valores de N muito próximos. O teor de nitrogênio no hidrochar foi reduzido com a atividade da goethita e pressão inicial no meio reacional hidrotérmico. A influência da goethita e a alta pressão inicial no teor de nitrogênio nos hidrochars representam uma redução de cerca de 0,2% e 0,14% no teor de nitrogênio nos hidrochars, respectivamente.

O carbono esteve presente em maior quantidade no hidrochar do que no material precursor PVA. os hidrochars apresentaram menor valor de carbono nas reações HTC que ocorreram na presença de goethita. O processo HTC a uma pressão inicial de 40bar, na ausência de goethita, promoveu a geração de hidrochars com maior teor de carbono.

O teor de hidrogênio nos hidrochars, e destes com o precursor, apresentou pouca diferença. Era impossível determinar com segurança uma relação entre o catalisador, a pressão inicial e a quantidade de hidrogênio nos hidrochars.

O teor de enxofre no material precursor e nos respectivos hidrochars foram baixos, em torno de 0,1%. Embora não tenha sido possível observar uma relação entre as variáveis de reação do processo HTC, catalisador e pressão inicial, com o teor de enxofre

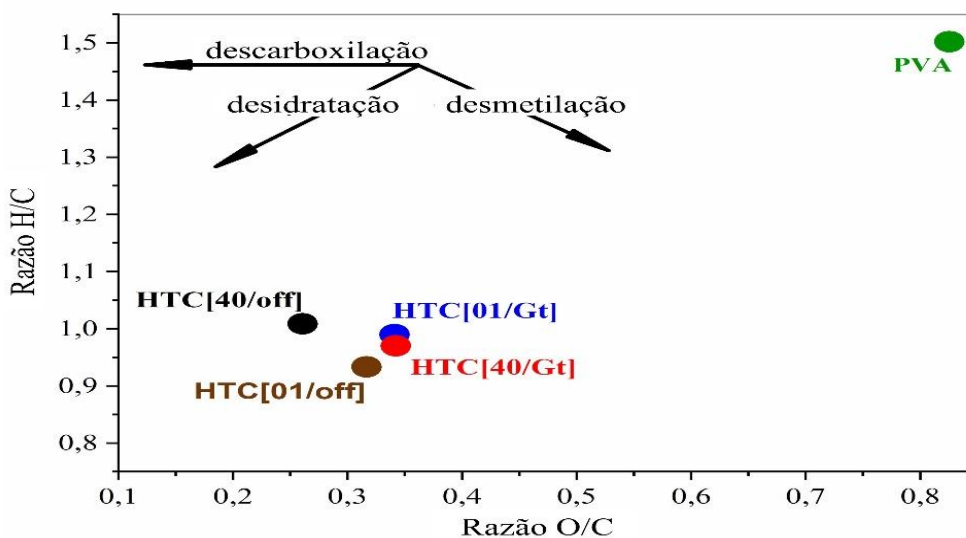
nos materiais, o PVA apresentou maior teor de enxofre do que os hidrochars, principalmente naqueles obtidos a pressão inicial de 1 bar.

O tratamento de carbonização hidrotérmica diminuiu o teor de oxigênio nos hidrochars. Os hidrochars obtidos a uma pressão inicial de 40 bar, tanto na presença como ausência do catalisador, apresentaram teores mais baixos de oxigênio/hidrochar. reações assistidas pela goethita proporcionaram a redução do oxigênio no hidrochar preparado nas reações sob pressão inicial de 1 bar.

Pela razão atômica O/C estima-se o ganho ou perda de grupos funcionais oxigenados, a razão H/C indica o grau de carbonização de cada tratamento. A relação H/C foi menor no hidrochars do que no material precursor. Entre o hidrochar, as proporções de hidrogênio e carbono foram praticamente as mesmas. A redução da relação H/C pode estar relacionada a criação de sistemas conjugados. A relação O/C no hidrochar, em relação ao precursor, foi reduzida, ficando mais evidente no tratamento hidrotérmico que ocorreu a 40 bar de pressão inicial sem a baixa relação O/C podem ser anuladas na presença de óxido de ferro em alta pressão.

A partir dos valores plotados das razões molares H/C e O/C, o diagrama de VAN KREVELEN (Figura 6) foi criado para estimar os caminhos de reação durante a formação de hidrochar em cada tratamento (SEVILLA; FUERTES, 2009). Através do diagrama é possível observar que os hidrochars foram produzidos principalmente por reações de desidratação e descarboxilação.

Figura 6: Diagrama de Van Krevelen.



Fonte: Do autor (2023)

Os processos hidrotérmicos realizados na presença de goethita, tanto nas pressões iniciais de 1 bar quanto de 40bar, apresentaram semelhanças nos caminhos de reação

dentro do diagrama de Van Krevelen. As reações HTC assistidas pela goethita causaram alterações no material percussor, principalmente através de reações de desidratação.

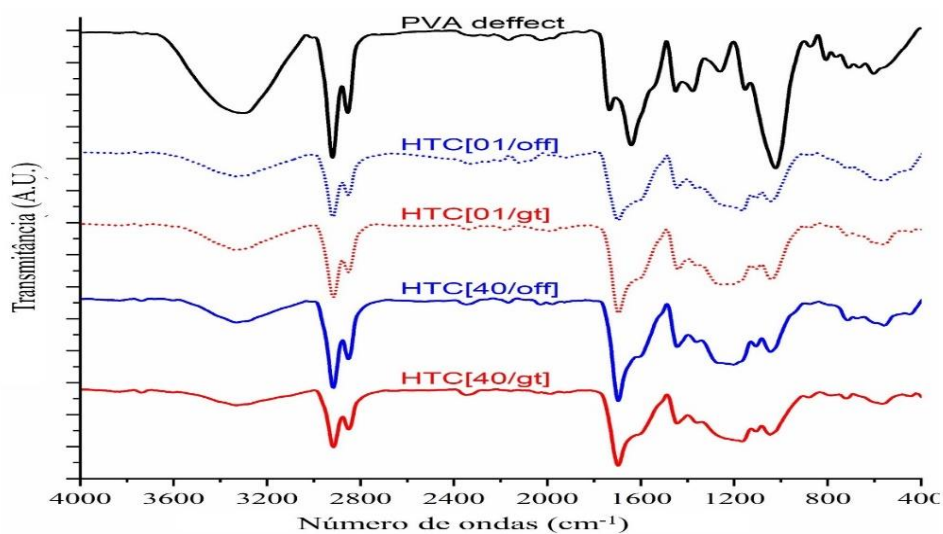
Os tratamentos hidrotérmicos realizados sem a presença de goethita tiveram efeitos mais significativos nas direções reacionais de desidratação e descarboxilação. O processo HTC realizado na pressão inicial de 40 bar mostrou uma maior tendência à descarboxilação, enquanto a pressão inicial de 1 bar promoveu reações de desidratação.

A goethita teve uma influência menor nas reações de descarboxilação e desidratação do que nas reações que ocorreram na sua ausência. Isso provavelmente se deve à ação do óxido de ferro na formação mais significativa de compostos voláteis de bio-óleo na superfície dos hidrochars, resultando em menor perda de carbono como  $\text{CO}_2$  e menos perdas de hidrogênio como  $\text{H}_2\text{O}$

#### 4.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada – FTIR-ATR

As alterações ocorridas no PVA após o processo de carbonização hidrotérmica na presença e ausência de catalisador foram investigadas por FTIR (Figura 8). A banda localizada na região de  $3397\text{ cm}^{-1}$  no espectro do PVA é atribuída à vibração de estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxila presente em compostos como polissacarídeos, fenólicos e água. Após os tratamentos propostos, essas bandas apresentaram diminuição de intensidade devido à perda de grupos OH causada pela reação de desidratação favorecida pelo aumento da temperatura (SANTANA et al., 2022).

Figura 8: FTIR dos hidrochars



Fonte: Do autor (2023)

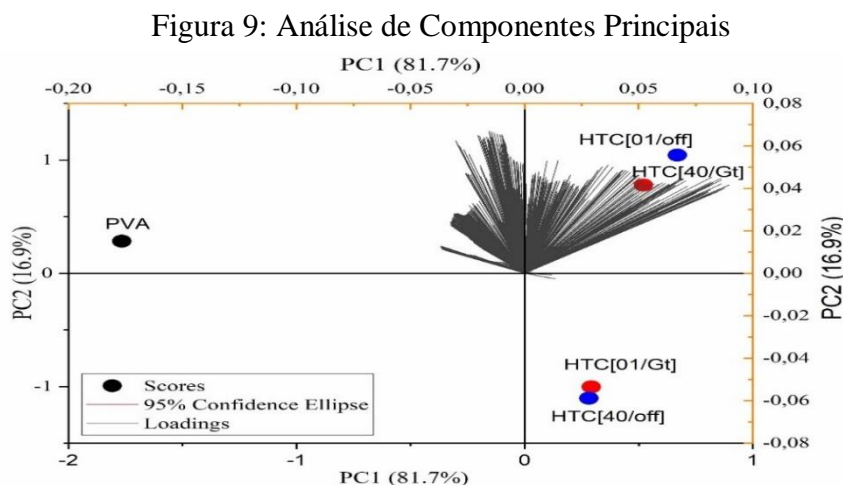
As bandas em 2915 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de estiramentos das ligações  $\text{CH}(\text{sp}^2)$  e  $\text{CH}(\text{sp}^3)$ , respectivamente. Observa-se uma diminuição dessas bandas após a carbonização hidrotérmica, sendo que o material HTC[40/off] apresenta uma variação menor. Essa discreta mudança no HTC[40/off] pode ser atribuída à recomposição molecular de compostos alifáticos na superfície do hidrochar, conferindo uma maior hidrofobicidade à sua superfície. (SANTANA et al., 2022)

Nas regiões de 1750 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ , são observadas bandas fortes e sobrepostas que correspondem a compostos contendo grupos carboxílicos. Houve uma redução nessas regiões, levando em consideração o PVA inicial, o que indica as reações de descarboxilação ocorridas durante a carbonização hidrotérmica. A presença de compostos carboxílicos nas superfícies dos hidrochars pode ser resultado da capacidade de retenção catiônica devido ao aumento das cargas negativas nas superfícies desses materiais (SANTANA et al., 2022).

A banda proeminente presente no PVA inicial na região de 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  é característica do estiramento das ligações (-C-O) e (-C-C) dos polissacarídeos. Essas bandas sofreram redução de intensidade e sobreposição, indicando as transformações, degradações ou repolimerizações dos carboidratos ocorridas durante o processo de carbonização hidrotérmica (SANTANA et al., 2022).

#### 4.5 Análise de Componentes Principais - PCA

Os resultados da PCA para os hidrochars com e sem goethita são ilustrados na figura 9. As componentes principais representam 95% da variância total do espectro, sendo a componente principal 1 (Pc1) responsável por 81,7% e a componente principal 2 (Pc2) por 16,9%.



Fonte: Do autor (2023)

Através das componentes principais, é possível observar uma diferença significativa entre os hidrochars e o defeito PVA. A Pc1 e Pc2 mostram uma semelhança marcante nos hidrochars HTC[01/Gt] e HTC[40/off], indicando que a presença de goethita em baixas pressões proporcionou uma superfície semelhante à do hidrochar produzido a 40bar sem a presença do óxido de ferro. Por outro lado, os hidrochars HTC[01/off] e HTC[40/Gt] estão consideravelmente distantes dos materiais HTC[01/Gt], HTC[40/off] e PVA, demonstrando uma diferença significativa em termos de superfície em comparação a esses materiais.

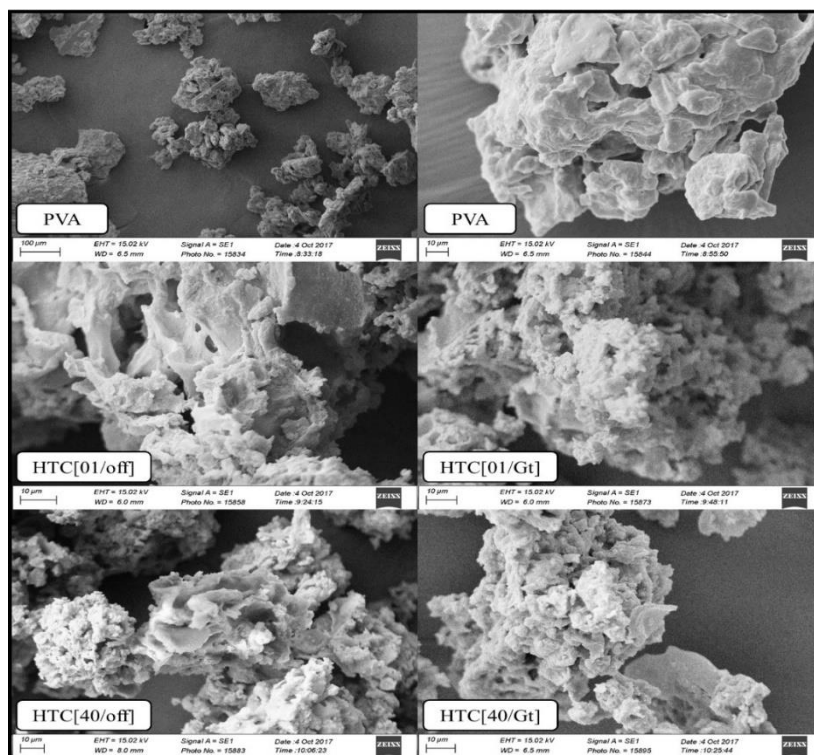
A PCA explica tanto as diferenças quanto as semelhanças entre os materiais HTC[01/off] e HTC[40/Gt]. Esses materiais são relativamente próximos, indicando que a goethita em alta pressão proporciona uma superfície semelhante aos materiais sintetizados em baixa pressão sem a presença do óxido de ferro.

A análise PCA evidencia as mudanças moleculares provocadas pela carbonização hidrotérmica, revelando que os hidrochars obtidos são compostos totalmente diferentes do material de partida, o PVA.

#### 4.6 Microscopia eletrônica de varredura – SEM

A análise superficial dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e está apresentada na Figura 10.

Figura 10: Micrografias dos hidrochars.



Fonte: Do autor (2023)

A análise de SEM demonstrou mudanças morfológicas significativas nas superfícies dos hidrochars. O hidrochar obtido a baixa pressão e na ausência de goethita, apresentou uma morfologia de superfície mais lisa e com cavidades grandes. Já o hidrochar com óxido de ferro na pressão de 1bar, demonstra uma maior deformação da superfície o que proporciona alta rugosidade e porosidade do material.

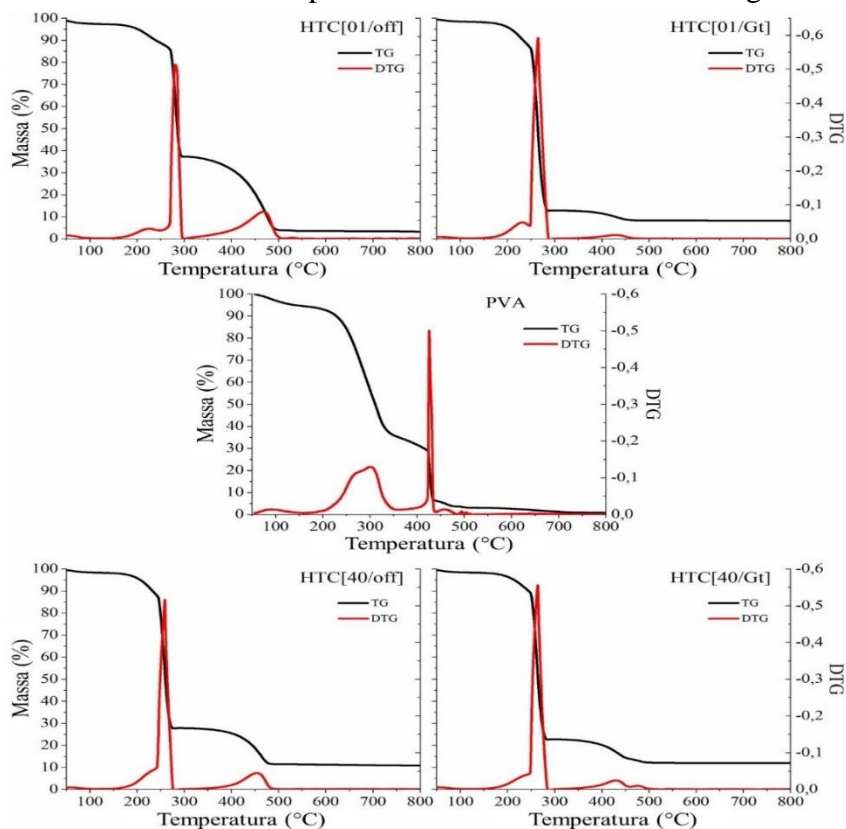
É observado que o hidrochar em pressão de 40 bar, sem a presença de goethita, sofreu uma grande deformidade superficial, levando a uma rugosidade, porosidade e vacâncias bem distribuídas e grandes.

O hidrochar HTC[40/Gt], demonstra uma boa rugosidade e um número de poros considerável e grânulos menores se comparados com os demais. Todos os materiais apresentaram boas características superficiais o que é fundamental para promover uma maior capacidade de retenção de íons e adsorção de moléculas orgânicas.

#### 4.7 Análise termogravimétrica

Os materiais foram submetidos à análise de TG e DTG com o objetivo de investigar seus diferentes comportamentos térmicos. Os resultados são apresentados na Figura 11, revelando três estágios distintos de perda de massa.

Figura 11: Curva TG e DTG precursor e hidrochars com e sem goethita.



Fonte: Do autor (2023)



No primeiro estágio, observa-se uma perda de massa relativamente baixa, entre 50°C e 150°C, que está associada ao teor de umidade presente no material. A carbonização hidrotérmica resulta em hidrochars com e sem goethita, os quais apresentam um teor reduzido de água dissociada. Um dos motivos aparentes para isso está relacionado à hidrofobicidade dos hidrochars (SANTOS SANTANA et al., 2020).

Os picos do segundo e terceiro estágios são referentes à perda de massa durante a combustão. Na faixa de temperatura entre 200°C e 350°C, ocorre a desvolatilização da hemicelulose e celulose, acompanhada da volatilização que inicia a fragmentação das partículas sólidas (SANTOS SANTANA et al., 2020).

Por meio da DTG, foram identificados os picos de perdas de massa no segundo estágio: 297,8°C para o PVA; 276°C para o HTC[01/off]; 268°C para o HTC[01/Gt]; 255°C para o HTC[40/off] e 265°C para o HTC[40/gt]. O PVA apresenta um pico nessa região menor e mais amplo em comparação aos hidrochars, possivelmente devido à presença significativa de polissacarídeos estruturais, o que prolonga o processo de perda de massa (SANTOS SANTANA et al., 2020). observou-se que os hidrochars na segunda região apresentaram uma redução no pico de análise, resultado do processo de carbonização hidrotérmico, que leva à redução dos polissacarídeos presentes nos materiais.

O terceiro estágio, na faixa de temperatura entre 350°C e 500°C, refere-se à oxidação do carbono fixo, indicando a queima de certas quantidades de lignina e carvão. O composto PVA apresenta um pico alto e estreito nessa faixa, reflexo da perda de massa pela queima da lignina e carvão. O HTC[01/off] exibiu um pico relativamente alto deslocado para temperaturas mais elevadas, devido à maior porcentagem de carbono fixo presente no material. O material HTC[40/off] mostrou um pico moderado nessa região, em virtude do aumento de pressão que volatiliza uma parte significativa do carbono fixo. Os materiais HTC[01/Gt] e HTC[40/Gt] apresenta baixa atividade nessa região, indicando que a influência da goethita, juntamente com a pressão, resultou em materiais com baixos índices de carbono fixo.

## 5 CONCLUSÃO

As propriedades e a estrutura do PVA foram modificadas através do processo de carbonização hidrotérmica, resultando em materiais substancialmente diferentes do original. A utilização do óxido de ferro goethita como catalizador desencadeou reações predominantemente de desidratação, levando à formação de hidrochar. Além disso, o uso

do óxido estimulou a produção de bio-óleo e causou alterações significativas nas superfícies e estrutura do hidrochar.

Sob a influência da pressão, a síntese do hidrochar ocorreu principalmente por descarboxilação e desidratação. O hidrochar obtido em baixa pressão apresentou uma maior quantidade de carbono fixo, enquanto aquele produzido em alta pressão exibiu um teor de carbono fixo menor, indicando uma redução significativa com o aumento da pressão. A influência da pressão também provocou mudanças relevantes nas superfícies e estruturas dos materiais, sendo que a maior alteração superficial foi observada para o hidrochar de maior pressão.

## REFERÊNCIAS

- AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S. **A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, abr. 2011.
- AMEEN, M. et al. Effect of acid catalysts on hydrothermal carbonization of Malaysian oil palm residues (leaves, fronds, and shells) for hydrochar production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 103–114, 2022.
- ASHOKKUMAR, V. et al. **Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2022.
- AZZAZ, A. A. et al. Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 127, 1 jul. 2020.
- BILLER, P.; ROSS, A. B. Production of biofuels via hydrothermal conversion. Em: **Handbook of Biofuels Production**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 509–547.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. [s.l.] Wiley, 2003.
- DI DOMENICO ZIERO, H. et al. An overview of subcritical and supercritical water treatment of different biomasses for protein and amino acids production and recovery. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 1 out. 2020.
- FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 160–177, mar. 2010.
- HASHAIKEH, R. et al. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. **Fuel**, v. 86, n. 10–11, p. 1614–1622, jul. 2007.
- HEEGER, A. et al. Bioactives of coffee cherry pulp and its utilisation for production of Cascara beverage. **Food Chemistry**, v. 221, p. 969–975, 15 abr. 2017.

- KHAN, T. A. et al. **Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review.** *Biomass and Bioenergy* Elsevier Ltd, , 1 nov. 2019.
- KNEŽEVIĆ, D.; VAN SWAAIJ, W.; KERSTEN, S. Hydrothermal conversion of biomass. II. conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 1, p. 104–112, 6 jan. 2010.
- KRUSE, A. **Supercritical water gasification.** *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, set. 2008.
- KUMAR, A.; SAINI, K.; BHASKAR, T. **Hydochar and biochar: Production, physicochemical properties and techno-economic analysis.** *Bioresource Technology* Elsevier Ltd, , 1 ago. 2020.
- KUMAR, M.; OLAJIRE OYEDUN, A.; KUMAR, A. **A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 1 jan. 2018.
- LACHOS-PEREZ, D. et al. **Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities.** *Bioresource Technology* Elsevier Ltd, , 1 jan. 2022a.
- LACHOS-PEREZ, D. et al. **Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities.** *Bioresource Technology* Elsevier Ltd, , 1 jan. 2022b.
- LU, J. et al. Catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae over mesoporous silica-based materials with site-separated acids and bases. *Fuel*, v. 279, 1 nov. 2020.
- LUCIAN, M. et al. Impact of hydrothermal carbonization conditions on the formation of hydrochars and secondary chars from the organic fraction of municipal solid waste. *Fuel*, v. 233, p. 257–268, 1 dez. 2018.
- MARZBALI, M. H. et al. **Wet organic waste treatment via hydrothermal processing: A critical review.** *Chemosphere* Elsevier Ltd, , 1 set. 2021.
- MESQUITA, A. M. **Wavenu mbe r/cm Applied Catalysis B: Environmental.** [s.l: s.n.].
- NIZAMUDDIN, S. et al. **An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 2017.
- PARKINSON, G. S. **Iron oxide surfaces.** *Surface Science Reports* Elsevier B.V., , 1 mar. 2016.
- PAULINE, A. L.; JOSEPH, K. **Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters.** *Fuel* Elsevier Ltd, , 1 nov. 2020.
- REZA, M. T. et al. Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. *Bioresource Technology*, v. 182, p. 336–344, 1 abr. 2015.

- SANTANA, M. S. et al. Structural, inorganic, and adsorptive properties of hydrochars obtained by hydrothermal carbonization of coffee waste. **Journal of Environmental Management**, v. 302, 15 jan. 2022.
- SANTOS, É. M. DOS et al. **Coffee by-products in topical formulations: A review. Trends in Food Science and Technology** Elsevier Ltd, , 1 maio 2021.
- SANTOS SANTANA, M. et al. Hydrochar production from defective coffee beans by hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 300, 1 mar. 2020.
- SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, ago. 2009.
- TER-OGANESSIAN, N. V.; GUDA, A. A.; SAKHNENKO, V. P. Multiferroic rust: magnetoelectric effect in  $\alpha$ -FeOOH. 19 jul. 2017.
- WANG, T. et al. **A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 jul. 2018.
- XU, Z. X. et al. A new method for removal of nitrogen in sewage sludge-derived hydrochar with hydrotalcite as the catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, 5 nov. 2020.
- YOUSEFIFAR, A. et al. An improved model for the kinetics of non-oxidative hydrothermal process. **Journal of Environmental Management**, v. 253, 1 jan. 2020.
- ZAHRAEE, S. M.; SHIWAKOTI, N.; STASINOPOULOS, P. **Biomass supply chain environmental and socio-economic analysis: 40-Years comprehensive review of methods, decision issues, sustainability challenges, and the way forward. Biomass and Bioenergy** Elsevier Ltd, , 1 nov. 2020.
- ZHANG, B. et al. Hydrothermal Treatment of Biomass Feedstocks for Sustainable Production of Chemicals, Fuels, and Materials: Progress and Perspectives. **Chemical Reviews**, 9 maio 2023.
- ZHANG, X.; ZHANG, L.; LI, A. Co-hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and waste polyvinyl chloride for high-quality solid fuel production: Hydrochar properties and its combustion and pyrolysis behaviors. **Bioresource Technology**, v. 294, 1 dez. 2019.
- ZHANG, Z. et al. **Biowaste hydrothermal carbonization for hydrochar valorization: Skeleton structure, conversion pathways and clean biofuel applications. Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2021.
- ZHU, X. et al. Environmental performances of hydrochar-derived magnetic carbon composite affected by its carbonaceous precursor. **RSC Advances**, v. 5, n. 75, p. 60713–60722, 2015.