



MOZARTE SANTOS SANTANA

**PRODUÇÃO DE *HYDROCHARS* A PARTIR DE RESÍDUOS DE
GRÃOS DEFEITUOSOS DE CAFÉ**

**LAVRAS-MG
2019**

MOZARTE SANTOS SANTANA

**PRODUÇÃO DE *HYDROCHARS* A PARTIR DE RESÍDUOS DE GRÃOS
DEFEITUOSOS DE CAFÉ**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

**LAVRAS-MG
2019**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Santana, Mozarte Santos.

Produção de *hydrochars* a partir de resíduos de grãos
defeituosos de café / Mozarte Santos Santana. - 2019.

75 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2019.
Bibliografia.

1. Água subcrítica. 2. Defeito PVA. 3. Biocombustível sólido.
I. Guerreiro, Mário César. II. Título.

MOZARTE SANTOS SANTANA

**PRODUÇÃO DE *HYDROCHARS* A PARTIR DE RESÍDUOS DE GRÃOS
DEFEITUOSOS DE CAFÉ**

**HYDROCHARS PRODUCTION FROM RESIDUES OF DEFECTIVE COFFEE
BEANS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADO em 28 de fevereiro 2019.

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dra. Maria Lúcia Bianchi UFLA

Dr. Juliano Elvis de Oliveira UFLA

Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira UFSCar

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

**LAVRAS-MG
2019**

“Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes”

Isaac Newton

DEDICO

Aos meus pais, Osvaldino Borges Santana e Mara Andria dos Santos Santana, por todos os princípios transmitidos e pelo amor incondicional oferecidos, que fizeram deles os gigantes em quem me apoiei para poder enxergar mais longe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente à minha família por todo apoio e carinho, são eles: meu pai, Osvaldino Borges Santana, minha mãe, Mara Andria dos Santos Santana, meus irmãos Lucas Santos Santana e Jean Carlos Alvino dos Santos, e minha namorada Andreia Aparecida Antunes. Obrigado por tudo.

Sou muito grato ao meu orientador, Mário Cesar Guerreiro, por me apresentar uma área do conhecimento tão importante. Também pela amizade, orientação, confiança e ensinamentos, sempre de uma forma muito ética e humilde. Obrigado, Guerreiro.

Tenho enorme gratidão a todos os professores que de alguma forma contribuíram para minha formação. Aos técnicos do laboratório e demais funcionários, tanto da instituição quanto do departamento. São pessoas que fazem da UFLA e do DQI um lugar muito acolhedor.

Por fim, agradeço a Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química pela oportunidade de realizar este doutorado por meio do Programa de pós-graduação em Agroquímica. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida (código de fomento 001), e ao CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

RESUMO GERAL

A atividade agrícola é geradora de rejeitos e materiais mal aproveitados. Por serem de natureza vegetal, esses materiais, geralmente, são ricos em compostos lignocelulósicos, e aproveitar efetivamente os componentes da biomassa lignocelulósica é um grande passo para um melhor aproveitamento de resíduos ou coprodutos agrícolas. A carbonização hidrotérmica é uma tecnologia usada com a finalidade de realizar transformações químicas dos compostos lignocelulósicos e proporcionar materiais com características carbonáceas, os *hydrochars*, que lhe conferem uma vasta gama de aplicações. Esses materiais podem ser utilizados como condicionantes de solo, biocombustível sólido, adsorventes, precursores para compósitos e catalisadores. Nesse sentido esse trabalho teve o objetivo de preparar *hydrochars* a partir de resíduos de café e proporcionar um entendimento a respeito das condições hidrotérmicas como a temperatura e pressão na síntese de *hydrochars*, e assim propor uma solução mais adequada ao uso de grãos defeituosos de café. Esse trabalho está segmentado em duas partes. A introdução geral e o referencial teórico são apresentadas na Parte1. Na segunda parte são apresentados resultados na forma de artigo. O artigo oferece um entendimento da relação da temperatura de carbonização hidrotérmica com as propriedades carbonáceas do *hydrochar* obtidos a partir do defeito PVA, com potenciais aplicações como combustível e condicionante de solo.

Palavras chave: Água Subcrítica. Defeito PVA. Biocombustível sólido. Condicionante de solo.

GENERAL ABSTRACT

Agricultural activities generate wastes and low value materials. As agricultural waste is basically biomass, they are, in general, rich in lignocellulosic compounds, and a proper use of these materials can be a major step towards better utilization of agricultural residues or co-products. Hydrothermal carbonization is a technology used for the purpose of carrying out chemical transformations of the lignocellulosic compounds and providing materials with carbonaceous characteristics, the hydrochars, which give it a wide range of applications. These materials can be used as soil improvement, solid biofuels, adsorbents, precursors for composites and catalysts. In this sense, this work had the objective of preparing hydrochars from coffee residues black, immature, and brown (PVA) providing an understanding of the hydrothermal conditions such as temperature and pressure in the synthesis of hydrochars, and thus to propose a more adequate solution to the use of defective coffee beans. This work was divided into two chapters. The general introduction and theoretical framework are presented in Part 1. In the second part were presented results in the scientific paper form. The paper provides an understanding of the relationship of the hydrothermal carbonization temperature with the carbonaceous properties of the hydrochar obtained from the PVA defect, with potential applications as fuel and soil conditioning.

Keywords: Subcritical water. PVA defect. Solid biofuel. Soil improvement.

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|----|
| | PRIMEIRA PARTE | 10 |
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO | 13 |
| 2.1 | Resíduos agrícolas | 13 |
| 2.2 | Grãos defeituosos de café | 13 |
| 2.3 | Biomassa lignocelulósica | 14 |
| 2.3.1 | Celulose | 15 |
| 2.3.2 | Lignina | 15 |
| 2.3.3 | Hemicelulose | 16 |
| 2.3.4 | Extrativos | 17 |
| 2.4 | Conversão termoquímica | 17 |
| 2.5 | Processo hidrotérmico | 18 |
| 2.5.1 | Água subcrítica | 19 |
| 2.6 | Processo de carbonização hidrotérmica (HTC) | 20 |
| 2.6.1 | Fatores reacionais na formação do hydrochar | 21 |
| 2.6.2 | Aplicação do Hydrochar | 22 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 23 |
| | SEGUNDA PARTE - ARTIGO | 27 |
| | ARTIGO: PRODUÇÃO DE <i>HYDROCHAR</i> A PARTIR DE GRÃOS DEFEITUOSOS DE CAFÉ POR MEIO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA: APLICAÇÕES COMO CONDICIONANTE DE SOLO E COMBUSTÍVEL SÓLIDO | 28 |
| | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 74 |
| | ANEXO | 75 |

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A necessidade por alimentos e energia para atender os mais de sete bilhões de pessoas no mundo induz a uma pressão por maior eficiência produtiva na agricultura. Nos últimos anos, mesmo com as mais novas tecnologias de produção com o advento da revolução verde e a expansão de áreas agricultáveis, a agricultura moderna passou a enfrentar entraves recentes, não somente pelas demandas energéticas e alimentares de uma população crescente, mas também por necessidades ambientais recorrentes. Um dos principais meios para superar essas barreiras é o aproveitamento do resíduo gerado pela atividade agrícola, já que ao se utilizar o que era descartado ou subvalorizado, a produção se torna mais eficiente e menos danosa ao meio ambiente. Os resíduos agrícolas são produzidos em grandes quantidades e em uma ampla gama de variedades. Porém, pelo fato de serem na maior parte de origem vegetal, se assemelham por serem constituídos de biomassa lignocelulósica. A transformação efetiva desse tipo de resíduo é a chave principal para o seu melhor aproveitamento.

Ferramentas capazes de converter a biomassa em materiais com maior aplicabilidade vem sendo desenvolvidas nas últimas décadas. Tecnologias envolvendo processos físicos, químicos e biológicos são capazes de transformar resíduos lignocelulósicos em produtos com alto valor. Combustíveis, fertilizantes, aditivos, adsorventes, catalisadores e até mesmo “blocos primários de construção” na indústria química são exemplos de como resíduos vegetais podem ser melhor aproveitados. Tecnologias de conversão termoquímica, na qual envolvem o uso de altas temperaturas e catalisadores, são preferidas por se adequar em qualquer tipo de biomassa lignocelulósica, não se limitando a um ambiente biológico favorável e possibilitando o controle dos caminhos reacionais de obtenção dos produtos desejáveis.

Em processos convencionais de conversão térmica, a simples necessidade de pré-tratamentos para a separação ou secagem do resíduo e as elevadas temperaturas reduzem a eficácia do processo, degradam moléculas de interesse industrial e ainda proporcionam um ambiente inadequado ao uso de catalisadores. A conversão hidrotérmica, aquela que envolve água em temperatura acima de 100 °C e pressão suficiente para permanecer líquida, proporcionam vantagens diante das tecnologias de conversão termoquímica por superar os entraves mencionados. O meio reacional em água subcrítica cria condições necessárias às transformações da biomassa lignocelulósica em menor temperatura e sem a necessidade de secagem, além de facilitar a atividade de catalisadores em fase aquosa. O processo hidrotérmico gera produtos em diferentes fases (sólidos, bioóleo, fase aquosa, gases). A formação de

produtos sólidos, conhecido como *hydrochars* possuem uma gama extensa de aplicabilidade e será o objeto de estudo nesse trabalho.

A obtenção do *hydrochar* durante o processo de conversão hidrotérmica de materiais lignocelulósicos ocorre de duas maneiras: *a)* em função do material remanescente que resiste a condições de degradação térmica e *b)* por meio da polimerização de componentes carbonáceos que resultam da decomposição do material precursor. Além disso, o resultado do *hydrochar* depende fundamentalmente da composição do material lignocelulósico precursor e da temperatura e pressão do processo de carbonização. A adição de catalisadores pode resultar na modificação do meio reacional e interferir na produção e características do *hydrochar*.

A obtenção do *hydrochar* durante o processo de conversão hidrotérmica de materiais lignocelulósicos ocorre de duas maneiras: *a)* em função do material remanescente que resiste a condições de degradação térmica e *b)* por meio da polimerização de componentes carbonáceos que resultam da decomposição do material precursor. Além disso, o resultado do *hydrochar* depende fundamentalmente da composição do material lignocelulósico precursor e da temperatura e pressão do processo de carbonização. A adição de catalisadores pode resultar na modificação do meio reacional e interferir na produção e características do *hydrochar*.

A utilização de *hydrochar* tem alcançado alguns destaques como biocombustíveis sólidos, adsorventes de moléculas orgânicas, imobilizadores de metais pesados, precursores de catalisadores e novos materiais. O entendimento da formação de *hydrochars* em função de novos precursores e parâmetros reacionais são fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias hidrotérmicas que permitam um aproveitamento mais valioso dos resíduos gerados que são descartados ou subaproveitados na agricultura.

Neste estudo foram utilizados grãos de café defeituosos, conhecido como defeito PVA (grãos pretos, verdes e ardidos). A preocupação em utilizar grãos defeituosos de café se justifica pela importância do café no cenário nacional e mundial e por sua subutilização que se dá por meio da torrefação, gerando um produto alimentar de baixa qualidade. O defeito PVA possui grandes quantidades de substâncias lignocelulósicas e outros compostos orgânicos, além de ser produzido em grandes quantidades, o que o torna um material adequado ao processo de carbonização hidrotérmica. O objetivo geral desse trabalho foi produzir *hydrochars* a partir de grãos defeituosos de café, avaliar propriedades reacionais do processo de conversão hidrotérmica e caracterizá-los a fim de entender possíveis aplicações. No artigo contido nessa tese, o objetivo foi caracterizar e elucidar a formação do *hydrochar* em função da temperatura de carbonização hidrotérmica e estudar possíveis aplicações energéticas e agrônomicas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Resíduos agrícolas

Resíduo agroindustrial é um termo geral para substâncias orgânicas descartadas por seres humanos no processo de produção agrícola e inclui principalmente resíduos vegetais e animais, como restos de plantas e estrumes de gados e aves. Populações isoladas que produzem resíduos domésticos rurais também podem ser compreendidas como geradoras de resíduos agroindustriais (OBI; UGWUISHIWU; NWAKAIRE, 2016).

Os resíduos sólidos agroindustriais estão associados a problemas importantes: a biomassa de resíduos agrícolas decomposta emite metano e lixiviados e os agricultores normalmente queimam resíduos sólidos agrícolas locais que produzem não apenas dióxido de carbono (CO₂), mas também outros poluentes gasosos como nitróxidos e voláteis e líquidos contaminantes. O manejo adequado de resíduos de biomassa agrícola pode diminuir a contaminação da água e do solo, amenizar as ações promotoras de mudanças climáticas, reduzir a poluição do ar e a degradação ambiental (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP, 2009).

A biomassa lignocelulósica tem as principais vantagens de ser uma fonte renovável de carbono e disponível em oferta abundante de fontes variadas. Essas fontes não estão sujeitas a conflitos fundamentais - “alimentos ou combustível?” - que afetam muitos propósitos da matéria-prima da biomassa cultivada. Os resíduos agrícolas, em particular, fornecem grandes quantidades de biomassa com propriedades consistentes, mas não possuem a densidade necessária para serem economicamente transportados até o ponto de uso para a produção de energia, o que torna necessário a densificação da biomassa agroindustrial antes do seu uso como energia (BAJWA *et al.*, 2018).

2.2 Grãos defeituosos de café

O café é a segunda maior *commodity* negociada internacionalmente e, portanto, desempenha um papel vital na balança comercial entre países desenvolvidos e em desenvolvimento. O café é um importante agente de desenvolvimento social e uma grande fonte de emprego rural, proporcionando um meio de vida para cerca de 125 milhões de pessoas em todo o mundo (INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2019).

A presença de grãos pretos, verdes e ardidos, também conhecido como defeito PVA, é uma alteração provocada por fatores internos, como alterações fisiológicas e bioquímicas ou doenças. Assim como fatores externos, como condição ambiental, colheita fora de época ou manejo inadequado da cultura. Na maioria das vezes esses defeitos surgem no período de colheita e pós colheita (RAMOS *et al.*, 2009). Os grãos verdes são defeitos provocados por uma colheita prematura, onde os frutos colhidos não são suficientemente maduros ou por não amadurecerem devido a limitações fisiológicas. Os grãos ardidos são gerados a partir de uma fermentação interna de sólidos e água presentes no fruto mesmo após a maturação devido a fatores internos, alterações climáticas, como umidade elevada, ou ainda por uma colheita atrasada. Os grãos pretos podem surgir a partir dos mesmos motivos dos grãos ardidos, porém estão num estágio maior de fermentação interna pelo fato dos frutos terem direto contato com o chão ou serem agravados por microrganismos (TOCI; FARAH, 2008).

Como geralmente os frutos do café não atingem a maturação ao mesmo tempo, essas formas de colheita podem produzir frutos em diferentes pontos de maturação. Além de frutas nos ramos, as frutas que oxidam ou fermentam depois de cair no chão são frequentemente coletadas no final da época de colheita. Por todas essas razões, cerca de 20% da produção brasileira de café contém grãos defeituosos e são considerados inadequados para exportação (TOCI; FARAH, 2008). A qualidade dos grãos ao final do processamento influencia o preço alcançado quando vendidos no mercado e, portanto, defeitos nos grãos de café são indesejáveis, pois diminuem a qualidade do café (TANIWAKI *et al.*, 2014).

2.3 Biomassa lignocelulósica

A biomassa representa os materiais biológicos de plantas ou animais e seus resíduos e resíduos derivados, é uma matéria biológica que incorpora toda a matéria viva na terra. A biomassa vegetal ou compostos lignocelulósicos, consistem principalmente de celulose, hemiceluloses, lignina, pequenas quantidades de extrativos, gorduras, proteínas, açúcares, água, cinzas, além de outras substâncias orgânicas adicionais (CHEW; DOSHI, 2011).

Materiais lignocelulósicos, por apresentar uma forte cristalinidade estrutural, se tornam rígidos e mais difíceis de processar. Além disso, o projeto de uma estrutura de fluxo contínuo que envolva toda a complexidade desse tipo de matéria prima, levando em consideração os critérios de solubilidade, separação, heterogeneidade, traria uma operação muito cara e complexa. Assim, todo o arcabouço do processo seria penalizado economicamente. Apesar de ser uma fonte intrínseca de hidrogênio e carbono, o processamento da biomassa lignocelulósica

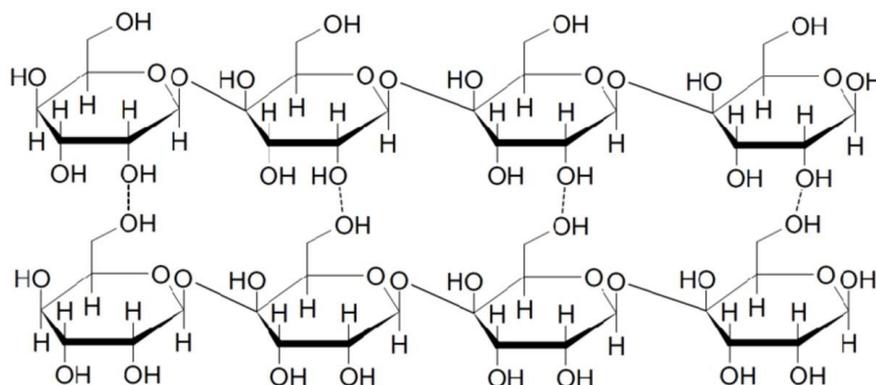
é limitado devido à quantidade substancial de oxigênio (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018).

O tipo ideal de biomassa para a produção de biocombustíveis vai depender de questões regionais, tais como a qualidade do solo, precipitação e clima. A biomassa pode ser produzida não só em terras agrícolas, mas também em florestas, ambientes aquáticos e terras áridas. A natureza disponibiliza uma vasta gama de estruturas a partir da biomassa vegetal. No entanto, a maior parte da biomassa lignocelulósica é constituída a partir de algumas monômeros orgânicos (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

2.3.1 Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante com uma produção mundial estimada de 1.512 t e é considerada uma fonte primária de material de biomassa (CAO *et al.*, 2009). A celulose é um importante componente estrutural das paredes celulares primárias de vegetais, plantas verdes, algas e algumas bactérias (Figura 1). A celulose é uma cadeia linear de monômeros de glicose, que são ligados via ligação glicosídica β -(1 \rightarrow 4) (PURANEN; ALAPURANEN; VEHMAANPERÄ, 2014).

Figura 1. Estrutura molecular da celulose



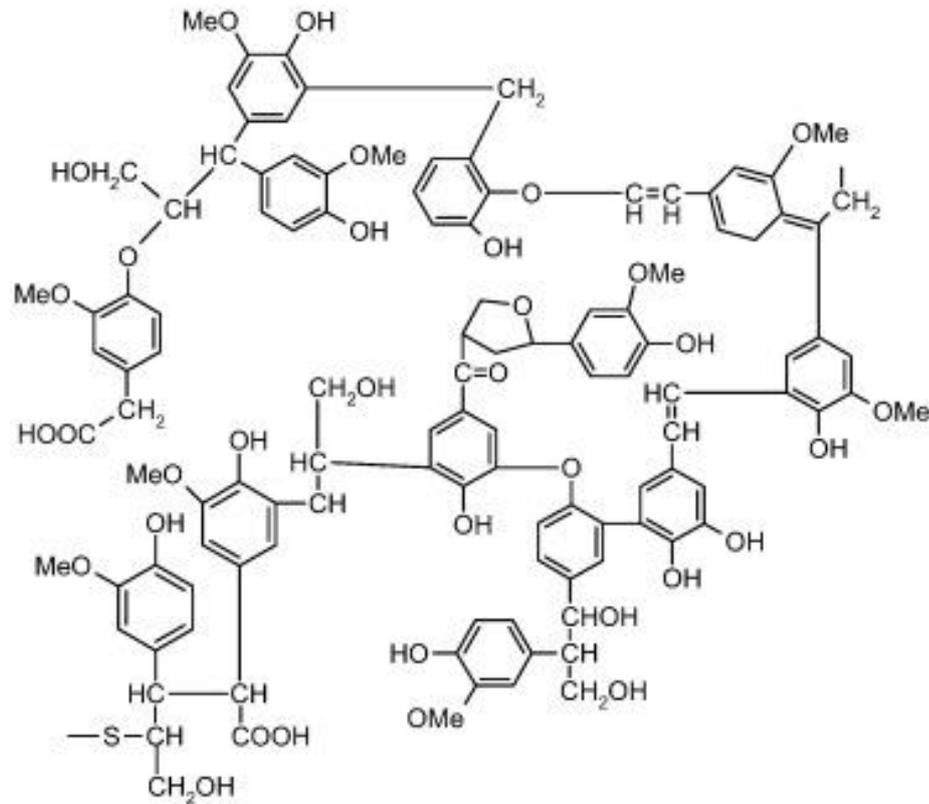
Fonte: Puranen, Alapuranen e Vehmaanperä (2014).

2.3.2 Lignina

A exploração de abordagens eficazes para a valorização da lignina em produtos valiosos atrai amplos interesses crescentes da comunidade científica. Ao liberar totalmente o potencial do recurso de bio-aromáticos mais abundante do mundo, subprodutos da lignina poderiam

potencializar a rentabilidade e a eficiência de carbono de todo o processo de uma biorrefinaria, acelerando assim a substituição de recursos fósseis por recursos renováveis em nossa sociedade (WANG et al., 2019). A lignina, um polímero natural, é um composto aromático no qual as unidades fenilpropano, com grupos hidroxila e metoxi, estão ligadas principalmente por ligações éter (SAVAGE, P E; LEVINE; HUELSMAN, 2010), como mostrado na Figura 2.

Figura 2. Modelo estrutural de um fragmento da lignina

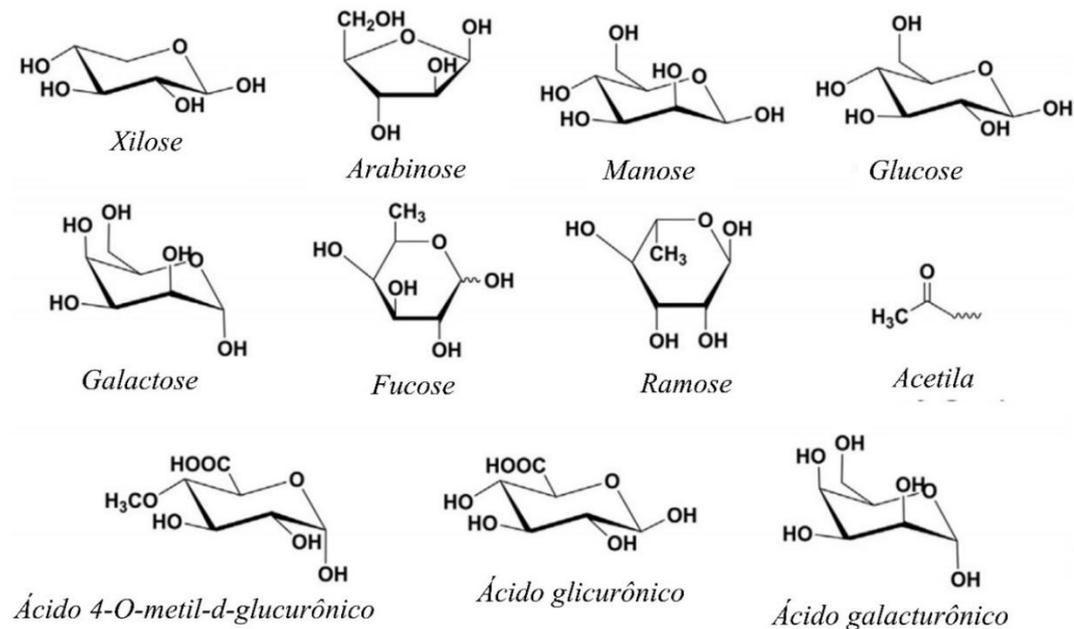


Fonte: Norgren e Edlund (2014).

2.3.3 Hemicelulose

As hemiceluloses são tipos de polissacarídeos da parede celular vegetal e o segundo polímero renovável mais abundante do mundo após a celulose em materiais lignocelulósicos, e representam um tipo de hetero-polissacarídeos com estrutura bastante complexa (PENG *et al.*, 2012). Na Figura 3 são mostrados os grupos funcionais que constituem a estrutura da hemicelulose, nos quais incluem pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glucose e galactose), ácidos hexurônicos (ácido 4-O-metil-d-glucurônico, ácido galacturônico e ácido glucurônico), pequenas quantidades de ramosse e fucose e grupos acetil (BARBIER *et al.*, 2012).

Figura 3. Monômeros constituintes das hemiceluloses



Fonte: Barbier et al. (2012).

2.3.4 Extrativos

As substâncias extrativas são um grupo de substâncias heterogêneas que podem ser extraídas da biomassa por vários solventes polares ou não polares (TELMO; LOUSADA, 2011). Os extrativos são compostos por uma gama de compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo proteínas, lipídios, ácidos graxos, açúcares, fenóis, terpenos e resinas. O tipo e a quantidade desses componentes variam de acordo com o tipo de planta. Embora os extrativos estejam em pequenas quantidades que normalmente representam menos de 2% do peso seco das plantas, eles são importantes contribuintes para certas características vegetais, como cor, cheiro, sabor e durabilidade (ROWELL, 2012).

2.4 Conversão termoquímica

As tecnologias de conversão termoquímica são baseadas na decomposição térmica da biomassa em combustíveis e produtos químicos valiosos. A conversão termoquímica da biomassa é um dos processos mais antigos que a humanidade tem explorado para uma variedade de finalidades, incluindo aquecimento, cozimento e produção de coque. As tecnologias de

conversão termoquímica incluem pirólise, processamento hidrotérmico, combustão e gaseificação (BROWN, 2011).

A liquefação termoquímica direta, a pirólise e a gaseificação são os processos termoquímicos mais relevantes para uma biorrefinaria de resíduos. Durante a última década, esses processos passaram por desenvolvimentos significativos por meio de pesquisas fundamentais e demonstrações em escala piloto (KIRTANIA, 2018). Durante processos de conversão termoquímica não aquosos, a biomassa experimenta sucessivamente torrefação e carbonização (abaixo de 400 ° C), pirólise rápida (400 e 700 °C), gaseificação (700 - 900 °C) e combustão (acima de 900 ° C), respectivamente, produzindo combustíveis sólidos concentrados de carbono, produtos de hidrocarbonetos líquidos e combustíveis gasosos, e liberando toda a energia diretamente na combustão.

O processamento hidrotérmico, também conhecido como “Hidrothermal Upgrading (HTUs)”, é uma tecnologia de conversão de biomassa introduzida pela Shell Oil Company nos anos 80. Neste método, a degradação térmica da biomassa ocorre na água e afeta as propriedades físico-químicas da água (BRUNNER, 2009). Conversões hidrotermais vêm com temperaturas amenas, mas normalmente na presença de água e alta pressão. A temperatura, pressão e taxa de aquecimento adequadas são cruciais para a conversão termoquímica e podem ser realizadas por vários reatores (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014; ZHANG, J.; ZHANG, X., 2019).

2.5 Processo hidrotérmico

O processamento hidrotérmico é um importante processo de conversão termoquímica que é usado para converter biomassa em produtos valiosos e biocombustíveis. O processo é geralmente realizado em água entre 150–374°C e sob pressões entre 4–22 MPa. A biomassa é degradada em pequenos componentes na água. Com base nos produtos alvo, i.e., bio-óleo, biogás ou bio-carbono, as condições do processo (temperatura, pressão e tempo) são escolhidas. Têm havido um esforço significativo na avaliação de vários recursos de biomassa para o processamento hidrotérmico, porque o processo é adequado para qualquer tipo de biomassa, incluindo a co-utilização de biomassa com materiais residuais (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014).

O fracionamento de biomassa em seus blocos de construção individuais representa um grande desafio para o conceito de biorrefinaria. Porém, a recalcitrância da matriz lignocelulósica e a alta cristalinidade da celulose dificultam a separação e degradação de

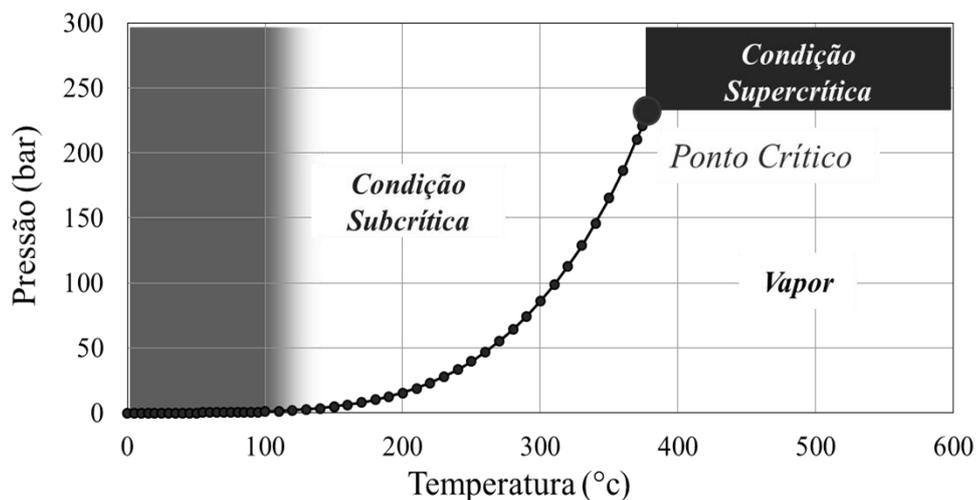
componentes de interesse químico, como os monômeros de açúcares e compostos fenólicos, típicos de sua estrutura. O processamento hidrotérmico fraciona a biomassa por sua hidrólise, no entanto, é necessário um conhecimento profundo dos princípios de hidrólise, uma vez que uma seleção inadequada dos parâmetros operacionais, como uma temperatura excessiva e um longo tempo de permanência, causa perdas drásticas de seletividade (COCERO et al., 2018).

2.5.1 Água subcrítica

Para a água, o ponto crítico ocorre em 374°C e 22,1MPa. Como mostrado na Figura 4, a água subcrítica é classificada abaixo do ponto crítico em uma faixa de temperatura de 100–370°C e sob pressão suficiente para permanecer em estado líquido (POURALI; ASGHARI; YOSHIDA, 2009). Nessas condições a solubilidade de materiais orgânicos e gases aumenta em várias ordens de grandeza e a própria água pode atuar como solvente, reagente e catalisador em aplicações industriais, incluindo extração e reações químicas (CARR; MAMMUCARI; FOSTER, 2011).

Muitas das propriedades anômalas da água são devidas a ligações de hidrogênio muito fortes. Por exemplo, a constante dielétrica da água diminui de $k = 80$ em CNTP para $k = 31$ a 225°C, $P = 100$ bar e finalmente para $k = 6$ no ponto crítico (374,15°C e 221,2 bar) devido à diminuição constante da eficácia das ligações de hidrogênio com o aumento da temperatura, isso acaba fornecendo uma fonte de íons hidrônio e hidróxido que podem atuar como espécies cataliticamente ativas em várias reações químicas (SIMSEK KUS, 2012).

Figura 4. Diagrama de fase da água.



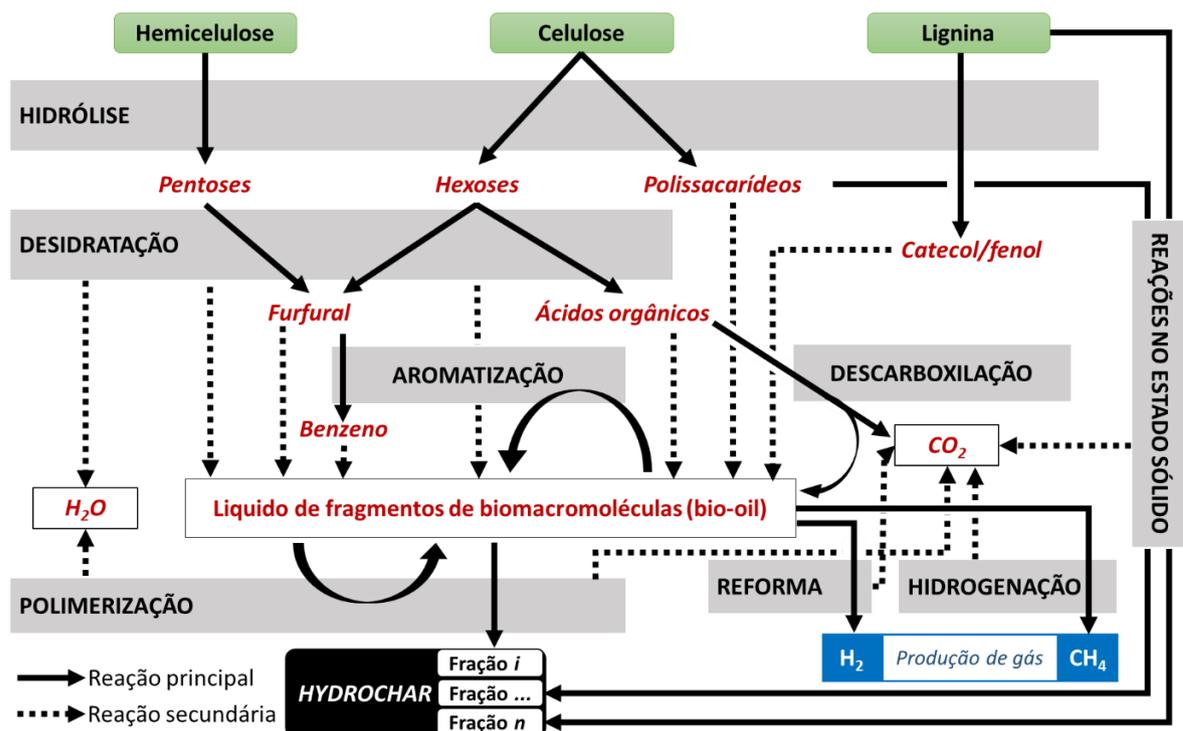
Fonte: Do autor (2019).

2.6 Processo de carbonização hidrotérmica (HTC)

A carbonização hidrotérmica representa uma poderosa plataforma de síntese de materiais para converter biomassa e derivados em materiais carbonáceos sustentáveis, denominado de *hydrochar*. Usando uma variedade de rotas bem definidas, materiais funcionais de carbono podem ser sintetizados apresentando uma ampla gama de morfologias, estruturas de poros e propriedades eletrônicas (MARINOVIC; PILEIDIS; TITIRICI, 2015).

Como mostrado na Figura 5, durante a carbonização hidrotérmica as modificações da estrutura do material ocorrem por hidrólise, desidratação, condensação e carbonização dos componentes principais da biomassa (JAIN; BALASUBRAMANIAN; SRINIVASAN, 2016; SEVILLA; FUERTES, 2009a).

Figura 5. Principais vias de reação da carbonização hidrotérmica.

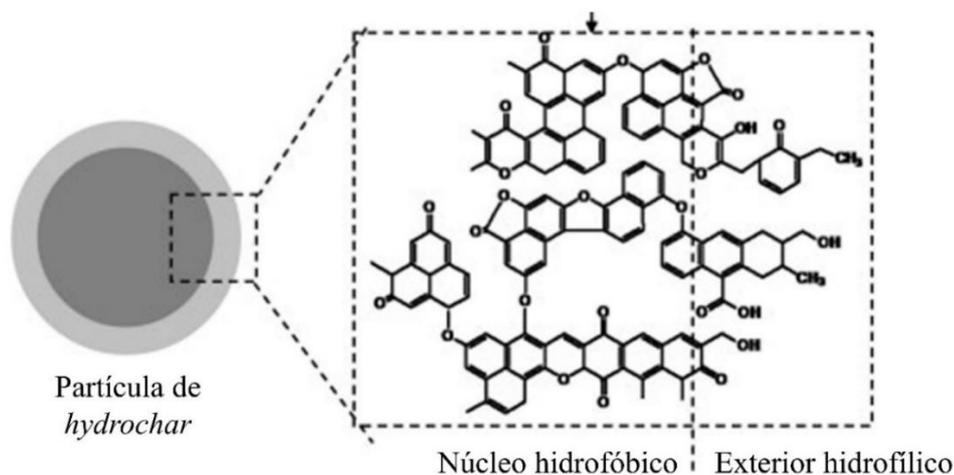


Fonte: adaptado de Kruse, Funke e Titirici (2013).

Dinjus et al. (2011), propuseram a formação do *char* a partir de materiais à base de lignina via (a) conversão de biomassa em sólido direto (carvão primário, isto é, restante não-liquefeito de biomassa / carvão poliaromático) enquanto Sevilla e Fuertes (2009b), propuseram a formação de *char* a partir de hidratos de carbono / celulose via (b) polimerização ou

condensação de monómeros dissolvidos gerados a partir da decomposição da biomassa - carvão secundário, isto é, produto de polimerização – Figura 6.

Figura 6. Partículas de *hydrochar* formadas pela carbonização hidrotérmica da celulose.



Fonte: Sevilla e Fuertes (2009b).

2.6.1 Fatores reacionais na formação do *hydrochar*

A temperatura representa um fator importante no processo HTC porque é um dos principais determinantes das propriedades da água que causam reações iônicas na região subcrítica (SAVAGE, 1999). A carbonização hidrotérmica ocorre a temperaturas em torno de 150 °C e produz uma quantidade maior de sólidos. Em temperaturas mais elevadas, 250 °C, a conversão hidrotérmica é potencializada, resultando a formação de produtos líquidos e gasosos, juntamente com produtos sólidos mais leves (NIZAMUDDIN *et al.*, 2017). Durante o processo HTC, a degradação / despolimerização da composição da biomassa ocorre a uma temperatura bastante baixa quando comparada com a pirólise (YAN *et al.*, 2009). As degradações de hemicelulose, celulose e lignina sob o processo de carbonização hidrotérmica começam em torno de 160, 220 e 250°C, respectivamente.

A pressão é outro fator que influencia significativamente a degradação da biomassa no processo de hidrólise. A decomposição da biomassa e a taxa de hidrólise podem ser controladas mantendo a pressão acima da pressão crítica do meio. Isto pode aumentar significativamente as vias de reações satisfatórias que favorecem termodinamicamente a conversão da biomassa em produtos valiosos. Durante a reação a densidade do solvente aumenta com o aumento da pressão, onde a maior taxa de extração e desintegração da biomassa é obtida pelo uso de

solventes de alta densidade (AKHTAR; AMIN, 2011). O efeito da pressão na HTC tem muita influência na formação de *hydrochars*. Altas pressões a altas temperaturas promovem a quebra da estrutura da biomassa rapidamente, o que favorece a obtenção de *hydrochars* de alta qualidade. Assim, o efeito do aumento da pressão é o aumento do papel na formação de *hydrochars* no processo HTC (NIZAMUDDIN *et al.*, 2017).

O uso de catalisadores no processo de carbonização hidrotérmica tem o objetivo de induzir caminhos reacionais desejáveis. Pequenas quantidades de agentes hidrolíticos ou catalisadores aumentam consideravelmente a capacidade de hidrólise (XU *et al.*, 2013). As características de um catalisador têm um significado importante para a formação de *hydrochar*, pois eles influenciam os efeitos que servem como uma “semente” na produção de *hydrochar* durante o processo de HTC, já que pequenas quantidades promovem um aumento na taxa de formação de *hydrochar*. Portanto, a difusão de partículas de catalisador na biomassa ajuda a degradar o composto de lignina e celulose para formar *hydrochar* durante o processo de HTC (NIZAMUDDIN *et al.*, 2017).

2.6.2 Aplicação do Hydrochar

Nos últimos anos, a carbonização hidrotérmica (HTC) tem sido considerada como um método alternativo de processamento de biomassa para a geração de produtos de maior valor agregado. Materiais do tipo *hydrochar* são baratos e podem ser facilmente preparados a partir de uma variedade de recursos usando processos termoquímicos em ampla gama de aplicações de uma maneira econômica em comparação com materiais de processos petroquímicos ou outros processos químicos (ZHANG, Z. *et al.*, 2019).

Devido suas propriedades intrínsecas, como área superficial relativamente grande, alto volume de poros, estabilidade a longo prazo e grupos funcionais superficiais enriquecidos, o *hydrochar* pode ser usado para uma variedade de propósitos, como tratamento de águas residuais, precursor de catalisadores, corretivo/condicionante de solo, aditivos para digestão e compostagem anaeróbica e armazenamento de energia (FANG *et al.*, 2018). O *hydrochar* obtido da biomassa renovável tem propriedades distintas em comparação com a pirólise, tais como grupos mais funcionais abundantes, grau de carbonização moderado e baixa acidez e porosidade. Portanto, cada vez mais atenção tem sido dada à preparação de *hydrochars* para otimização de suas propriedades, avaliação de benefícios ambientais, ativação para remediação ambiental e armazenamento de energia (ZHANG, S. *et al.*, 2019).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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**, Amsterdam, v. 15, n. 3, p. 1615–1624, Apr 2011.

BAJWA, D. S. et al. A review of densified solid biomass for energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 96, p. 296–305, Nov 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.040>> Acesso em: 15 dez. 2018.

BARBIER, J. et al. Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 46, p. 479–491, Nov 2012.

BROWN, R. C. **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power**. Chichester: J. Wiley, 2011.

BRUNNER, G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. **Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 47, n. 3, p. 373–381, Jan 2009.

CAO, Y. et al. Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 147, n. 1, p. 13–21, Apr 2009.

CARR, A. G.; MAMMUCARI, R.; FOSTER, N. R. A review of subcritical water as a solvent and its utilisation for the processing of hydrophobic organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 172, n. 1, p. 1–17, Aug 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.007>> Acesso em: 26 mar. 2018.

CHEW, J. J.; DOSHI, V. Recent advances in biomass pretreatment - Torrefaction fundamentals and technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 15, n. 8, p. 4212–4222, Oct 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.017>> Acesso em: 07 out. 2017.

COCERO, M. J. et al. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 133, p. 550–565, Mar 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.012>> Acesso em: 19 jan. 2019.

DINJUS, E.; KRUSE, A.; TRÖGER, N. Hydrothermal carbonization - 1. Influence of lignin in lignocelluloses. **Chemical Engineering and Technology**, Weinheim, v. 34, n. 12, p. 2037–2043, Nov 2011.

FANG, J. et al. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 57, p. 15–21, Jan 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026>> Acesso em: 02 dez. 2019.

GOLLAKOTA, A. R. K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 81, p. 1378–1392, Jan 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>> Acesso em: 29 ago. 2018.

HUBER, G.W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, Washington, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, Jun 2006.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO. Coffee Market Report: January, 2019. London, 2019. 7 p. Disponível em: <<https://bit.ly/2LJincd>>. Acesso em: 16 fev. 2019.

JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 283, p. 789–805, Jan 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>> Acesso em: 15 jul. 2018.

KIRTANIA, K. Thermochemical Conversion Processes for Waste Biorefinery. In: BHASKAR, T. et al. **Waste Biorefinery: Potential and Perspectives**. Amsterdam: Elsevier, 2018, cap. 4, p. 129-156.

KRUSE, A.; FUNKE, A.; TITIRICI, M. M. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. **Current Opinion in Chemical Biology**, London, v. 17, n. 3, p. 515–521, Jun 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2013.05.004>> Acesso em: 10 jul. 2018.

MARINOVIC, A.; PILEIDIS, F. D.; TITIRICI, M. M. Hydrothermal Carbonisation (HTC): History, State-of-the-Art and Chemistry. In: WHITE, R. J. **Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. cap. 5, p. 129-155.

NIZAMUDDIN, S. et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 73, p. 1289–1299, Jun 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>> Acesso em: 07 mai. 2018.

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, London, v. 19, n. 5, p. 409–416, Oct 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.08.004>> Acesso em: 21 set. 2018.

OBI, F.; UGWUISHIWU, B.; NWAKAIRE, J. Agricultural Waste Concept, Generation, Utilization and Management. **Nigerian Journal of Technology**, Abuja, v. 35, n. 4, p. 957–964, Oct 2016. Disponível em: <<https://www.ajol.info/index.php/njt/article/view/145674/135199>> Acesso em: 28 set. 2018.

PENG, F. et al. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**, New York, v. 30, n. 4, p. 879–903, Aug 2012.

POURALI, O.; ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials. **Food Chemistry**, London, v. 115, n. 1, p. 1–7, Jul 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.099>> Acesso em: 18 jan. 2019.

PURANEN, T.; ALAPURANEN, M.; VEHEMAANPERÄ, J. Trichoderma Enzymes for Textile Industries. In: GUPTA, V.K. et al. **Biotechnology and Biology of Trichoderma**. Amsterdam: Elsevier, 2014. cap 26, p. 351–362.

RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1139–1143, Mai 2009.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. 2nd ed. Florida: CRC, 2012.

SAVAGE, P. E.; LEVINE, R. B.; HUELSMAN, C. M. Hydrothermal Processing of Biomass. In: CROCKER, M. **Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2010. cap 8, p. 192–221.

SAVAGE, P. E. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. **Chemical Reviews**, Washington, v. 99, n. 2, p. 603–622, Jan 1999. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr9700989>> Acesso em: 01 mai. 2018.

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

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, New York, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, Aug 2009b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>> Acesso em: 12 jun. 2018.

SIMSEK KUS, N. Organic reactions in subcritical and supercritical water. **Tetrahedron**, Oxford, v. 68, n. 4, p. 949–958, Jan 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.10.070>> Acesso em: 29 abr. 2018.

TANIWAKI, M. H. et al. Ochratoxigenic fungi and ochratoxin A in defective coffee beans. **Food Research International**, London, v. 61, p. 161–166, Jul 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.12.032>> Acesso em: 23 jan. 2019.

TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.; BEKTAŞ, S. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 40, p. 673–687, Dec 2014.

TELMO, C.; LOUSADA, J. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 5, p. 1663–1667, May 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.038>> Acesso em: 03 nov. 2018

TOCI, A.T.; FARAH, A. Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers. **Food Chemistry**, London, v. 108, n. 3, p. 1133–1141, Jun 2008.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP. **Converting Waste Agricultural Biomass into a Resource: Compendium of Technologies**. Osaka, 2009. 441 p. Disponível em: <<https://bit.ly/2XuALaW>>. Acesso em: 19 mar. 2018.

WANG, H. et al. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. **Bioresource Technology**, Essex, v. 271, n. July 2018, p. 449–461, Jan 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>> Acesso em: 12 set. 2018.

XU, Q. et al. Hydrothermal carbonization of macroalgae and the effects of experimental parameters on the properties of hydrochars. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, v. 1, n. 9, p. 1092–1101, Jun 2013.

YAN, W. et al. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, Hoboken, v. 28, n. 3, p. 435–440, Aug 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ep.10385>> Acesso em: 13 jun. 2017.

ZHANG, J.; ZHANG, X. The thermochemical conversion of biomass into biofuels. In: Verma, D. et al. **Biomass, Biopolymer-Based Materials and Bioenergy: Construction, Biomedical and Other Industrial Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2019. cap. 15, p. 327–368.

ZHANG, S. et al. Hydrothermal Carbonization for Hydrochar Production and Its Application. In: OK, Y. S. E BOLAN, N. **Biochar from Biomass and Waste: Fundamentals and Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2019, cap. 15, p. 275–294.

ZHANG, Z. et al. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, Oxford, v. 171, p. 581–598, Mar 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.035>> Acesso em: 28 mar. 2019.

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

ARTIGO: PRODUÇÃO DE *HYDROCHARS* A PARTIR DE GRÃOS DEFEITUOSOS DE CAFÉ POR CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA: APLICAÇÕES COMO CONDICIONANTE DE SOLO E COMBUSTÍVEL SÓLIDO

ARTIGO

Artigo submetido à Revista *Bioresource Technology*

PRODUÇÃO DE *HYDROCHAR* A PARTIR DE GRÃOS DEFEITUOSOS DE CAFÉ POR MEIO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA: APLICAÇÕES COMO CONDICIONANTE DE SOLO E COMBUSTÍVEL SÓLIDO

RESUMO: Grãos defeituosos de café (defeito PVA) foram utilizados como matéria prima precursora para a produção do *hydrochar*. As reações foram realizadas em um reator de alta pressão em temperaturas de 150 °C, 200 °C e 250 °C e pressão autógena, por 40 minutos. Os *hydrochars* foram caracterizados por CHNO-S, TG/DTA e DSC, EDXRF, Espectrofotometria UV-Vis, FTIR-ART e MEV. Foram realizados testes de adsorção de moléculas de azul de metileno e calculados os parâmetros e cinética de combustão. Os resultados mostram que o *hydrochar* obtido por carbonização hidrotérmica da biomassa de café pode ser aplicado no solo devido a composição inorgânica, estrutura carbonácea, morfologias da superfície do material e a capacidade de adsorção de nutrientes e poluentes orgânicos. A temperatura de carbonização hidrotérmica foi fundamental para elevar valores energéticos como densidade energética de 1 para 1,43, melhorar o poder calorífico de 20,34 para 29,10 MJ.kg⁻¹, além de alterar o comportamento e cinética de combustão do *hydrochar*.

1. INTRODUÇÃO

O cultivo de café é uma das principais atividades agrícolas do mundo, sendo o Brasil o principal produtor. Atualmente a cafeicultura gera mais de 10 milhões de toneladas de grãos de café para abastecer o mercado da bebida mais consumido no mundo (International Coffee Organization, 2019), ao passo que grãos defeituosos que prejudicam a qualidade do produto também se inserem nessa quantia (Lisseth et al., 2019). Devido ao alto potencial de consumo mundial e a busca por bebidas de maior qualidade, a necessidade de utilização de grãos defeituosos de café que não sejam por meio do processamento para o consumo da bebida, surge como uma alternativa para criar novos produtos dentro da cadeia produtiva cafeeira e melhorar a qualidade do produto principal por selecionar grãos mais adequados para o consumo (Ramos et al., 2009).

O simples descarte desse material no solo pode acarretar algumas desvantagens como o tempo elevado de biodegradação, presença de fitopatógenos no material e composição tóxica/fenólica presente nos grãos de café (Hitzl et al., 2018; Shankar and Kumar, 2018; Taniwaki et al., 2014). Além dos entraves econômicos envolvidos, já que o uso de grãos defeituosos na torra para a produção do pó de café ocasiona uma perda significativa na qualidade da bebida, que em um mercado de consumo cada vez mais exigente, resulta em redução do valor do produto final (Oliveira et al., 2008). Melhorias físico-químicas em materiais lignocelulósicos proporcionadas por processos termoquímicos tem se tornado bastante atrativas, sendo uma oportunidade para desenvolver materiais de maior valor agregado e superar a necessidade de utilização dos grãos defeituosos na torra do café (Bach and Skreiberg, 2016). Neste sentido, tecnologias inerentes a transformação termoquímica da biomassa, como o processo hidrotérmico, permitem a formação do *hydrochar*, o qual pode ser utilizado dentro do próprio sistema agroindustrial, como combustível sólido ou condicionantes de solo, proporcionando maior viabilidade.

Na última década, os estudos sobre as melhorias termoquímicas de resíduos lignocelulósicos tem focado no processo hidrotérmico por oferecer vantagens como menor temperatura requerida, obtenção de compostos com baixo teor de oxigênio, adequação a materiais com alta umidade, produção de bioóleo de alta qualidade, extração de biomoléculas de interesse industrial (Robin et al., 2017; Tekin et al., 2014). Os *hydrochars* são materiais sólidos resultante de um processo de carbonização ocorrido em condições hidrotérmicas, ou seja, em água nas temperaturas de 150 e 250 °C sob pressão autógena, conhecido como carbonização hidrotérmica HTC (Funke et al., 2010). Sob condições hidrotermais a água apresenta características físico-químicas vantajosas para a transformação lignocelulósicas, como alto poder de ionização, elevada solubilidade e funcionalidades catalíticas. Durante o processamento HTC, as macromoléculas da matéria-prima sofrem reações de hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação para produzir um resíduo sólido – *hydrochar* (Ghanim et al., 2016). Com o desenvolvimento do processo de tratamento hidrotérmico de biomassa lignocelulósica, a utilização mais abrangente dos componentes residuais ou subutilizados da agroindústria submetidos a esse processo tem proporcionado uma gama de novos produtos (Cao et al., 2017), os caminhos reacionais levam a formação de gases, bioóleo, sólidos e extrativos na fase aquosa (Kruse and Dahmen, 2018), os quais potencializam a viabilidade de obtenção do produto desejado nesse tipo de tratamento.

Inicialmente, a utilização de *hydrochars* como combustível sólido poderia oferecer não apenas menor dependência por combustíveis fósseis, mas também alcançar os objetivos de

reduzir emissões de gases que contribuem para o efeito estufa (Basso et al., 2016). Indo mais além, as características desejáveis de um combustível propiciadas pela carbonização hidrotérmica como maior densidade energética, hidrofobicidade, alto poder calorífico, tornam o *hydrochar* um material adequado para ser utilizado para fins energéticos (Volpe and Fiori, 2017). Já a utilização dos *hydrochars* como condicionadores de solo minimiza problemas relacionados à baixa fertilidade e exportação de nutrientes pelo cultivo, melhoram a retenção de cátions no solo, proporcionam melhorias na atividade biológica, retém poluentes orgânicos e inorgânicos na superfície e aumentam a potencialidade de fixação de carbono atmosférico (Álvarez et al., 2017; Brassard et al., 2016; Idowu et al., 2017; Raimundo et al., 2019).

Neste trabalho utilizamos um importante resíduo da produção agrícola do café, grãos defeituosos (defeito PVA) como precursor na produção de *hydrochars*. O fato de a atividade cafeeira ser uma das atividades agrícolas mais importantes do mundo e que mais geram resíduos ou subprodutos agrícolas, desde sua produção até o consumo, compreender o potencial de utilização dos *hydrochar* obtidos a partir desse tipo de resíduo é fundamental para a escalada rumo as novas formas de obtenção de energia limpa e sustentável. Assim, propomos, por meio de um tratamento ambientalmente correto, a utilização de grãos defeituosos de café como precursor para a síntese do *hydrochar*. Portanto o objetivo desse estudo foi produzir *hydrochars* a partir da carbonização hidrotérmica de grão defeituosos de café em diferentes temperaturas e determinar os aspectos fundamentais que poderiam proporcionar sua utilização como um produto condicionante de solo ou biocombustível sólido.

2. METODOLOGIA

2.1 Matéria prima

Foi utilizado o resíduo da produção agrícola do café (*Coffea arabica*), grãos pretos, verdes e ardidos – Defeito PVA, do município de Guaxupé-MG, Brasil. Os grãos foram secos em estufa, a 60°C durante 24 horas, moídos e peneirados á granulometria entre 40 e 60 mesh e secos em estufa a 100 °C.

2.2 Preparação do *hydrochar*

Foi mensurado 10 g de defeito PVA de café e 100 mL de água deionizada. Todo o material foi alocado dentro do vaso do reator sob agitação constante. O experimento foi realizado em um micro reator de alta pressão, da marca Parr Instrument-4566 (Figura 1).

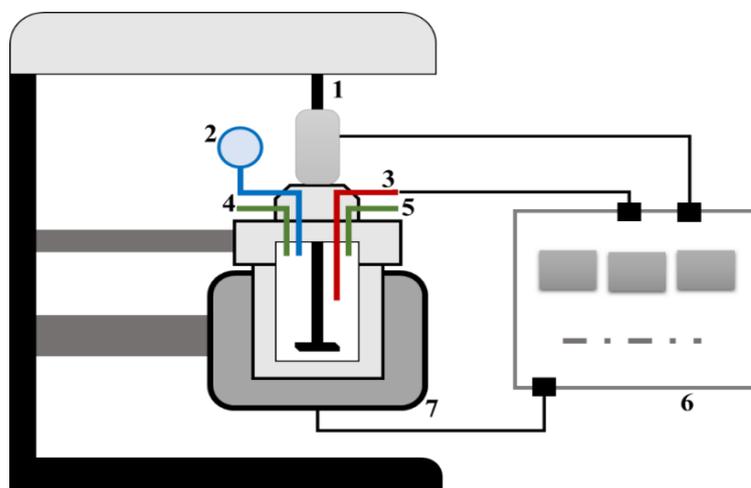


Figura 1. Esquema do reator Parr Instrument-4566, 1) agitador; 2) manômetro; 3) termopar tipo J; 4) saída de gás, 5) entrada de gás; 6) painel de controle; 7) manta de aquecimento.

Cada reação foi efetuada em diferentes temperaturas: 150°C (HC-150), 200°C (HC-200) e 250°C (HC-250) sob taxa de aquecimento de 8,5°C por minuto sob pressões autógenas. O tempo da reação foi de 40 minutos. Os *hydrochars* foram recuperados por filtração, e repetidamente lavados com água destilada até a obtenção de uma fase aquosa incolor, posteriormente foram secos a 105°C durante 24h. O rendimento da produção de *hydrochar* foi calculado pela Equação 1.

$$\text{Rendimento do Hydrochar (\%)} = \frac{\text{Massa seca do hydrochar}}{\text{Massa seca do precursor}} \times 100 \quad (1)$$

2.3 Análise elementar

2.3.1 Análise imediata e elementar

A análise qualitativa foi determinada por métodos termogravimétricos de acordo com o padrão europeu EN 14774-3:2009, EN 15148:2009 e EN 14775:2009 para os teores de umidade, matéria volátil e cinzas, respectivamente. O teor de carbono fixo (FC) foi calculado subtraindo o teor de cinzas e matérias voláteis (MV) de 100% em base seca,

$CF(\%)=100-[Umidade(\%)+Cinzas(\%)+MV(\%)]$. As quantitativas foram obtidas por um analisador universal da marca Elementar vario EL cube (Germany), para determinar os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. O teor de oxigênio foi calculado subtraindo C, N, H, S e o conteúdo de cinzas da massa total do material. O diagrama de *Van Krevelen* foi criado utilizando os valores das relações C, O e H para elucidar os caminhos reacionais para compreender a formação dos *hydrochars* e caracterizações carbonáceas.

2.3.2 Análise inorgânica

A análise elementar inorgânica - macronutrientes primários (P e K), macronutrientes secundários (Ca e Mg) e micronutrientes (Zn, Cu, Mn, Fe e Ti) - foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDSFRX). A quantidade de boro (B) foi determinada por espectrofotometria UV-Vis.

2.4 Análises térmicas (TG/DTA/DSC)

Análise térmica TG/DTA: a estabilidade térmica do material foi constatada pela análise termogravimétrica, utilizando o aparelho DTG-60H TG-DTA MOD 8065 D1, da Shimadzu (Japão), com um termistor de Pt e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como material de referência. Cerca de 5,0mg das amostras foram aquecidas a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ de 25°C a 700°C sob uma corrente constante de fluxo de ar ou nitrogênio a 50mL min^{-1} . O índice de termoestabilidade (TS) do defeito PVA e dos *hydrochars* foi calculado pelo método de Lopez-Capel et al (2005), descrito por Comino et al (2017), que é determinado ao dividir a fração recalcitrante pelas frações lábil e recalcitrante. A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial foi realizada em um equipamento DSC-60A da marca Shimadzu (Japão), a fim de obter informações sobre o fluxo de calor e determinar a energia de liberação durante a combustão.

2.5 Análises estruturais e morfológicas

2.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Os grupos funcionais da superfície dos *hydrochars* foram analisados pelo espectro de absorvância na região do infravermelho com transformada de Fourier FTIR, obtidas por um

equipamento de Refletância Total Atenuada (ATR) Piker Technologies modelo GladiATR, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura MEV, em um equipamento LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss SMT), empregando uma tensão de 25kV. As amostras foram alocadas em suporte de alumínio (*stub*), coberto com uma camada delgada de ouro, para melhorar a definição de imagem.

2.6 Teste de adsorção

Para os testes de adsorção foram utilizados 10mg de *hydrochar* e 10mL de uma solução de azul de metileno em diferentes concentrações de 5, 10, 20 e 40 mg L^{-1} . Os experimentos foram mantidos a temperatura ambiente sob agitação constante por 24h. Posteriormente os materiais foram centrifugados e a concentração de azul de metileno foi determinada por espectroscopia de UV-Vis no comprimento de onda 665nm. As isotermas de adsorção foram ajustadas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich, equação (2) e (3), respectivamente, utilizando métodos de ajuste não linear, onde foram determinados os parâmetros de adsorção em cada modelo.

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_l \cdot C_e}{1 + K_l \cdot C_e} \quad (2)$$

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

A estimativa da área superficial foi determinada pela capacidade máxima de adsorção de azul de metileno pelo *hydrochar*, sendo obtida por meio da equação 4, onde S é a área do *hydrochar* acessível ao azul de metileno, S_{am} é a área superficial do azul de metileno ($1,93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno pelo *hydrochar*.

$$S (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = 1000 \times S_{am} \times Q_{max} \quad (4)$$

2.7 Cálculo dos parâmetros cinéticos da combustão

A análise cinética da combustão da biomassa precursora e dos *hydrochars* apresentam o efeito da temperatura e do tempo de reação nas características de decomposição da biomassa durante o processo de queima. Embora o processo de combustão de materiais sólidos seja complexo, foi considerada uma simples reação: $Hydrochar + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ (ordem de reação $n=1$). A cinética da combustão foi calculada pela taxa de decomposição dos materiais, descritas segundo as Equações 5, 6, 7.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{w_o - w}{w_o - w_\infty} \times 100\% \quad (6)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

Onde da/dt refere-se à taxa de conversão no tempo t ; $f(\alpha)$ representa a expressão geral do mecanismo de reação; α é o grau de conversão obtido a partir dos dados TG-DTG; w é a massa da amostra no momento, com w_o e w_∞ representando respectivamente a massa inicial e a massa final na reação; n é a ordem de reação; e k é a constante da taxa de reação obtida pela equação de Arrhenius, Eq. (8):

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (8)$$

Onde R é a constante de gás universal ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), A é o fator pré exponencial (s^{-1}) e Ea é a energia de ativação (J mol^{-1}). Neste experimento a temperatura T variou com o tempo t a taxa de aquecimento constante: $\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{d\alpha} \times \frac{d\alpha}{dt}$ A Eq. (8) pode ser substituído da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (9)$$

Ao integrar, obtemos:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} I(E, T) = \frac{AEa}{\beta R} P(x) \quad (10)$$

Onde $x = Ea/RT$, e $P(x)$ representa a integral de temperatura como:

$$P(x) = \int_x^\infty -\frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (11)$$

Com base na forma integral ou diferencial da Eq. (5), existem vários métodos para determinar os dois parâmetros cinéticos, Ea e A . Neste trabalho foi utilizado o método *Coats-Redfern* (CR) para calcular os parâmetros cinéticos a partir de uma única curva TG (Coats and Redfern, 1964). Depois de ser transformada numa forma logarítmica, o método de CR pode ser expresso como:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta Ea}\left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right)\right] - \frac{Ea}{RT} \quad (n = 1) \quad (12)$$

O gráfico $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ exibe uma reta, sendo a inclinação igual a $-Ea/R$ e a interceptação igual a $\ln(AR/\beta Ea)$, que dão os valores de Ea e A , respectivamente. As expressões teóricas de $G(\alpha)$ ($n \neq 1$) utilizadas para determinar os valores cinéticos pelo método de *Coats-Redfern* se encontram como material suplementar na Tabela 1S (Anexo 1).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Aspectos iniciais



Figura 1. Coloração do defeito PVA e dos *hydrochars* em função das temperaturas de carbonização hidrotérmica.

A alteração na coloração é a evidência inicial da transformação promovida pela carbonização hidrotérmica na matéria prima. O verde característico do defeito PVA foi alterado para cores mais escuras nos materiais HC-150 e HC-200 até chegar à cor preta no material HC-250. A alteração da cor do material, indo do verde ao preto, indica carbonização parcial promovida pelo meio hidrotérmico reacional (Sermyagina et al., 2015).

3.2 Rendimento de hydrochar

Como pode ser observado na Figura 2 o rendimento do *hydrochar* foi afetado diretamente pela temperatura hidrotérmica que a matéria prima foi submetida. O rendimento do *hydrochar* obtido em temperatura de 150°C foi de 61,19%, a perda de massa nessa temperatura, se deve, principalmente à extração hidrotérmica de açúcares (ex: xilose) e não a termodegradação de constituintes lignocelulósicos (Becker et al., 2014; Zheng et al., 2017).

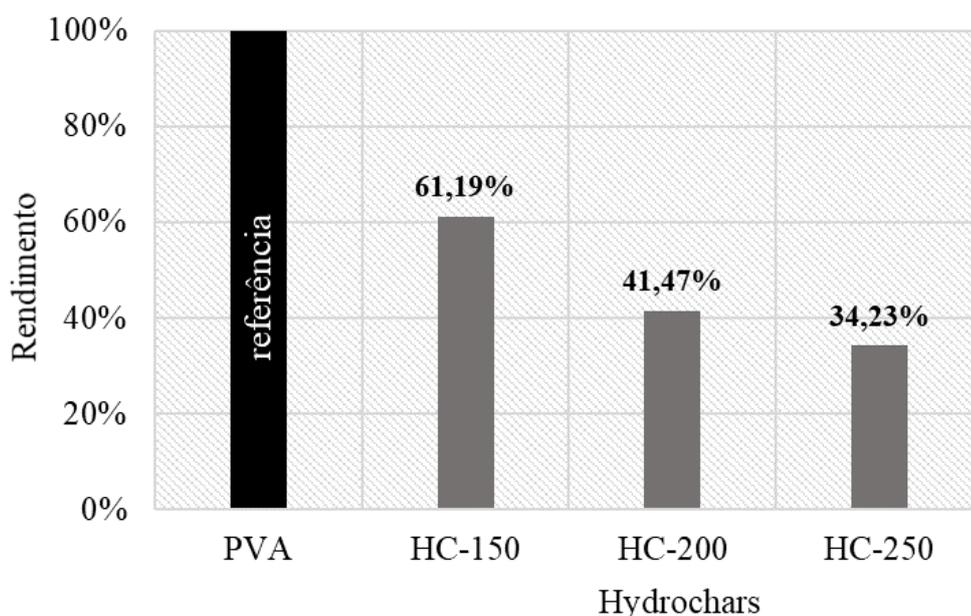


Figura 2. Rendimento de *hydrochar* em função da temperatura de carbonização.

As temperaturas de 200 e 250 °C proporcionaram rendimentos de 41,7% e 34,23%, respectivamente. Em reações ocorridas a 200 °C a perda de massa do precursor se deve, provavelmente, a degradação de hemiceluloses e outros açúcares que são mais sensíveis a essa condição termal (Li et al., 2018; Nakason et al., 2018), porém a celulose ainda pode resistir a degradação térmica a 200 °C (Möller et al., 2011). Nas temperaturas em torno de 250 °C, além de ocorrer maior degradação da celulose, ainda podem ocorrer degradações secundárias do

hydrochar com maior formação de bioóleo e biogás, diminuindo ainda mais o rendimento (Chen et al., 2017; Sevilla and Fuertes, 2009).

3.3 Análise imediata e elementar

Como observado na Tabela 1, o aumento da temperatura de carbonização promoveu a redução nos teores de umidade, matéria volátil e cinza dos materiais (Tabela 1). O teor de umidade foi reduzido nos *hydrochar* por ocorrer da perda de água na matriz sólida promovida pela carbonização hidrotérmica. A redução da matéria volátil ocorreu no material HC-250 e está associada a degradação e recombinação de compostos orgânicos passíveis de volatilização, promovidas pela carbonização hidrotérmica. O fato do teor de cinzas diminuir com o aumento da temperatura não está bem definido na literatura, já que é relatado tanto o aumento (Basso et al., 2016; Fiori et al., 2014), quanto a redução (Liu et al., 2014) do teor de cinzas em função da temperatura hidrotérmica. Nesse estudo a redução do teor de cinzas no *hydrochar* é justificada pela lixiviação da composição inorgânica da fase sólida durante o processo de carbonização hidrotérmica, esse fenômeno foi discutido detalhadamente no item 3.4. Foi observada uma correlação direta entre carbono fixo e temperatura de carbonização hidrotérmica. O material precursor apresentou conteúdo de C. F. inferior aos *hydrochar*. O conteúdo de carbono fixo dos *hydrochars* aumentou com a elevação da temperatura do processo HTC, devido a formação de espécies carbonáceas que compõem a estrutura do *hydrochar*.

Em relação a composição orgânica, foi constatado que quantidade de carbono aumentou com a temperatura, enquanto o material precursor PVA apresentou conteúdo de carbono de 46,47%, os *hydrochars* HC-150, HC-200 e HC-250 apresentaram 48,15, 54,80 e 68,36 respectivamente (Tabela 1). A correlação entre o conteúdo de carbono e temperatura é muito relatado na literatura (Kannan et al., 2017a; Mäkelä et al., 2015) e confirmam os resultados descritos nesse trabalho. A quantidade de hidrogênio e oxigênio nos materiais diminuíram com a temperatura de carbonização hidrotérmica, aspecto reacional fundamental para o processo de carbonização e formação do *hydrochar*. Fang e colaboradores (Fang et al., 2015) sugerem que as porções químicas contendo O e H sejam mais solúveis e por isso são preferencialmente perdidas com o aumento de temperatura.

A quantidade de nitrogênio (N) nos *hydrochars* aumentou com a temperatura de carbonização, porém o N contido no defeito PVA é maior que quantidade de N nos *hydrochars*. Não há uma relação precisa da quantidade de N e temperatura, já que o teor de nitrogênio no *hydrochar* depende das espécies nitrogenadas contidas na biomassa (Liu et al., 2014). A

quantidade de enxofre encontrada nos materiais foi muito baixa. O defeito PVA apresentou maior quantidade de enxofre (S) em relação aos *hydrochars*, que praticamente não diferenciaram entre si pelo conteúdo de S, esse resultado é compatível com outros estudos (Petrovi et al., 2016; Wang et al., 2018). Possivelmente, compostos sulfurados são perdidos na fase aquosa na mesma proporção que ocorre a perda de massa do material precursor, o que explicaria a concentração de enxofre não se alterar com a temperatura de carbonização hidrotérmica. Os baixos valores iniciais de N e S no *hydrochar* podem influenciar em menor emissão de gases nitrogenados e sulfurados durante o processo de combustão e diminuir a poluição gasosa ocasionada pela queima de combustíveis (Mau and Gross, 2017; Parshetti et al., 2014).

Tabela 1

Análise imediata e elementar

| | Defeito PVA | HC-150 | HC-200 | HC-250 |
|--------------------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|
| Análise Imediata | ----- % ----- | | | |
| Umidade | 4,66 | 2,70 | 1,61 | 1,65 |
| M.V. | 86,11 | 87,44 | 86,46 | 57,92 |
| Cinzas | 4,94 | 0,25 | 0,20 | 0,67 |
| C.F. | 4,30 | 9,61 | 11,73 | 39,76 |
| Análise Elementar | ----- % ----- | | | |
| C | 46,47 | 48,15 | 54,80 | 68,36 |
| H | 6,98 | 6,65 | 6,30 | 6,40 |
| N | 3,16 | 2,19 | 2,89 | 3,22 |
| S | 0,11 | 0,08 | 0,09 | 0,08 |
| O | 38,35 | 42,68 | 35,72 | 21,87 |
| O/C | 0,83 | 0,89 | 0,65 | 0,32 |
| H/C | 0,15 | 0,14 | 0,11 | 0,09 |

M.V. = matéria volátil, C.F. = carbono fixo

As razões molares H/C e O/C dos *hydrochars* diminuíram com o aumento da temperatura (Tabela 1). A razão O/C é utilizada para estimar a perda ou ganho de grupos funcionais oxigenados, já as razões H/C podem inferir em maior taxa de carbonização (Ulbrich et al., 2017). A razão H/C do *hydrochar*HC-150 apresentou muita proximidade da razão H/C do precursor PVA, e indica que o preparo do *hydrochar* na temperatura de 150 °C promoveu

baixa carbonização, além de ter sido observado um aumento na razão O/C no material HC-150 em relação ao PVA, resultado diferente de outros materiais obtidos por na temperatura de 150°C. Em trabalhos semelhantes baixas temperaturas de HTC promoveram redução de oxigênio devido a degradação das hemiceluloses (Nakason et al., 2018). Já os *hydrochars* HC-200 e HC-250 tiveram as razões O/C e H/C reduzidas, em função da temperatura de carbonização. Estes resultados sugerem que o defeito PVA submetido a temperatura de carbonização hidrotérmica de 150 °C resultou em baixa carbonização e ganhos de grupos funcionais oxigenados ao contrário das temperaturas de 200 e 250 °C que proporcionaram redução de oxigênio e maiores teores de carbono nos *hydrochars*. A relação C/N foi maior nos *hydrochars*, quando comparados ao precursor PVA, porém não foi observado uma diferença consistente entre os *hydrochars*.

O diagrama de *Van Krevelen* (Figura 3) foi construído ao plotar as razões molares H/C versus O/C de todos os materiais e fornece uma estimativa de prováveis caminhos reacionais ocorridos durante a formação dos *hydrochars* (Almeida et al., 2017; Sevilla and Fuertes, 2009). Por meio do diagrama foi observado que o material preparado a 150°C é formado por direções reacionais que diferem dos materiais preparados a 200 e 250°C. Enquanto o material HC-150 foi produzido majoritariamente por desmetanização, ocasionados pela perda de açúcares dissolvidos na fase aquosa. Os materiais HC-200 e HC-250 foram produzidos preferencialmente por desidratação. Ainda pode ser observado que o *hydrochar* preparado a 250°C foi obtido por reações de descarboxilação. Por meio da distância dos pontos que representam os *hydrochars* em relação ao ponto do precursor PVA plotado no diagrama, fica evidente que o aumento de temperatura promove intensidade das reações que fomentam a alteração do material submetida a carbonização hidrotérmica.

Por meio do diagrama de *Van Krevelen* foi possível comparar características carbonáceas dos *hydrochars* com outros materiais (Missaoui et al., 2017; Weber and Quicker, 2018). De acordo com as razões H/C e O/C de cada material plotados no diagrama foi constatado que o *hydrochars* HC-250 apresentou maior semelhança carbonácea com estrutura do carvão. O *hydrochar* HC-200 mostrou uma leve proximidade carbonácea com turfa, enquanto o HC-150 mais se aproximou com uma estrutura típica de biomassa lignocelulósica.

É importante ressaltar que a obtenção de produtos com características de carvão e turfa depende, além das condições hidrotermais, da biomassa precursora submetida a carbonização. Em alguns estudos os precursores submetido a temperaturas de 250°C não se aproximaram das características de carvão (Sevilla et al., 2011; Volpe and Fiori, 2017). E existem trabalhos que mostram que os biochars, comparados ao *hydrochars*, melhor se enquadram nessas

características de carvão (Wiedner et al., 2013). Isso significa que o precursor utilizado, defeito PVA, seria bem adequado para a formação de materiais do tipo *char*.

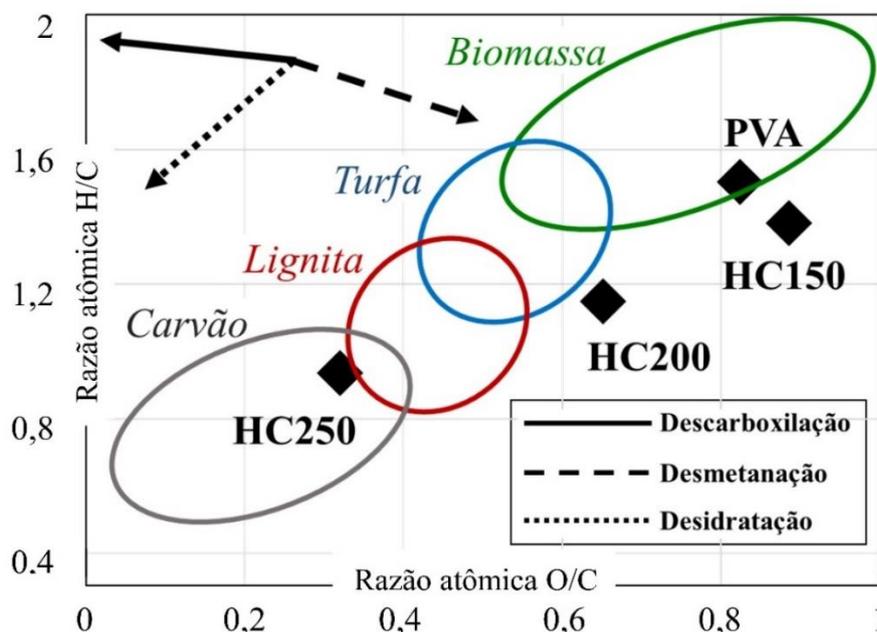


Figura 3. Diagrama de van Krevelen e classificação dos materiais de acordo com os teores de carbono, oxigênio e hidrogênio.

3.4 Composição inorgânica

A análise por EDS-RX indicou a presença de macro e micronutrientes, para aplicação agrônômica dos *hydrochars* (Tabela 2). Dentre os macronutrientes primários pode se observar que o fósforo, na forma de P_2O_5 , foi o elemento encontrado em menor quantidade, o precursor apresentou maior quantidade de P_2O_5 em relação ao *hydrochar* HC-150, porém os *hydrochars* HC-200 e HC-250 apresentaram de modo crescente maiores quantidade de P_2O_5 , o que indica aumento na quantidade de fósforo em função do aumento de temperatura de preparação dos *hydrochars*. Isso pode ser sustentado pelo fato de o processo de carbonização hidrotérmica apresentar um efeito maior na perda de massa sobre o material sólido orgânico em relação à perda de fósforo por lixiviação, fazendo com que a concentração de fósforo aumentasse com a temperatura de formação do *hydrochar*. A quantidade de nitrogênio (discutido anteriormente) e potássio, na forma de K_2O , apresentaram valores próximos entre os macronutrientes primários. O teor de K_2O foi maior no precursor PVA (3,37%), entre os *hydrochars* o material HC-200 apresentou maior quantidade de K_2O (3,22%). Os teores de

potássio apresentaram pouca relação com a temperatura de carbonização hidrotérmica, porém vale ressaltar uma queda significativa na quantidade de K_2O na temperatura de $250^\circ C$, que pode explicado por uma possível extração de potássio para fase aquosa em altas temperaturas. Silva et al., 2017 argumenta que o fato de o potássio ser um metal alcalino-terroso muito solúvel com alta constante de ionização é improvável que seja incorporado na matriz sólida, sendo liberado na fase aquosa em temperaturas em torno de $250^\circ C$.

Tabela 2

Composição inorgânica dos materiais.

| Material | Elementos primários % | | | Elementos secundários % | | |
|----------|-----------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------|--------|-------|
| | N* | P ₂ O ₅ | K ₂ O | S* | CaO | MgO |
| PVA | 3,16 | 0,89 | 3,37 | 0,11 | 0,04 | 9,03 |
| HC-150 | 2,19 | 0,80 | 2,76 | 0,08 | 0,05 | 7,88 |
| HC-200 | 2,89 | 0,99 | 3,22 | 0,09 | 0,13 | 9,97 |
| HC-250 | 3,22 | 1,05 | 0,59 | 0,08 | 0,00 | 13,79 |
| | Micronutrients (ppm) | | | | | |
| | Zn | Cu | B** | Mn | Fe | Ni |
| PVA | 29,00 | 33,33 | 5,79 | 51,00 | 184,00 | 9,33 |
| HC-150 | 33,67 | 41,33 | 2,70 | 40,67 | 320,67 | 17,67 |
| HC-200 | 60,33 | 58,67 | 8,88 | 48,00 | 563,00 | 26,00 |
| HC-250 | 87,67 | 122,67 | 11,81 | 48,67 | 513,00 | 35,00 |

* Obtido por analisador CHNS-O

** Obtido por espectrofotometria UV-Vis

Dentre os elementos considerados macronutrientes secundários (S, Ca e Mg), o magnésio (MgO) apresentou maior teor em todos os *hydrochars*. Embora tenha sido detectado maior quantidade de MgO no precursor PVA (9,03) em relação ao material HC-150 (7,88% de MgO), observou-se um aumento crescente de MgO no *hydrochar* em função do aumento da temperatura, chegando a 13,79% no *hydrochar* HC-250, a permanência do magnésio na matriz sólida pode ser o resultado de sua precipitação na forma de $Mg(OH)_2$ em altas concentrações de $[OH^-]$ proporcionadas pelo meio reacional hidrotérmico (Semerjian and Ayoub, 2003). Foi observado pequenas quantidades de cálcio (CaO) no precursor PVA e conseqüentemente nos *hydrochars*. No material preparado a $250^\circ C$, o teor de CaO foi a zero, provavelmente devido a quantidade ficar abaixo de um limite mínimo de detecção.

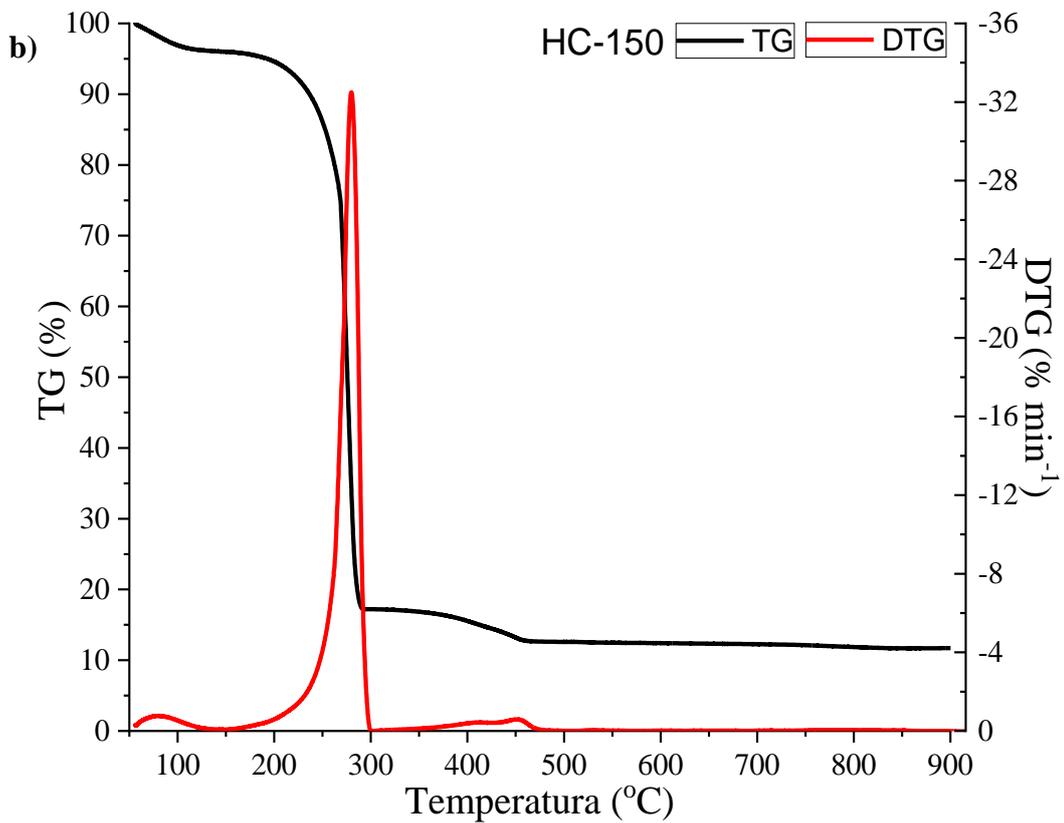
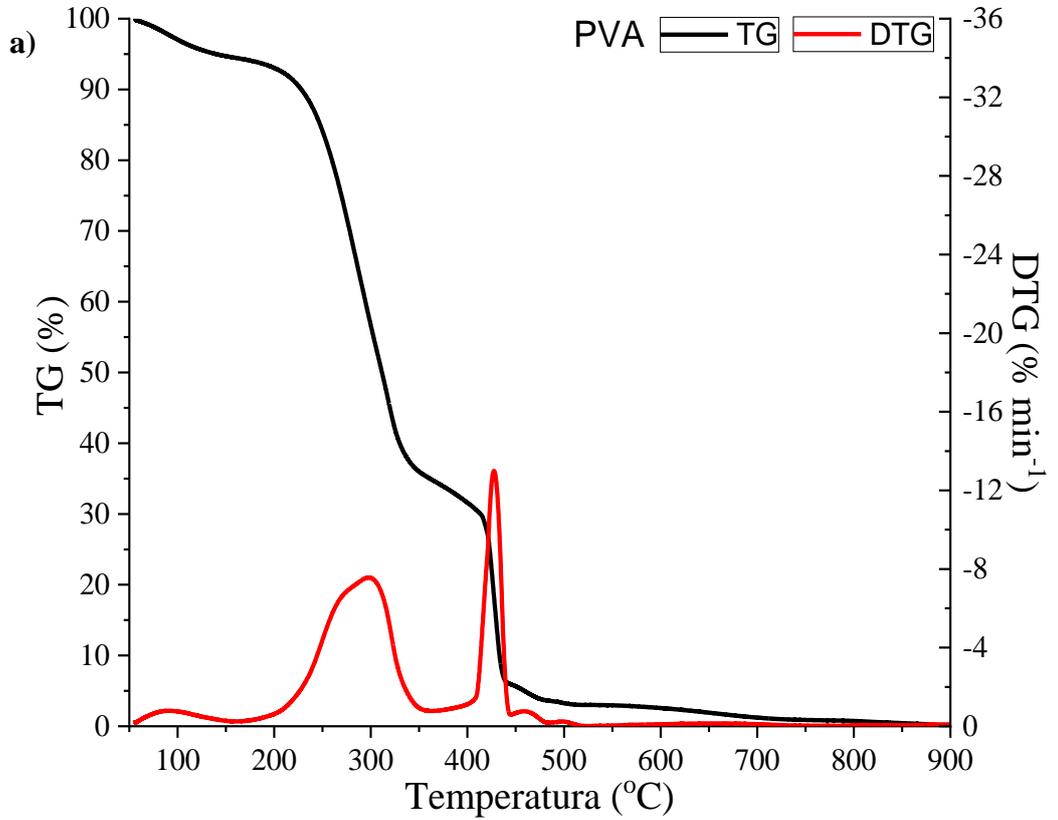
O comportamento da permanência do nitrogênio e magnésio no material apresentaram um padrão de ocorrência que pode estar correlacionado com a composição da molécula de clorofila, ricas em N e Mg (Fernandes et al., 2017), que possivelmente são extraídas pela fase líquida na temperatura hidrotérmica de 150 °C. Com a elevação da temperatura de carbonização, houve um aumento na concentração de N e Mg. A concentração de magnésio foi mais expressiva em função da possível precipitação do Mg no *hydrochar* durante o processo HTC. Embora o nitrogênio também tenha tido sua concentração elevada na estrutura do *hydrochar* com o aumento de temperatura de 200 e 250 °C, o aumento da concentração foi pouco expressiva, devido a degradação de compostos nitrogenados e solubilizados na fase aquosa.

Baixas quantidades de elementos considerados micronutrientes foram encontradas em todos os materiais. O cobre (Cu), o zinco (Zn) e o níquel (Ni) foram obtidos em maior quantidade com o aumento de temperatura de preparação dos *hydrochars*. Apesar do micronutriente boro (B) ser detectado em maior quantidade com ao aumento da temperatura de carbonização, o precursor PVA apresentou maior quantidade de boro em relação ao *hydrochar* preparado a 150 °C. As quantidades de manganês (Mn) seguiram um sentido contrário em relação aos outros micronutrientes, tendo sua quantidade reduzida nos *hydrochar* em relação ao precursor PVA. Considerando as características dos elementos micronutrientes (Zn, Cu, Fe e Ni), como metais de transição, é possível supor que a permanência desses metais na estrutura no *hydrochar* esteja relacionada com a formação de complexos durante o processo de carbonização hidrotérmica. Nesse caso, o micronutriente boro foge à regra por ser um metalóide e sua persistência na estrutura do *hydrochar* se deve a formação de complexos devido à vacância existente no orbital *p*, ou pela forma natural já complexada na parede celular que se encontram na estrutura da biomassa lignocelulósica. De um modo geral, a lixiviação desses micronutrientes pode ser menos efetiva com o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico devido à possível formação de carbono poroso que poderia adsorver íons inorgânicos reduzindo a liberação desses nutrientes para a fase aquosa (Reza et al., 2013).

3.5 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas e sua derivativa (Figura 4) indicam que o precursor e os *hydrochars* apresentam comportamento térmico diferente, o que corrobora com as diferentes composições orgânicas que constituem cada material, discutido nos tópicos anteriores. A resposta termogravimétrica do *hydrochar* pode ser interpretada empiricamente como a

destruição de biopolímeros de plantas com diferentes estabilidades estruturais (Blanco and Almendros, 1995; Comino et al., 2017).



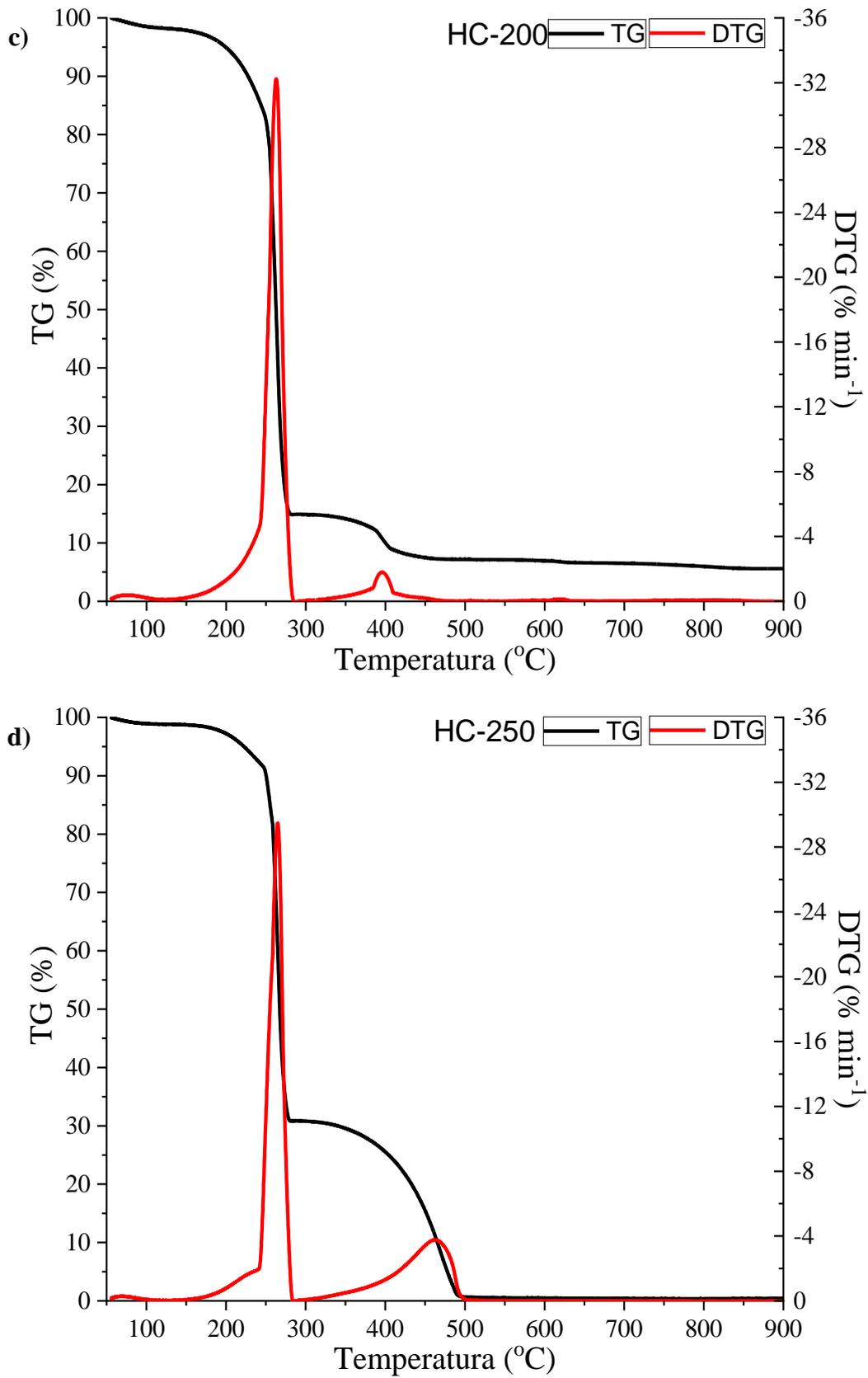


Figura 4. Curva de resposta termogravimétrica e derivativa dos *hydrochars* e PVA.

Três estágios principais de perda massa foram encontrados. A primeira zona de degradação proporcionou menor perda de massa, ficou entre 50 e 150 °C e se refere ao teor de umidade presente no material (Haykiri-Açma et al., 2002; Liu et al., 2012). Foi observado que o processo HTC resultou em menor quantidade de água nos *hydrochar*. À medida que houve aumento na temperatura de carbonização hidrotérmica, menor quantidade de água foi liberada durante a análise termogravimétrica. Além da perda de água na estrutura do material precursor durante o processo HTC, a quantidade de água nos hydrochars pode estar relacionada a sua hidrofobicidade (Cai et al., 2016).

Os picos do estágio 2 e 3 são referentes à perda de massa durante a combustão (Tabela 3). Na segunda região de termodegradação, entre as temperaturas de 125 e 363 °C, a perda de massa se deve a desvolatilização da celulose e hemiceluloses, quando ocorre vaporização das partes voláteis e se inicia a fragmentação das partículas sólidas (Gao et al., 2016; Leng et al., 2019), os picos máximos de perda de massa na segunda região foram de 297,8°C, 275,9°C, 262,8°C e 264,8°C para os materiais PVA, HC-150, HC-200 e HC-250, respectivamente. Por meio da DTG, foi constatado que o precursor PVA apresentou um pico menor e mais largo em relação aos *hydrochars* nessa região, possivelmente por haver quantidades de açúcares estruturais (hemiceluloses e celulose) suficientes para estender o processo de perda de massa e se diferenciar significativamente dos *hydrochars*. Nesta região foi observada uma redução do pico DTG em função da temperatura de carbonização hidrotérmica, ocasionada pela redução de açúcares nos materiais.

Tabela 3

Parâmetros da perda de massa em diferentes estágios da reação.

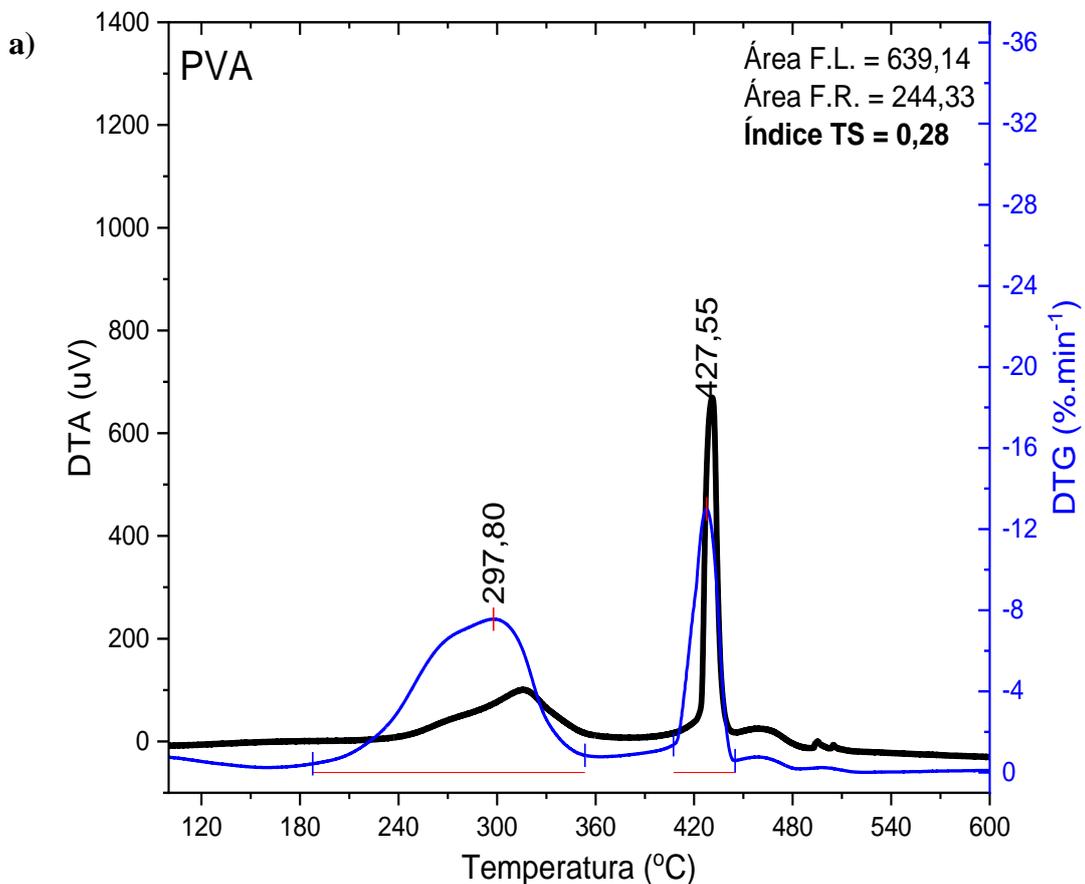
| Materiais | Estágio 1 | | | Estágio 2 | | | Estágio 3 | | |
|-----------|--------------------------|----------------|-----------|--------------------------|----------------|-----------|--------------------------|----------------|-----------|
| | Intervalo de temperatura | Perda de massa | Pico (°C) | Intervalo de temperatura | Perda de massa | Pico (°C) | Intervalo de temperatura | Perda de massa | Pico (°C) |
| PVA | 50-158°C | 5,48% | 91,3 | 158-363°C | 59,67% | 298 | 363-445°C | 28,92% | 427,6 |
| HC-150 | 50-147°C | 3,84% | 80,1 | 147-300°C | 78,95% | 276 | 300-477°C | 4,59% | 443,5 |
| HC-200 | 50-125°C | 1,81% | 75,5 | 125-285°C | 83,30% | 263 | 285-490°C | 7,70% | 395,8 |
| HC-250 | 50-125°C | 1,18% | 68,0 | 125-285°C | 67,96% | 265 | 285-520°C | 30,28% | 462,2 |

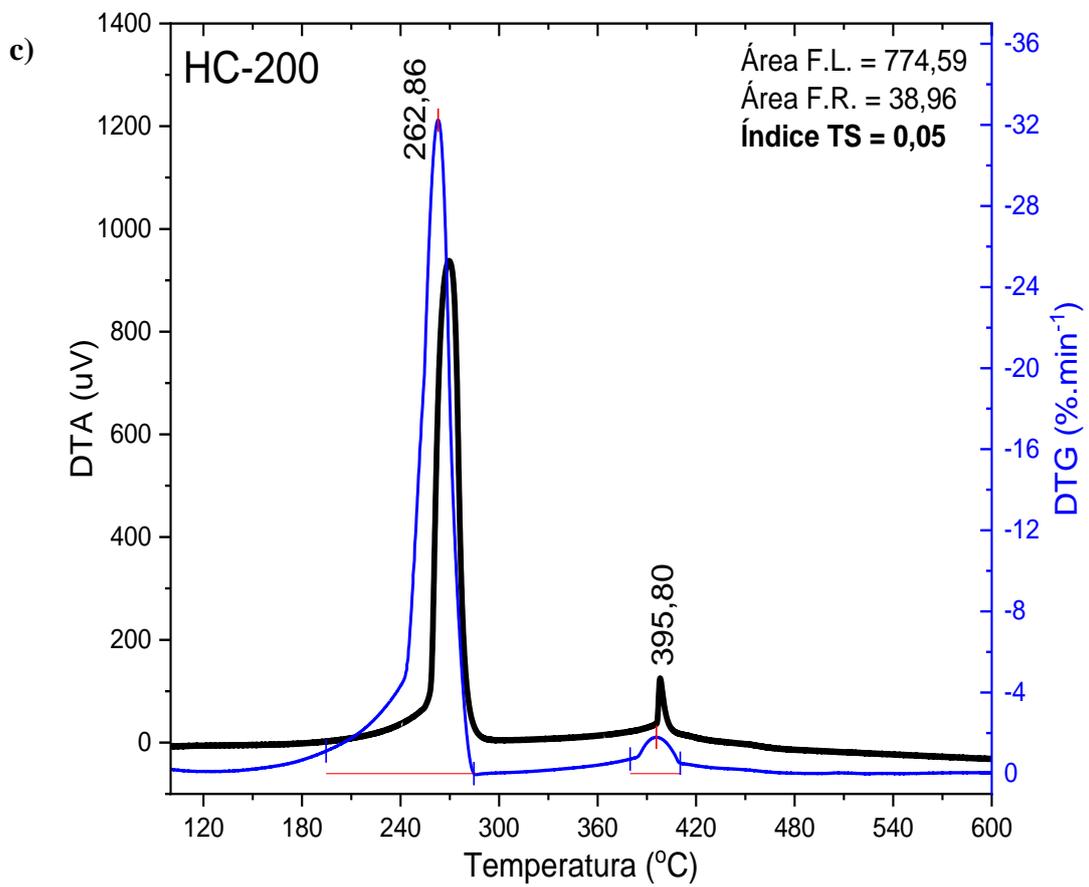
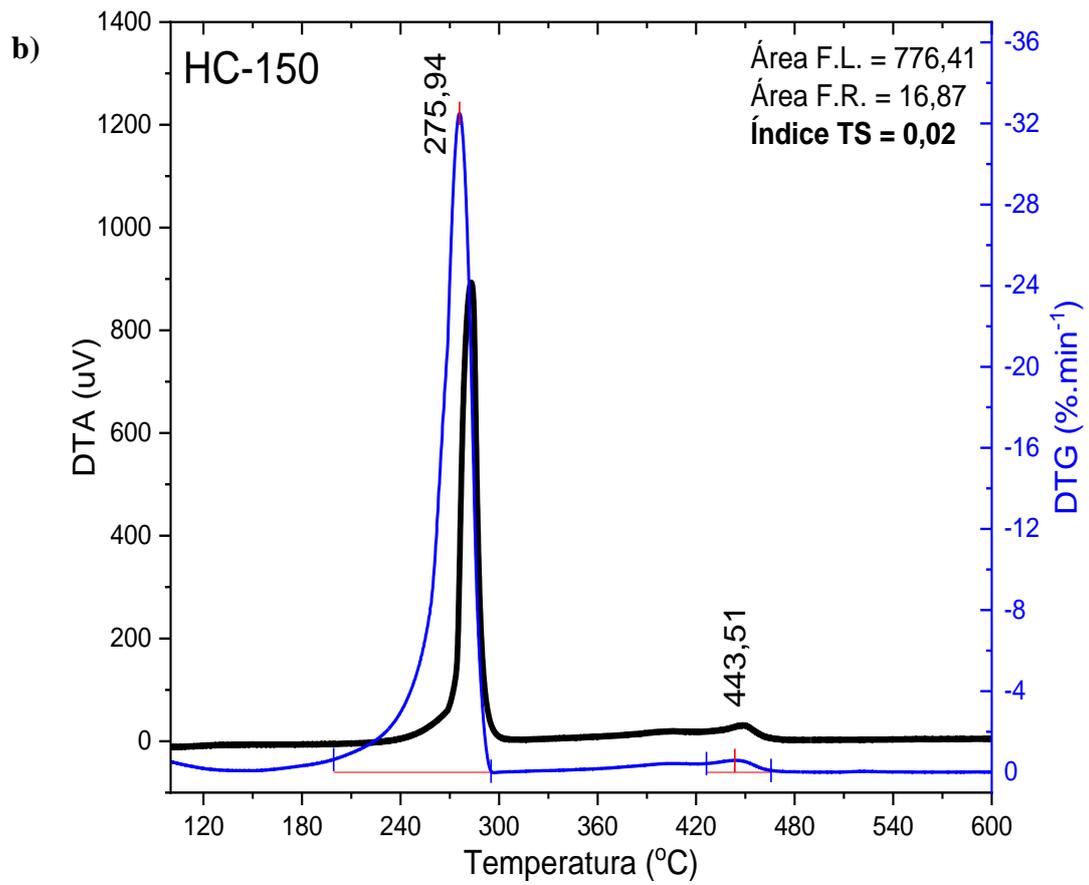
Os picos de perda de massa da zona 3 estão entre as temperaturas de 285 e 520°C, e se referem a oxidação do carbono fixo, como pequenas quantidades de lignina e carvão (Yao and

Ma, 2018). Foi observado que as taxas de reação de combustão podem ser alteradas em função do tratamento hidrotérmico aplicado. O aumento da temperatura de preparo dos hydrochars promoveu maior quantidade de carbono fixo nestes materiais, o que resultou em um deslocamento do pico da terceira região para temperaturas mais elevadas no gráfico TG/GTG. O material HC-250 ainda apresentou um pico mais acentuado em relação aos outros hydrochars.

3.6 Propriedades estruturais e morfológicas

O índice de termoestabilidade (TS) do defeito PVA e dos *hydrochars* foi calculado pelo método de (Lopez-Capel et al., 2005), descrito por (Comino et al., 2017), que é determinado ao dividir a fração recalcitrante pela soma das frações lábil e recalcitrante. O índice de termoestabilidade foi obtido por meio da análise térmica diferencial DTA (Figura 5). A fração lábil foi calculada pela área da banda correspondente a perda de massa dos materiais entre 200 e 400 °C e a fração recalcitrante foi calculada pela área da banda correspondente a perda de massa dos materiais entre 400 e 600 °C.





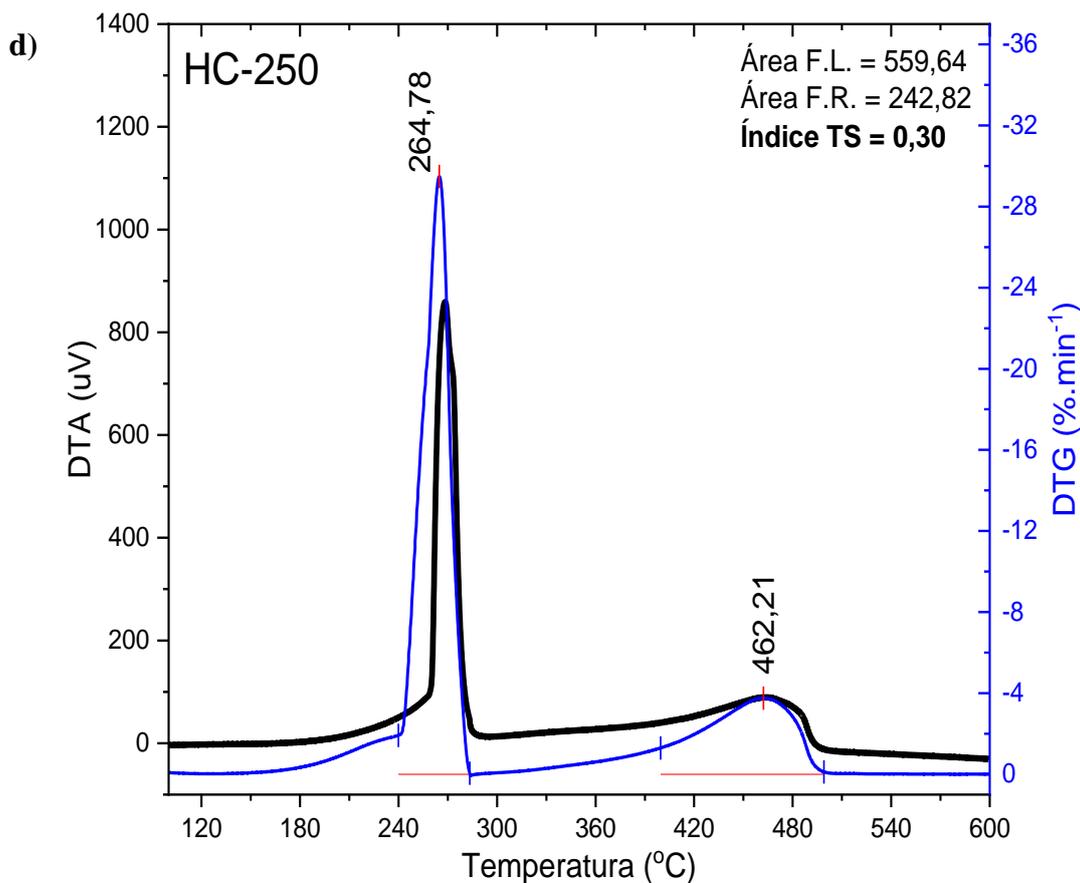
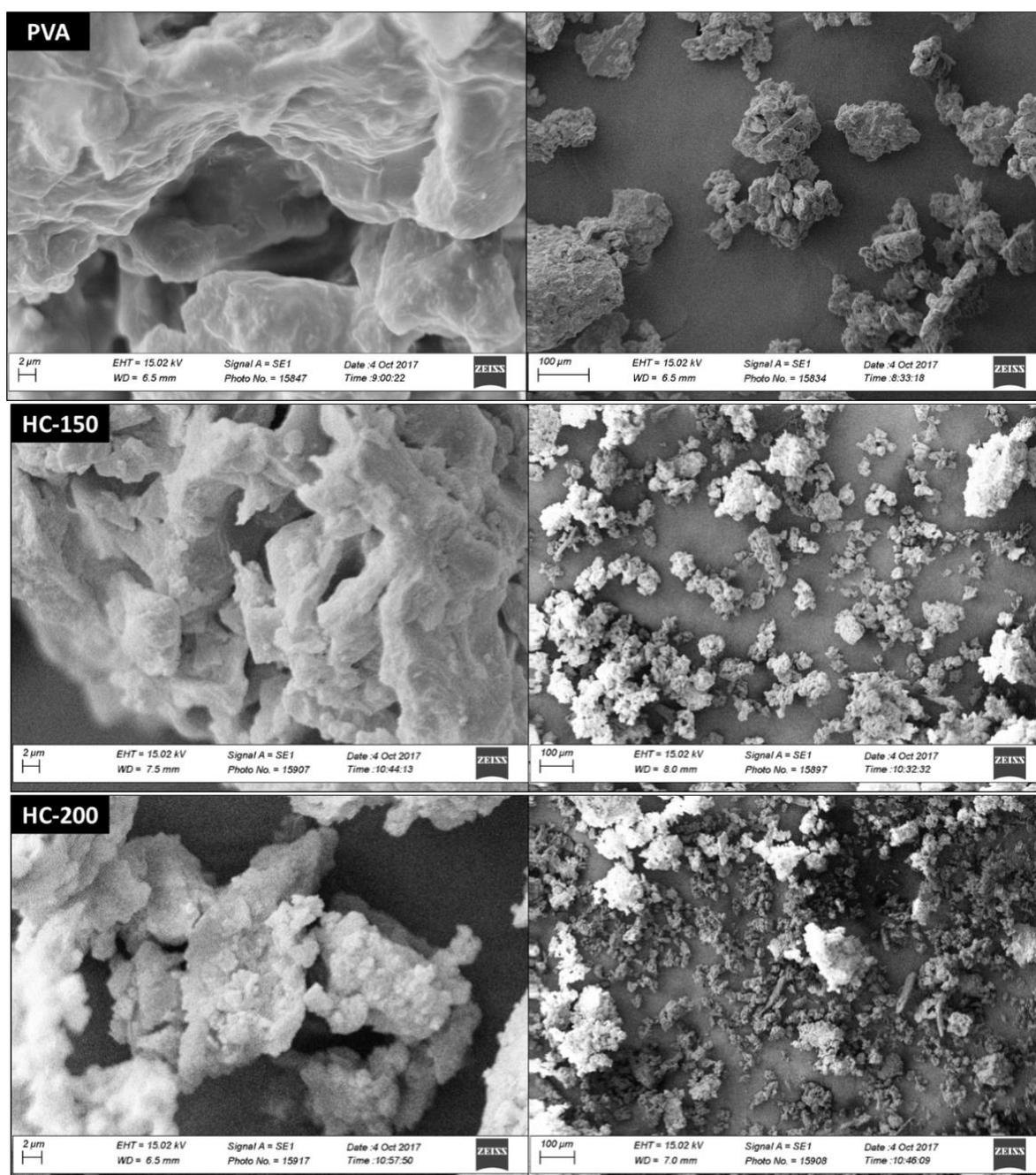


Figura 5. Análise termogravimétrica derivada e análise térmica diferencial dos materiais. a) PVA, b) HC-150, c) HC-200, d) HC-250 F.L. = fração lábil; F.R.= fração recalcitrante; TS = Termoestabilidade.

Os resultados indicam que o tratamento hidrotérmico diminui a estabilidade térmica dos *hydrochars* em relação ao precursor. Porém o aumento da temperatura de carbonização aumenta a termoestabilidade dos *hydrochars* HC-150 e HC-200 (PVA=0,28; HC-150=0,02; HC-200=0,05; HC-250=0,30). A redução do índice de termoestabilidade do *hydrochar* em relação ao precursor pode ser observada no estudo de Álvarez et al., (2017). O estudo de Yao et al. (2014) mostrou que o índice de estabilidade térmica oferece uma boa estimativa da estabilidade biogeoquímica de materiais do tipo biochars/*hydrochars*.

A redução do índice de termoestabilidade dos *hydrochars* obtidos em médias temperaturas (150 e 200 °C), em relação a biomassa, resulta em menor tempo para a liberação de nutrientes contidos na estrutura dos *hydrochars*, além de resultar em maior atividade microbiana no solo, em razão da maior susceptibilidade do material a biodegradação. Já o material HC-250 oferece maior resistência em relação ao precursor e os outros *hydrochars*, possivelmente devido a um maior índice de carbonização.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 6) mostram a superfície dos materiais em escala micrométrica e indicam que o tratamento hidrotérmico promoveu alterações morfológicas na superfície do material. Pode ser observado formação de maior rugosidade na superfície do *hydrochar* com o aumento de temperatura, mais evidentes nos tratamentos HC-200 e HC-250, embora haja diferenças claras entre o HC-150 e o precursor. O aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica proporcionou a formação de mais cavidades distribuídas ao longo do *hydrochar*, o que pode promover maior área superficial e maior capacidade de retenção de água.



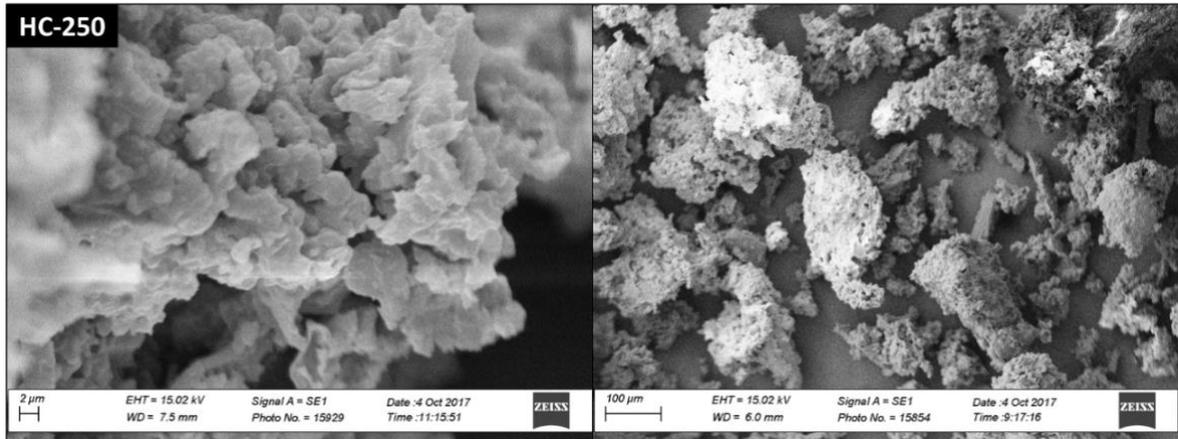


Figura 6. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Por meio dos resultados espectroscópicos obtidos por FT-IR, foi constatado que os grupos funcionais relacionados à superfície do material sofreram alterações significativas na superfície dos *hydrochars*. Conforme demonstrado pelos espectros FT-IR (Fig. 7), a banda a 3397 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento das ligações de hidrogênio dos grupos hidroxilas da água, polissacarídeos e compostos fenólicos, diminui intensidade com o aumento de temperatura da carbonização hidrotérmica. A remoção do grupo (-OH) indica forte desidratação com aumento da temperatura (Li et al., 2016).

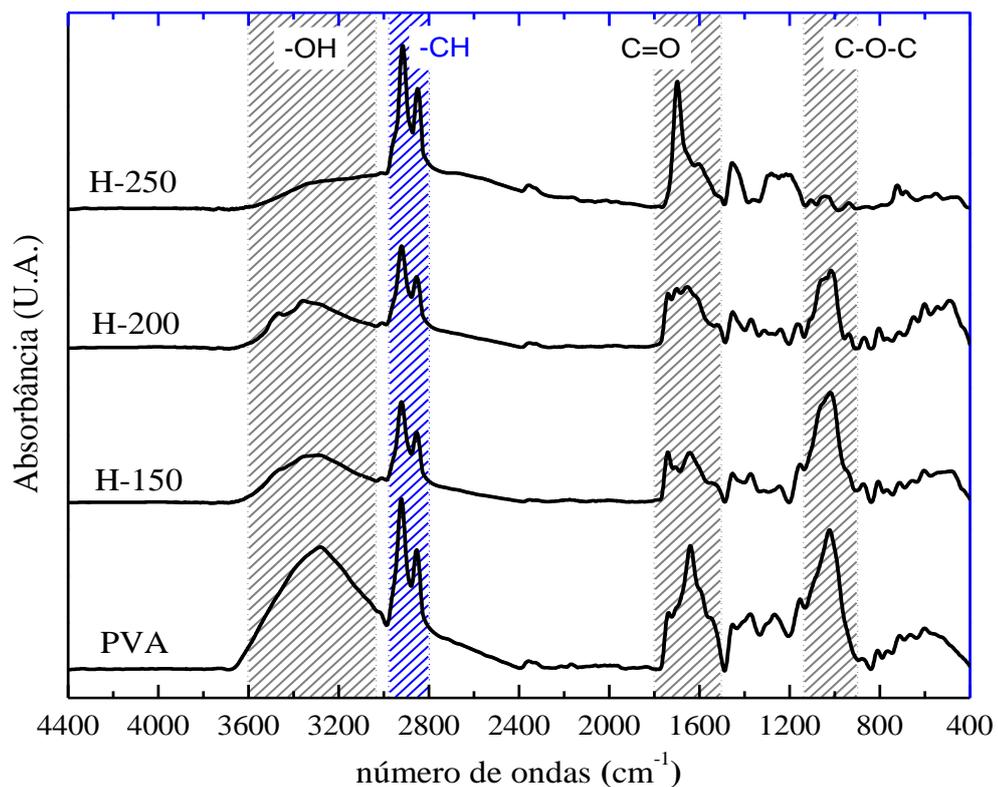


Figura 7. Espectros de absorvância na região do infravermelho dos materiais.

Em relação aos demais materiais, no *hydrochar*HC-250 foi observado um aumento na intensidade nos picos em 2915 e 2850 cm^{-1} , que são atribuídos aos estiramentos das ligações C-H (sp^2) e C-H (sp^3) respectivamente, no qual o grupo metileno é o principal contribuinte para a resposta de refletância dessa banda (Comino et al., 2017). Essas bandas estão associadas aos compostos alifáticos responsáveis pela hidrofobicidade orgânica (Matejkova and Simon, 2012) e indica que o aumento da temperatura de carbonização nesse estudo poderia promover pouco efeito na hidrofobicidade na superfície dos *hydrochars* quando oriundos de grãos defeituosos de café. No intervalo entre as 1800 e 400 cm^{-1} , surgiram bandas indicam uma variedade muito grandes compostos orgânicos devido a riqueza da resposta espectral dos compostos, resultado coerente com a complexidade de funções orgânica que esses materiais são constituídos.

Por meio da deconvolução das bandas de infravermelho, mostrados na Figura 8, foi possível acompanhar com mais detalhes as alterações nos grupos oxigenados superficiais promovidas pelo aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica.

Pode ser observado que na temperatura de carbonização hidrotérmica de 250 houve maior alteração em relação aos grupos funcionais oxigenados, destacando os grupos carbonílicos e ésteres. A região de 1750 - 1650 cm^{-1} indica a sobreposição de compostos ($-\text{C}=\text{O}$) (Fuente et al., 2003) e observa-se uma redução no pico dessa região, do material defeito PVA para o HC-150 seguindo do aumento na intensidade do pico dessa região conforme o aumento da temperatura e indica que maiores temperaturas de carbonização hidrotérmica induz a formação de compostos carbonílicos na superfície dos *hydrochars*.

A existência de compostos carbonílicos na superfície do material pode estar associado a um aumento na capacidade de retenção catiônica dos *hydrochars* devido a carga negativa promovida na superfície dos materiais e a capacidade de coordenação com metais pesados (Regmi et al., 2012). A banda larga e forte na região de 1000-1100 cm^{-1} é devido a vibrações de estiramento das ligações ($-\text{C}-\text{O}$) e ($-\text{C}-\text{C}-$) em polissacarídeos (Missaoui et al., 2017), constata-se que diminui a intensidade do pico nessa região com aumento de temperatura, esse resultado reforça a perda ou transformação de açúcares com o aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica.

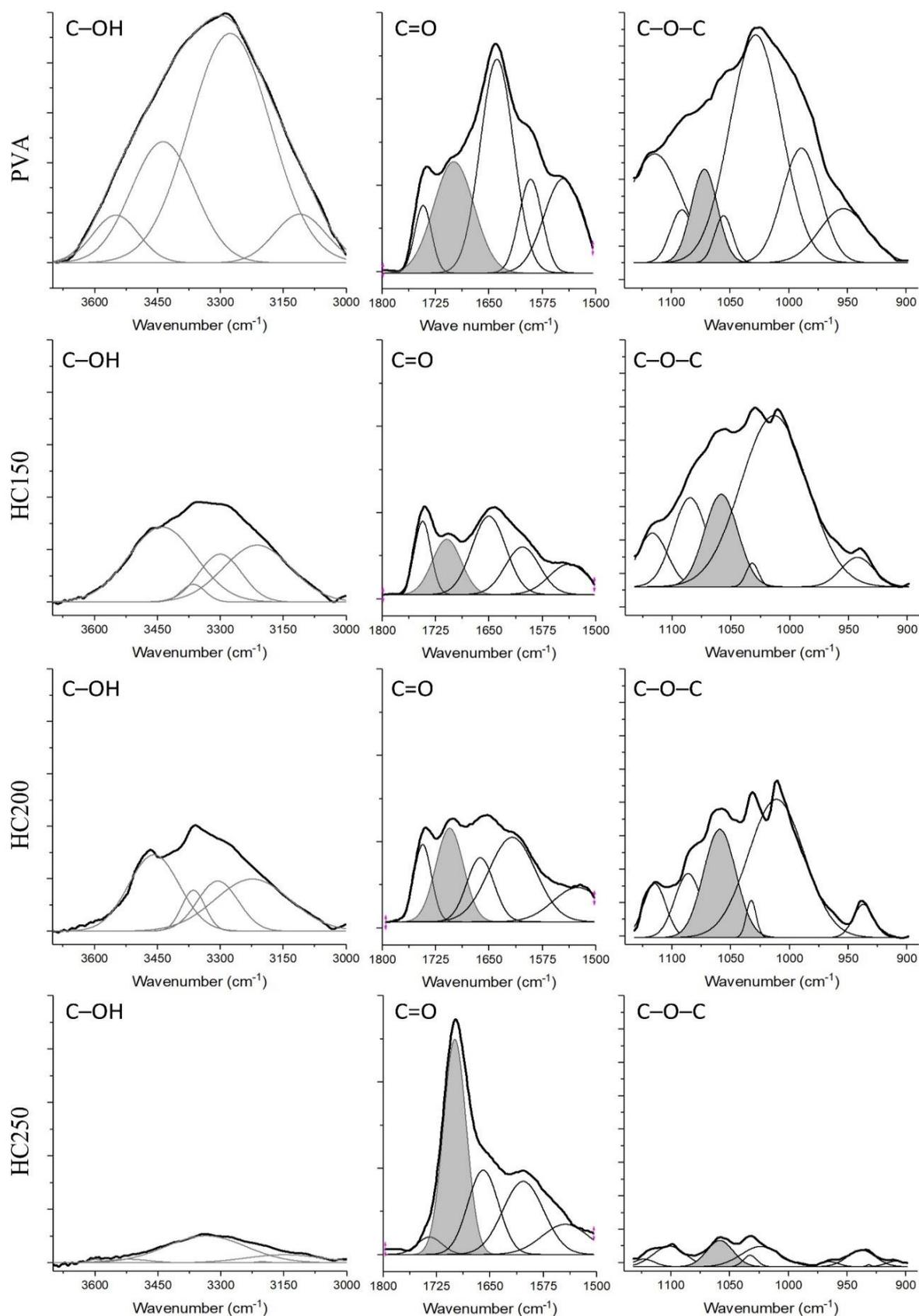


Figura 8. Deconvolução das bandas de infravermelho referente as funções orgânicas oxigenadas C-OH, C=O e C-O-C.

3.7 Capacidade de adsorção de poluentes

A eficácia de adsorção de compostos orgânicos foi avaliada pela capacidade de adsorção da molécula azul de metileno. O adsorbato azul de metileno é muito utilizado para mensurar a capacidade de adsorção de materiais (Qian et al., 2018; Rafatullah et al., 2010). Por meio das isotermas de adsorção, plotadas pelas equações de Langmuir e Freundlich (Rezakazemi and Shirazian, 2019) (Figura 9) foi possível caracterizar os perfis de adsorção em cada material.

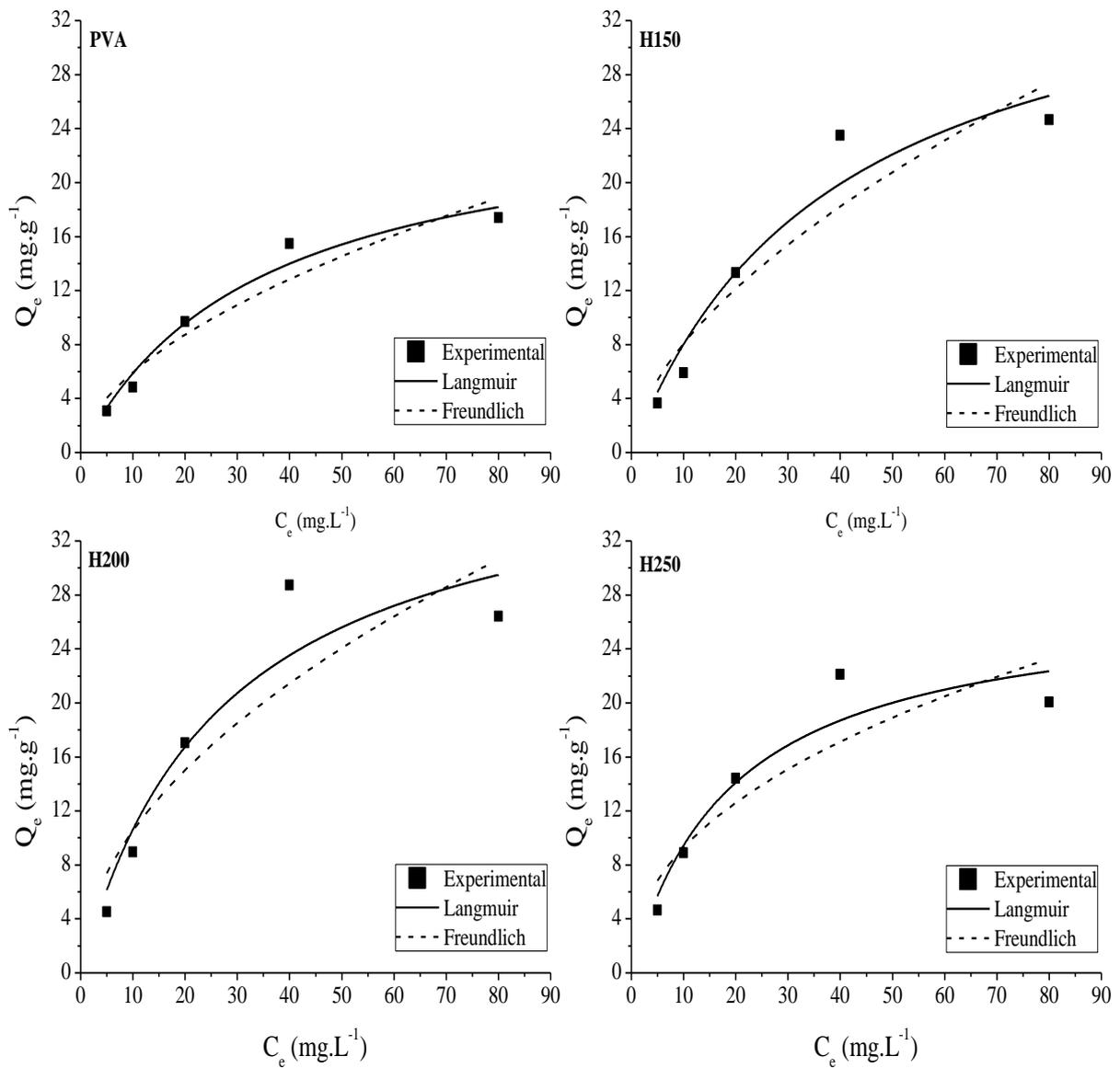


Figura 9. Isotermas de adsorção de azul de metileno para os materiais defeito PVA, HC-150, HC-200, HC-250.

O modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre sobre uma superfície com sítios energéticos homogêneos, igualmente disponíveis para interação e assume que a adsorção ocorre em monocamada, em que apenas uma molécula de adsorvente pode ser adsorvida por um local de ligação disponível na superfície material (Vargas et al., 2011). O coeficiente da equação de Langmuir Q_{max} fornece a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno, enquanto o coeficiente K_L é a constante de Langmuir relacionada à capacidade e taxa de adsorção e pode ser usado para determinar se a adsorção é favorável ($0 < K_L < 1$), desfavorável ($K_L > 1$), linear ($K_L = 1$) ou irreversível ($K_L = 0$) (Kumar et al., 2011). O modelo de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e os sítios ativos no adsorvente são distribuídos de forma desigual e possuem energias diferentes (Fu et al., 2013). Na equação de Freundlich, os coeficientes K_F e n , fornecem a capacidade relativa de adsorção e tendência à adsorção, respectivamente. O parâmetro n é usado para avaliar se o processo de adsorção é favorável e se ocorre a partir de um processo linear ($n = 1$), químico ($n < 1$) ou físico ($n > 1$) (Vargas et al., 2012).

O coeficiente de correlação R^2 apresentou valores entre 0,92 e 0,98 nos modelos de Langmuir e entre 0,83 e 0,93 nos modelos de Freundlich (Tabela 4). Os resultados indicam que o modelo de Langmuir melhor descreve os resultados de adsorção no sistema azul de metileno – *hydrochar*. Este resultado sugere haver, com maior predominância, uma cobertura homogênea de monocamadas de moléculas de azul de metileno na superfície do *hydrochar*.

Tabela 4

Parâmetros da equação estendida de Langmuir para adsorção de azul de metileno para os diferentes materiais.

| Materiais | Equação de Langmuir | | | Equação de Freundlich | | |
|---------------|---------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| | Q_{max} | K_L | R^2 | K_F | n | R^2 |
| PVA | 25,967 | 0,029 | 0,98 | 1,650 | 1,798 | 0,93 |
| HC-150 | 39,325 | 0,026 | 0,95 | 2,087 | 1,702 | 0,89 |
| HC-200 | 39,505 | 0,037 | 0,92 | 3,225 | 1,947 | 0,84 |
| HC-250 | 27,764 | 0,052 | 0,93 | 3,352 | 2,261 | 0,83 |

Em relação à capacidade máxima de adsorção Q_{max} , fica evidente que a temperatura de carbonização hidrotérmica foi fundamental para criar *hydrochars* com maiores capacidades de adsorção comparados com o material precursor PVA. O material que apresentou maior

capacidade de adsorção foi o *hydrochar*HC-200, com valor de adsorção máxima de 39,5 mg g⁻¹, em seguida e com muita similaridade na capacidade de adsorção, o *hydrochar*HC-150, que apresentou capacidade máxima de adsorção de 39,3 mg g⁻¹. O material com menor capacidade de adsorção de moléculas de azul de metileno foi o *hydrochar*HC-250, 27,8 mg g⁻¹, valor de adsorção próximo ao material precursor (PVA = 26,0 mg g⁻¹).

Todos os *hydrochars* e o material precursor apresentaram condições favoráveis de adsorção de acordo com o parâmetro de Langmuir K_L , já que apresentaram valores de 0,026 a 0,052. Por meio da isoterma de Freundlich, o coeficiente n da equação indicou que o mecanismo predominante do processo de adsorção foi físico, ($n > 1$) em todos os materiais, os *hydrochars*HC-200 e HC-250 apresentaram valores de n superior a biomassa precursora, nesse mesmo modelo teórico de adsorção. A capacidade relativa de adsorção dos materiais (K_F) aumentou com a temperatura de carbonização hidrotérmica.

A propriedade de adsorção de moléculas orgânicas do *hydrochar* oferece a vantagem de reter compostos orgânicos danosos ao meio ambiente quando adicionados ao solo, com isso a capacidade de adsorção de moléculas pesticidas aumenta o tempo de permanência desses compostos na superfície do solo e favorece sua atividade bem como a sua foto/biodegradação, aumentando sua eficiência e diminuindo a chances de poluição de água subterrâneas.

3.8 Propriedades energéticas e comportamento de combustão

Na tabela são apresentados os valores referentes aos parâmetros do comportamento de combustão de cada material: taxa de combustão, reatividade, temperatura de ignição e a temperatura de combustão completa. A taxa de combustão foi obtida diretamente pela taxa máxima de perda de massa em cada pico da zona de combustão, estágio 2 e 3 de perda de massa (Zhuang et al., 2018). O perfil da taxa de combustão dos *hydrochars* foi diferente da biomassa precursora. Enquanto os *hydrochars* apresentaram maiores taxas de combustão na fase de queima da matéria volátil, o defeito PVA teve sua maior taxa de oxidação na fase sólida. Este fenômeno pode ser explicado pelo acúmulo de compostos voláteis formados na superfície do *hydrochar* durante o processo de carbonização hidrotérmica (Tag et al., 2018). Apesar disso, entre os *hydrochars* houve uma leve redução na taxa de combustão na primeira etapa (fase volátil) com o aumento da temperatura de carbonização, indicando que em temperaturas mais elevadas possa iniciar processos degradativos de compostos voláteis do *hydrochar*.

Tabela 5Parâmetros de combustão e propriedades energéticas dos *hydrochars* e PVA.

| | Parâmetros | PVA | HC-150 | HC-200 | HC-250 |
|----------------------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Propriedades de combustão | Taxa de combustão (%.min ⁻¹) | 7,56 ^a | 32,49 ^a | 32,23 ^a | 29,48 ^a |
| | | 12,99 ^b | 0,59 ^b | 1,79 ^b | 3,76 ^b |
| | Reatividade (%.min ⁻¹ .°C ⁻¹) | 2,79 | 5,95 | 6,36 | 5,97 |
| | Ignição (°C) | 225,00 | 262,50 | 240,00 | 250,00 |
| | <i>Burnout</i> (°C) | 450,00 | 462,00 | 425,00 | 490,00 |
| Propriedades energéticas | Razão combustível | 0,14 | 0,08 | 0,15 | 0,81 |
| | P.C.S. (MJ kg ⁻¹) | 20,34 | 20,20 | 22,82 | 29,10 |
| | Calor de Combustão (MJ kg ⁻¹) | 9,25 | 13,61 | 14,66 | 19,53 |
| | D.E. | -- | 0,99 | 1,12 | 1,43 |
| | E.P. (%) | -- | 60,76 | 46,53 | 48,97 |

D.E. = densificação de energia; E.P = Energia produzida; a=primeira fase de combustão; b=segunda fase de combustão.

Na segunda região de combustão, referente a queima da fase sólida, foi observado um crescimento mais expressivo da taxa de combustão conforme o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico, embora o defeito PVA tenha apresentado maior taxa de combustão nessa etapa. As alterações observadas referentes a segunda fase de oxidação dos *hydrochars* podem ser justificadas pelo aumento de estruturas sólidas resultantes do processo de carbonização hidrotérmica (Lucian et al., 2018).

A reatividade de combustão (Tabela5) foi determinada ao dividir a taxa máxima de perda de massa pelo pico de temperatura correspondente (Reatividade = 100 × taxa máxima de combustão / pico de temperatura) (Miranda et al., 2011). Esse parâmetro fornece a reatividade média durante o processo de combustão de um material carbonáceo. Foi observado pouca diferença entre os valores de reatividade de combustão dos *hydrochars*. O material HC-200 apresentou maior potencial de reatividade 6,36 %.min⁻¹.°C⁻¹, seguido do *hydrochar*HC-250 e

HC-150, com 5,57 e 5,95 $\% \cdot \text{min}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente. Isso evidencia a pouca influência do aumento da temperatura de carbonização na reatividade dos *hydrochars* durante o processo de combustão. Porém, vale destacar que os valores de reatividade de combustão dobraram com o tratamento hidrotérmico do precursor. Os *hydrochars* apresentaram melhorias na reatividade média em relação ao material precursor, defeito PVA, que foi de 2,79 $\% \cdot \text{min}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

A temperatura de ignição e de *burnout* foram determinados a partir de curvas TGA e DTG pelo método da interseção descrito nos trabalhos de (Lu and Chen, 2015; SHEN et al., 2016). Como pode ser observado na Tabela 5, os *hydrochars* tiveram seu ponto de ignição elevados em relação ao defeito PVA (225 $^\circ\text{C}$). Porém, não foi possível determinar uma relação entre a temperatura de carbonização e o ponto de ignição. O material com maior valor de ignição foi o *hydrochar*HC-150 (262,5 $^\circ\text{C}$), seguido dos materiais HC-250 e HC-200, com temperaturas de ignição de 250 e 240 $^\circ\text{C}$, respectivamente. O ponto de ignição mais elevado nos *hydrochars* pode ser mais vantajoso por evitar incêndios e reduzir o risco de explosão (Cai et al., 2016). O ponto de ignição está relacionado com o conteúdo de material volátil, tamanho de partículas, área superficial e contato com o oxigênio (Yao and Ma, 2018). Em relação ao *burnout*, os *hydrochars* apresentaram maiores valores, com exceção do *hydrochar*HC-200, que exibiu o valor menor de *burnout*. O conteúdo de carbono fixo e a termoestabilidade são fundamentais para definir o parâmetro de *burnout* (Ma et al., 2018). A temperatura de combustão completa pode significar que o processo de combustão do material ocorra por mais tempo e em temperaturas mais elevadas (Lu and Chen, 2015), que podem culminar em maior energia liberada e menor resíduo pós-combustão.

O comportamento do fluxo de calor durante o processo de combustão com o aumento da temperatura foi determinado por calorimetria exploratória diferencial DSC. Foi observado que a temperatura de carbonização hidrotérmica alterou a dinâmica de fluxo de calor dos *hydrochars* durante o processo de combustão (Figura 10). Durante a queima, todos os *hydrochars* liberaram mais calor que a biomassa precursora. Entre os *hydrochars* o aumento da liberação de calor durante a combustão é proporcional a temperatura de carbonização dos *hydrochars*.

No material precursor PVA foi observado um pico endotérmico, próximo 100 $^\circ\text{C}$, referente a perda de água do material por evaporação (Müsellim et al., 2018; Santos et al., 2011). Nos *hydrochars* não foram observados nenhum pico endotérmico referente a perda de umidade. Foi constatado que todos os materiais apresentaram perfis de fluxo de calor diferente com o decorrer da temperatura de combustão.

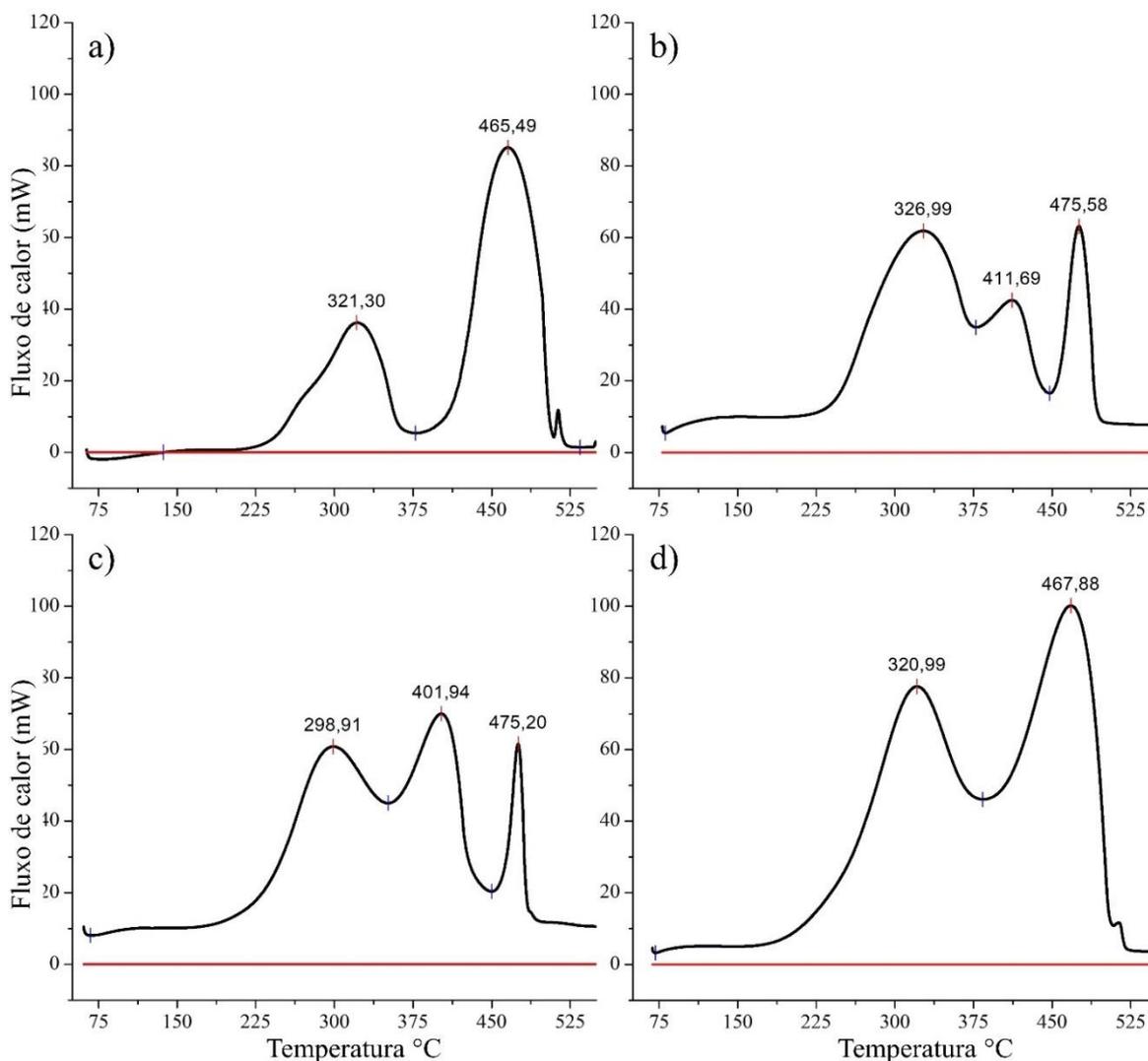


Figura 10. Análise diferencial exploratória dos materiais. a) PVA; b) HC-150; c) HC-200; d) HC-250.

O material precursor dos *hydrochars* apresentou dois picos definidos de liberação de calor a 321,30 e 465,49 °C, porém, as transformações termoquímicas ocorridas após o tratamento hidrotérmico do PVA proporcionaram aos *hydrochars* HC-150 e HC-200 três picos de liberação de calor durante a combustão, a 327, 412 e 476 °C no *hydrochar* HC-150 e 299, 402 e 475 no *hydrochar* 200. A ocorrência de três picos bem definidos de liberação de calor indica haver maior heterogeneidade na estrutura do material (Guo et al., 2016), resultante de uma possível transformação parcial do defeito PVA submetido a carbonização hidrotérmica de média severidade (150 e 200 °C). No *hydrochar* HC-250 os dois picos de liberação de calor são bem evidentes, e ocorrem nas temperaturas de 321 e 468 °C, no que se assemelha ao perfil do material precursor. Porém, a semelhança do *hydrochar* HC-250 com o defeito PVA termina ao se analisar a quantidade de energia liberada em cada material.

A energia liberada por cada matéria durante o processo de combustão foi determinado pela área do fluxo de calor, resultado da integração $(dH/dt).(T.\beta)$, onde β é a taxa de aquecimento (Collazo et al., 2012; Ma et al., 1991). Os resultados indicam que os *hydrochars* liberaram mais calor durante a combustão em relação a biomassa precursora, PVA. Além disso, o aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica resultou no aumento de energia de combustão contida nos *hydrochars*. O maior aumento no calor de combustão em relação ao PVA (9,25 MJ.kg⁻¹) foi observado no material HC-250, com 19,53 MJ.kg⁻¹, seguido dos *hydrochars* HC-200 e HC-150 com calor de combustão de 14,66 e 13,61 MJ.kg⁻¹ respectivamente. Esse parâmetro de energia é importante para reconhecer o calor verdadeiro liberado durante o processo de combustão (Tesfa et al., 2013). É necessário destacar que o calor liberado durante a combustão do *hydrochar* HC-250 foi mais de 200% superior ao calor liberado pela biomassa precursora.

O poder calorífico superior PCS, diferentemente do calor de combustão, leva em consideração o calor liberado e a energia de evaporação da água formada durante a oxidação do combustível e foi determinado indiretamente pela composição atômica dos elementos C, H, N, S, O e cinzas, conforme a Equação 12 (Kannan et al., 2017b).

$$PCS (MJ.Kg^{-1}) = 0.349C + 1.178H + 0.101S - 0.103O - 0.015N - 0.021Ash \quad (12)$$

Como esperado, os valores de PCS dos materiais foram superiores ao calor de combustão, porém uma semelhança na proporção foi observada. Os valores de energia liberada e o PCS diferenciaram mais na biomassa precursora, provavelmente devido à maior quantidade de água perdida durante a combustão. O aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica melhorou o poder calorífico superior dos *hydrochars* devido à perda de oxigênio sofrida pelo material durante a carbonização. O material HC-250 apresentou PCS (29,1 MJ.kg⁻¹) superior a lignite comercial, um aumento de aproximadamente 70% em relação ao defeito PVA (20,34 MJ.kg⁻¹). Os *Hydrochar* HC-150 e HC-200 apresentaram os valores de PCSs de 20,2 MJ.kg⁻¹ e 22,82 MJ.kg⁻¹, respectivamente.

Densificação de energia (E.D.) representa a quantidade de energia que foi acumulada em relação ao precursor durante a carbonização hidrotérmica. E é obtida por uma relação entre o PCS do *hydrochar* e PCS do PVA, conforme a Equação 13.

$$DE = \frac{PCS (Hydrochar)}{PCS (PVA)} \quad (13)$$

Como houve uma valorização energética ao mesmo tempo da perda de massa do material durante o tratamento hidrotérmico, isto resultou em uma relação direta entre densificação energética e aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica. Os *Hydrochars* HC 200 e HC 250 resultaram em materiais de maior densidade de energia, com valores de 1,12 e 1,43, respectivamente. O preparo do *hydrochar* a 150 °C não promoveu melhorias na densidade energética. O material HC-150 apresentou densidade energética semelhante próximo a 1 (0,99). A energia produzida representa a energia recuperada durante o processo que é obtida pela relação proporcional da massa produzida e densificação de energia do material, conforma a Equação 14.

$$EP (\%) = \frac{\text{Massa seca (Hydrochar)}}{\text{Massa seca (PVA)}} \times DE \quad (14)$$

Estudos recentes mostram que a energia produzida diminui com o aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica principalmente pela redução de massa do *hydrochar*, mesmo havendo ganho energético (Ghanim et al., 2016). Foi observado que o aumento da temperatura de carbonização influenciou em menor energia produzida, porém na temperatura hidrotérmica mais elevada, 250 °C, a produção de energia superou a energia produzida a temperatura de 200 °C, provavelmente devido a diminuição de perda de massa aliado ao maior ganho energético dos *hydrochar* nesse intervalo de temperatura de carbonização hidrotérmica.

A razão combustível (RC) é utilizada para estimar a potencialidade de um material como combustível (Yao and Ma, 2018). E pode ser determinado ao dividir o conteúdo de carbono fixo pelo material volátil (eq.15). Os resultados indicam que o material HC 250 foi o único *hydrochar* a apresentar melhoria significativa na razão combustível, FR=0,81. Os *hydrochars* HC-150 e HC-200 apresentaram FR de 0,08 e 0,15, respectivamente. Esse resultado coloca a biomassa precursora, FR=0,14, com melhor razão combustível que o *hydrochar* 150 e com pouca diferença do *hydrochar* HC-200. Esse parâmetro mostra que o processo de carbonização hidrotérmica melhorou o potencial do defeito PVA para utilização como combustível sólido alternativo, quando carbonizados hidrotérmicamente a 250°C.

$$\text{Razão combustível} = \frac{\text{carbono fixo (m)}}{\text{materia volátil (m)}} \quad (15)$$

O conhecimento dos parâmetros fator pré-exponencial (A) e energia de ativação (E_a) é fundamental para o entendimento do processo de combustão. O fator pré-exponencial (A) representa a frequência de colisões de uma reação, levando em consideração a orientação dos reagentes e a superfície de contato do combustível sólido, enquanto que a energia de ativação (E_a) é utilizada para estimar a barreiras energéticas envolvidas nas etapas da reação de combustão (Bach and Skreiberg, 2016). Como apresentado no tópico anterior, o primeiro estágio de perda de massa se refere a liberação de água do material, por isso, esse estágio não será considerado como região de degradação inerente a reação de combustão.

De acordo com os resultados da análise termogravimétrica mostrados na Figura 4 e Tabela 3, os estágios principais de perda de massa referente ao processo de combustão podem ser classificados em duas zonas distintas, estágio 2 e estágio 3. Os parâmetros cinéticos A e E_a foram determinados pela função da reta obtida pelos mecanismos de reação “*one way transport*” e “*second-order*” para os estágios 2 e 3 respectivamente - Figura 11. Os parâmetros cinéticos, bem como seus respectivos coeficientes de correlação R^2 em cada estágio de combustão é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6

Parâmetros cinéticos da reação de combustão dos *hydrochar* e PVA.

| Materiais | Estágio 2 (<i>one way transport</i>) | | | | Estágio 3 (<i>second-order</i>) | | | |
|-----------|--|------------------|--------------------------|-------|-----------------------------------|------------------|--------------------------|-------|
| | Temperatura | A (s^{-1}) | E_a ($kJ\ mol^{-1}$) | R^2 | Temperatura | A (s^{-1}) | E_a ($kJ\ mol^{-1}$) | R^2 |
| PVA | 200-340°C | 1,72E+07 | 77,98 | 0,99 | 390-450°C | 8,54E+16 | 199,37 | 0,78 |
| HC-150 | 200-290°C | 1,10E+13 | 132,86 | 0,88 | 375-460°C | 1,77E+00 | 2,68 | 0,68 |
| HC-200 | 200-280°C | 1,53E+16 | 160,53 | 0,90 | 350-410°C | 7,11E+02 | 21,84 | 0,71 |
| HC-250 | 200-280°C | 6,73E+17 | 180,47 | 0,86 | 350-500°C | 8,07E+07 | 84,26 | 0,65 |

O mecanismo de reação “*one way transport*” proporcionou melhor coeficiente de correlação (R^2) para a determinação dos parâmetros cinéticos no segundo estágio de degradação para os *hydrochars* e PVA, com R^2 entre 0,99 e 0,86, e assegurou boa confiabilidade para a determinação do fator pré-exponencial e a energia de ativação. A maior barreira energética para o processo de combustão é encontrada no estágio 2 do processo de combustão em todos os *hydrochars*, exceto para o defeito PVA que apresentou menor energia de ativação. Nessa etapa os *hydrochars* apresentaram maiores valores de energia de ativação em relação a biomassa PVA

(77,98 KJ.mol⁻¹), além disso, a energia de ativação aumentou conforme o aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica dos *hydrochars*.

Os valores de energia de ativação no segundo estágio de combustão nos *hydrochars* foram de HC-150 (132,86 KJ.mol⁻¹), HC-200 (150,53 KJ.mol⁻¹) e HC-250 (180,47 KJ.mol⁻¹). Esses resultados são compatíveis com outros artigos (Cai et al., 2016; Liu et al., 2018). O aumento da energia de ativação em função da temperatura de carbonização hidrotérmica indica que a estrutura dos materiais formados em função da temperatura de carbonização é mais resistente a oxidação no estágio inicial de um processo de combustão.

Os valores do fator pré exponencial A referente ao estágio 2, sugere que a frequência de colisões inerentes ao processo de combustão é facilitada com o aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica, já que os valores de A para a biomassa PVA foi de $1,72E+07\text{ s}^{-1}$, enquanto que para os *hydrochars* HC-150, HC-200 e HC-250 foram de $1,10E+13\text{ s}^{-1}$, $1,53E+16\text{ s}^{-1}$, $6,73E+17\text{ s}^{-1}$ respectivamente. A resposta do fator pré exponencial neste estágio de combustão em função do aumento da temperatura de preparação do *hydrochars* se assemelha ao resultado obtido por (Wang et al., 2016). Um possível aumento da área superficial dos *hydrochars* com o tratamento hidrotérmico podem ter influenciado o aumento dos valores de A com a temperatura de carbonização hidrotérmica.

O terceiro estágio de degradação do processo de combustão, apresentou resultados com baixa correlação R^2 para a determinação dos parâmetros cinéticos (PVA, $R^2=0,78$; HC-150, $R^2=0,68$; HC-200, $R^2=0,71$; HC-250, $R^2=0,65$) e foi ajustado pelo mecanismo de reação “*secondorder*”. Apesar disso, é importante esclarecer que os resultados indicam haver menor energia de ativação no estágio 3 em relação ao estágio 2 durante a reação de combustão nos *hydrochars*, fenômeno este descrito em outros trabalhos (Yang et al., 2016). Na biomassa precursora, defeito PVA, o 3 estágio da combustão apresentou maior energia de ativação.

As barreiras energéticas no estágio 3 de combustão nos *hydrochars*, assim como no estágio 2, se elevaram com o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico. O *hydrochar* que apresentou menor energia de ativação nessa etapa foi o material HC-150 com $2,62\text{ KJ.mol}^{-1}$, seguido dos *hydrochars* HC-200 e HC-250 com valores de E_a $21,84$ e $84,26\text{ KJ.mol}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados indicam que a resistência no início da combustão da fase sólida desses materiais, estágio 3, são resultantes das modificações ocasionadas pelo tratamento hidrotérmico. Possivelmente o aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica, além de ter formado estruturas carbonáceas com maior conteúdo energético, também é efetiva em formar componentes sólidos com maior resistência a oxidação, o que explicaria a maior temperatura de *burnout*.

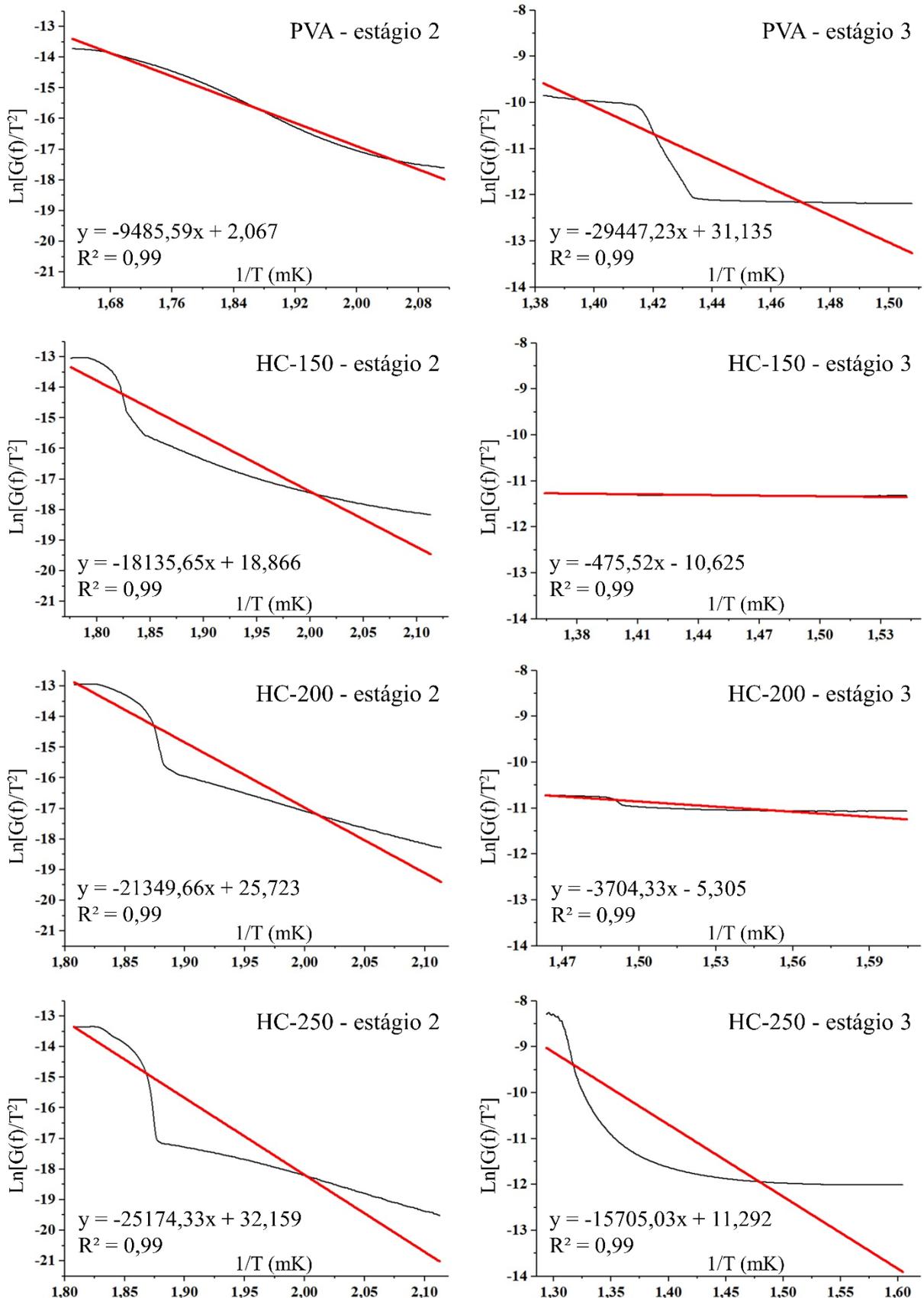


Figura 11. Determinação da energia de ativação dos materiais.

Ao contrário do segundo estágio de combustão, o maior valor do fator pré exponencial do estágio 3 foi obtido pelo defeito PVA ($8,54E+16 \text{ s}^{-1}$). Os *hydrochars* apresentaram valores de *A* proporcionais a temperatura hidrotérmica, em que a elevação da temperatura proporcionou um aumento no fator pré-exponencial. Os *hydrochars* HC-150, HC-200 e HC-250 apresentaram valores de *A* na ordem de $17,7$, $7,11E+02$ e $8,07E+07 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

4. CONCLUSÃO

Nesse estudo, a carbonização hidrotérmica aplicada no tratamento de grãos defeituosos de café foi capaz de produzir materiais com características adequadas a utilização como um potencial combustível sólido e condicionante de solo. A estrutura e as propriedades energéticas e de combustível do precursor, defeito PVA, foram alteradas com o tratamento hidrotérmico de carbonização. Os *hydrochars* produzidos a partir de resíduos de café podem ser encarados como possíveis combustíveis sólidos. As temperaturas de carbonização hidrotérmica de 200 e 250 °C melhoraram as estruturas da biomassa precursora, gerando materiais com características carbonáceas próximas da lignita e do carvão. Houve ganho de poder calorífico, tanto o liberado durante a combustão e o poder calorífico superior. Foram promovidas alterações nos pontos de ignição e burnout, além da redução na energia de ativação inerente ao processo de combustão da fase sólida dos *hydrochars*. O *hydrochar* HC-250 pode ser usado de maneira segura e bem efetiva como combustível sólido. Dentro de um conceito de biorrefinaria, que envolva processos hidrotérmicos, os *hydrochars* gerados podem melhorar bastante a eficiência energética de todo o processo. Apesar do processo HTC ter exercido pouca influência sobre a quantidade de macro nutrientes, as concentrações de magnésio e potássio nos materiais se destacam por um comportamento oposto em relação a disponibilidade no *hydrochar*, enquanto a carbonização hidrotérmica é eficiente em aproveitar magnésio, ao mesmo tempo promove a perda de potássio para fase aquosa e isso requer bastante atenção. O comportamento dos micronutrientes foi influenciado positivamente ao ter suas concentrações elevadas com o aumento de temperatura durante o processo HTC. As alterações estruturais e morfológicas na superfície dos *hydrochars* proporcionadas pelo processo HTC, principalmente referente aos grupos funcionais oxigenados, podem estar relacionados com a capacidade de redução da lixiviação de nutrientes e micronutrientes e imobilização de metais pesados. O aumento na capacidade adsorptiva de azul de metileno influenciada pela temperatura de carbonização sugere que *hydrochars* gerados a partir de grãos de café defeituosos podem criar adsorventes com

elevado potencial remediador de solo, ao minimizar os impactos ambientais gerados pelo uso de pesticidas na agricultura.

4. REFERÊNCIAS

- Almeida, C., Francisco, M., Soares, H., Marcia, J., Bisinoti, C., 2017. Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid : An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. *Waste and Biomass Valorization* 8, 1139–1151. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9664-4>
- Álvarez, M.L., Gascó, G., Plaza, C., Paz-Ferreiro, J., Méndez, A., 2017. Hydrochars from biosolids and urban wastes as substitute materials for peat. *L. Degrad. Dev.* 2276, 2268–2276. <https://doi.org/10.1002/ldr.2756>
- Bach, Q., Skreiberg, Ø., 2016. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction : A review and comparison with dry torrefaction. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54, 665–677. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.014>
- Basso, D., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., Cristina, E., Weiss-hortala, E., Fiori, L., 2016. Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. *Waste Manag.* 47, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.013>
- Becker, R., Dorgerloh, U., Paulke, E., Mumme, J., Nehls, I., 2014. Hydrothermal Carbonization of Biomass : Major Organic Components of the Aqueous Phase. *Chem. Eng. Technol.* 511–518. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300401>
- Blanco, M.-J., Almendros, G., 1995. Evaluation of parameters related to chemical and agrobiological qualities of wheat-straw composts including different additives. *Bioresour. Technol.* 51, 125–134. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)00125-K](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)00125-K)
- Brassard, P., Godbout, S., Raghavan, V., 2016. Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool : Key parameters and mechanisms involved. *J. Environ. Manage.* 181, 484–497. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.063>
- Cai, J., Li, B., Chen, C., Wang, J., Zhao, M., Zhang, K., 2016. Bioresource Technology Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresour. Technol.* 220, 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.098>
- Cao, L., Zhang, C., Chen, H., Tsang, D.C.W., Luo, G., Zhang, S., Chen, J., 2017. Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes : state-of-the- art review and future prospects. *Bioresour. Technol.* 245, 1184–1193. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.196>

- Chen, X., Lin, Q., He, R., Zhao, X., Li, G., 2017. Bioresource Technology Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.* 241, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.012>
- Coats, A.W., Redfern, J.P., 1964. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature* 201, 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
- Collazo, J., Antonio, J., Granada, E., Saavedra, Á., Eguía, P., 2012. Determination of the specific heat of biomass materials and the combustion energy of coke by DSC analysis. *Energy* 45, 746–752. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.07.018>
- Comino, F., Aranda, V., Domínguez-Vidal, A., Ayora-Cañada, M.J., 2017. Thermal destruction of organic waste hydrophobicity for agricultural soils application. *J. Environ. Econ. Manage.* 202, 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.024>
- Fang, J., Gao, B., Chen, J., Zimmerman, A.R., 2015. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions : Characterization and potential applications and impacts. *Chem. Eng. J.* 267, 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.026>
- Fernandes, A.S., Nogara, G.P., Menezes, C.R., Cichoski, A.J., Mercadante, A.Z., Jacob-Lopes, E., Zepka, L.Q., 2017. Identification of chlorophyll molecules with peroxy radical scavenger capacity in microalgae *Phormidium autumnale* using ultrasound-assisted extraction. *Food Res. Int.* 99, 1036–1041. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.11.011>
- Fiori, L., Basso, D., Castello, D., Baratieri, M., 2014. Hydrothermal Carbonization of Biomass : Design of a Batch Reactor and Preliminary Experimental Results. *Chem. Eng. Trans.* 37, 55–60. <https://doi.org/10.3303/CET1437010>
- Fu, K., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Zhu, L., 2013. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chem. Eng. J.* 228, 1074–1082. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.028>
- Fuente, E., Menéndez, J.A., Díez, M.A., Suárez, D., Montes-Morán, M.A., 2003. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. *J. Phys. Chem. B* 107, 6350–6359. <https://doi.org/10.1021/jp027482g>
- Funke, A., Ziegler, F., Berlin, T.U., 2010. Hydrothermal carbonization of biomass : A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *biofuels Bioprod. biorefining* 4, 160–177. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., 2016. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy* 97, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.123>
- Ghanim, B.M., Shankar, D., Kwapinski, W., Leahy, J.J., 2016. Bioresource Technology

- Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresour. Technol.* 216, 373–380. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.087>
- Guo, F., Wu, F., Mu, Y., Hu, Y., Zhao, X., Meng, W., Giesy, J.P., Lin, Y., 2016. Characterization of organic matter of plants from lakes by thermal analysis in a N₂ atmosphere. *Sci. Rep.* 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep22877>
- Haykiri-Açma, H., Mericboyu, A., Küçükbayrak, S., 2002. Combustion reactivity of different rank coals. *Energy Convers. Manag.* 43, 459–465.
- Hitzl, M., Mendez, A., Renz, M., 2018. Making hydrochar suitable for agricultural soil: A thermal treatment to remove organic phytotoxic compounds. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 7029–7034. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.064>
- Idowu, I., Li, L., Flora, J.R. V, Pellechia, P.J., Darko, S.A., Ro, K.S., Berge, N.D., 2017. Hydrothermal carbonization of food waste for nutrient recovery and reuse. *Waste Manag.* 69, 480–491. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.051>
- International Coffee Organization, 2019. Coffee Market Report - January, 2019.
- Kannan, S., Garipey, Y., Raghavan, G.S.V., 2017a. Optimization and characterization of hydrochar produced from microwave hydrothermal carbonization of fish waste. *Waste Manag.* 65, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.016>
- Kannan, S., Garipey, Y., Raghavan, G.S.V., 2017b. Optimization and Characterization of Hydrochar Derived from Shrimp Waste. *Energy Fuels.* <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00093>
- Kruse, A., Dahmen, N., 2018. The Journal of Supercritical Fluids Hydrothermal biomass conversion: Quo vadis? 134, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.035>
- Kumar, S., Loganathan, V.A., Gupta, R.B., Barnett, M.O., 2011. An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *J. Environ. Manage.* 92, 2504–2512. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.013>
- Leng, L., Huang, H., Li, H., Li, J., Zhou, W., 2019. Science of the Total Environment Biochar stability assessment methods: A review. *Sci. Total Environ.* 647, 210–222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.402>
- Li, G., Li, J., Tan, W., Jin, H., Yang, H., Peng, J., Barrow, C.J., Yang, M., Wang, H., Yang, W., 2016. Preparation and characterization of the hydrogen storage activated carbon from coffee shell by microwave irradiation and KOH activation. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 113, 386–390. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.05.003>

- Li, H., Wang, S., Yuan, X., Xi, Y., Huang, Z., Tan, M., 2018. Bioresource Technology The effects of temperature and color value on hydrochars' properties in hydrothermal carbonization GRAPHICAL ABSTRACT. *Bioresour. Technol.* 249, 574–581. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.046>
- Liseth, C., Martinez, M., Patrícia, E., Rocha, A., Cassia, A. De, Carneiro, O., José, F., Gomes, B., Aparecida, L., Batalha, R., Vakkilainen, E., Cardoso, M., 2019. Biomass and Bioenergy Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. *Biomass and Bioenergy* 120, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.003>
- Liu, F., Yu, R., Ji, X., Guo, M., 2018. Bioresource Technology Hydrothermal carbonization of holocellulose into hydrochar: Structural, chemical characteristics, and combustion behavior. *Bioresour. Technol.* 263, 508–516. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.019>
- Liu, Z., Quek, A., Balasubramanian, R., 2014. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars. *Appl. Energy* 113, 1315–1322. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.087>
- Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S.K., Srinivasan, M.P., Balasubramanian, R., 2012. Bioresource Technology Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion. *Bioresour. Technol.* 123, 646–652. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.063>
- Lopez-Capel, E., Sohi, S.P., Gaunt, J.L., Manning, D.A.C., 2005. Use of Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry to Characterize Modelable Soil Organic Matter Fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 930. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0930>
- Lu, J., Chen, W., 2015. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. *Appl. Energy* 160, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.026>
- Lucian, M., Volpe, M., Gao, L., Piro, G., Goldfarb, J.L., Fiori, L., 2018. Impact of hydrothermal carbonization conditions on the formation of hydrochars and secondary chars from the organic fraction of municipal solid waste. *Fuel* 233, 257–268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.060>
- Ma, Q., Han, L., Huang, G., 2018. Bioresource Technology Effect of water-washing of wheat straw and hydrothermal temperature on its hydrochar evolution and combustion properties. *Bioresour. Technol.* 269, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.082>
- Ma, S., Hill, J.O., Heng, S., 1991. DSC determination of coal specific energy. *Thermochim. Acta* 190, 291–297. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)85256-H](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)85256-H)

- Mäkelä, M., Benavente, V., Fullana, A., 2015. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass : Effect of process conditions on hydrochar properties. *Appl. Energy* 155, 576–584. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.06.022>
- Matejkova, S., Simon, T., 2012. Application of FTIR spectroscopy for evaluation of hydrophobic/hydrophilic organic components in arable soil. *Plant, Soil and Environment - UZEI (Czech Republic)*.
- Mau, V., Gross, A., 2017. Energy conversion and gas emissions from production and combustion of poultry-litter-derived hydrochar and biochar. *Appl. Energy* 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.033>
- Miranda, M.T., Arranz, J.I., Román, S., Rojas, S., Montero, I., López, M., Cruz, J.A., 2011. Characterization of grape pomace and pyrenean oak pellets. *Fuel Process. Technol.* 92, 278–283. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.035>
- Missaoui, A., Bostyn, S., Belandria, V., Cagnon, B., Sarh, B., 2017. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Hydrothermal carbonization of dried olive pomace : Energy potential and process performances. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 128, 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.022>
- Möller, M., Nilges, P., Harnisch, F., Schröder, U., 2011. Subcritical Water as Reaction Environment : Fundamentals of Hydrothermal Biomass Transformation. *ChemSusChem* 4, 566–579. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000341>
- Müsellim, E., Tahir, M.H., Ahmad, M.S., Ceylan, S., 2018. Thermokinetic and TG / DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. *Appl. Therm. Eng.* 137, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.03.050>
- Nakason, K., Panyapinyopol, B., Kanokkantapong, V., 2018. Characteristics of hydrochar and liquid fraction from hydrothermal carbonization of cassava rhizome. *J. Energy Inst.* 91, 184–193. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.01.002>
- Oliveira, L.S., Franca, A.S., Camargos, R.R.S., Ferraz, V.P., 2008. Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production 99, 3244–3250. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.074>
- Parshetti, G.K., Quek, A., Betha, R., Balasubramanian, R., 2014. TGA – FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EFB) and coal. *Fuel Process. Technol.* 118, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.09.010>
- Petrovi, J., Perišić, N., Dragišić Maksimović, J., Maksimović, V., Kragović, M., Stojanović, M., Laušević, M., Mihajlović, M., 2016. Hydrothermal conversion of grape pomace :

- Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 118, 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.010>
- Qian, W.C., Luo, X.P., Wang, X., Guo, M., Li, B., 2018. Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 157, 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.088>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 177, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Raimundo, L., Joel, A., Castro, R., Benedito, A., 2019. Geoderma Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. *Geoderma* 334, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.034>
- Ramos, P.H., Guerreiro, M.C., Resende, E.C. de, Gonçalves, M., 2009. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Quim. Nova* 32, 1139–1143.
- Regmi, P., Garcia Moscoso, J.L., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., Schafran, G., 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J. Environ. Manage.* 109, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.047>
- Reza, M.T., Lynam, J.G., Uddin, M.H., Coronella, C.J., 2013. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy* 49, 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.004>
- Rezakazemi, M., Shirazian, S., 2019. Lignin-chitosan blend for methylene blue removal: Adsorption modeling. *J. Mol. Liq.* 274, 778–791. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.043>
- Robin, T., Jones, J.M., Ross, A.B., 2017. Biomass and Bioenergy Catalytic hydrothermal processing of lipids using metal doped zeolites. *Biomass and Bioenergy* 98, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.012>
- Santos, M.L. dos, Lima, O.J. de, Nassar, E.J., Ciuffi, K.J., Calefi, P.S., 2011. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. *Quim. Nova* 34, 507–511.
- Semerjian, L., Ayoub, G.M., 2003. High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment. *Adv. Environ. Res.* 7, 389–403. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00009-6)
- Sermyagina, E., Saari, J., Kaikko, J., Vakkilainen, E., 2015. Hydrothermal carbonization of

- coniferous biomass : Effect of process parameters on mass and energy yields. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113, 551–556. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.012>
- Sevilla, M., Fuertes, A.B., 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon* N. Y. 47, 2281–2289. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
- Sevilla, M., Maciá-Agulló, J.A., Fuertes, A.B., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass and Bioenergy* 35, 3152–3159. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.032>
- Shankar, J., Kumar, V., 2018. Soil microbial biomass : A key soil driver in management of ecosystem functioning. *Sci. Total Environ.* 634, 497–500. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.373>
- SHEN, G., WANG, Z., WU, Jing-li, HE, T., LI, J., YANG, J., WU, Jin-hu, 2016. Combustion characteristics of low-rank coal chars in O₂/CO₂, O₂/N₂ and O₂/Ar by TGA. *J. Fuel Chem. Technol.* 44, 1066–1073. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(16\)30048-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5813(16)30048-2)
- Silva, C.C., Melo, C.A., Soares Junior, F.H., Moreira, A.B., Ferreira, O.P., Bisinoti, M.C., 2017. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. *Bioresour. Technol.* 237, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.004>
- Tag, A.T., Duman, G., Yanik, J., 2018. Bioresource Technology Influences of feedstock type and process variables on hydrochar properties. *Bioresour. Technol.* 250, 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.058>
- Taniwaki, M.H., Teixeira, A.A., Teixeira, A.R.R., Copetti, M. V, Iamanaka, B.T., 2014. Ochratoxigenic fungi and ochratoxin A in defective coffee beans. *FRIN* 61, 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.12.032>
- Tekin, K., Karagöz, S., Bektaş, S., 2014. A review of hydrothermal biomass processing. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 40, 673–687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>
- Tesfa, B., Gu, F., Mishra, R., Ball, A.D., 2013. LHV predication models and LHV effect on the performance of CI engine running with biodiesel blends 71, 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.005>
- Ulbrich, M., Preßl, D., Fendt, S., Gaderer, M., Splietho, H., 2017. Impact of HTC reaction conditions on the hydrochar properties and CO₂ gasification properties of spent grains. *Fuel Process. Technol.* 167, 663–669. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.08.010>

- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Kunita, M.H., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2011. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chem. Eng. J.* 168, 722–730. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Martins, A.C., Moraes, J.C.G., Garcia, E.E., Gauze, G.F., Costa, W.F., Almeida, V.C., 2012. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. *Chem. Eng. J.* 181–182, 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.073>
- Volpe, M., Fiori, L., 2017. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation : The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.02.022>
- Wang, L., Li, A., Chang, Y., 2016. Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering : Heavy metals , volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar. *Chem. Eng. J.* 297, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.131>
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Gan, X., Zheng, L., Peng, C., Wang, B., Li, C., Zeng, G., 2018. Bioresource Technology Evaluation of the clean characteristics and combustion behavior of hydrochar derived from food waste towards solid biofuel production. *Bioresour. Technol.* 266, 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.093>
- Weber, K., Quicker, P., 2018. Properties of biochar. *Fuel* 217, 240–261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>
- Wiedner, K., Rumpel, C., Steiner, C., Pozzi, A., Maas, R., Glaser, B., 2013. Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification , pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale. *Biomass and Bioenergy* 59, 264–278. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.08.026>
- Yang, W., Wang, H., Zhang, M., Zhu, J., Zhou, J., Wu, S., 2016. Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo. *Bioresour. Technol.* 205, 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.068>
- Yao, Y., Gao, B., Fang, J., Zhang, M., Chen, H., Zhou, Y., Elise, A., Sun, Y., Yang, L., 2014. Characterization and environmental applications of clay – biochar composites. *Chem. Eng. J.* 242, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.062>
- Yao, Z., Ma, X., 2018. Characteristics of co-hydrothermal carbonization on polyvinyl chloride

wastes with bamboo. *Bioresour. Technol.* 247, 302–309.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.098>

Zheng, Q., Morimoto, M., Takanohashi, T., 2017. Production of carbonaceous microspheres from wood sawdust by a novel hydrothermal carbonization and extraction method. *RSC Adv.* 42123–42128. <https://doi.org/10.1039/c7ra07847a>

Zhuang, X., Zhan, H., Huang, Y., Song, Y., Yin, X., Wu, C., 2018. Conversion of industrial biowastes to clean solid fuels via hydrothermal carbonization (HTC): Upgrading mechanism in relation to coalification process and combustion behavior. *Bioresour. Technol.* 267, 17–29. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.002>

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As alterações na temperatura, mesmo dentro de uma pequena faixa, foram capazes de produzir materiais com diferentes propriedades, essas variações num processo de transformação hidrotérmica oferecem a oportunidade de projetar matérias conforme a necessidade de aplicação, e com isso aumentar a gama de utilização de matérias subutilizados, como é o caso do defeito PVA do café. Embora as variáveis, temperatura e pressão, utilizadas nesse estudo sejam capazes de promover modificações adequadas para a atualização de matérias subutilizados, o estudo de novas variáveis termoquímicas poderiam promover ou viabilizar novos caminhos reacionais.

Um maior entendimento dos fenômenos catalíticos, bem como o desenvolvimento de novos catalisadores dentro do processo de carbonização hidrotérmica é fundamental para a criação de novos matérias. Obter *Hydrochar* detalhadamente modificados ao “gosto do freguês” por meio termocatalíticos levariam a viável criação de uma maior gama de matérias de alto valor agregado e solucionaria vários problemas a respeito de materiais lignocelulósicos, além de oferecer soluções industriais. O uso de catalisadores deve ser fortemente estudado na obtenção de matérias do tipo *hydrochar*. A ideia de se criar um “hydrochar projetado” deve ser encorajada na comunidade científica para estimular e fomentar aplicações práticas de tecnologias de transformação hidrotérmica no mundo real.

Parte de alguns resultados não publicados nesse estudo e que tiveram o objetivo preliminar de elucidar a atuação catalítica de óxidos de ferro, encontraram constatações sobre a modificação de óxidos de ferro na estrutura, composição e comportamento térmico do *hydrochar*. Além de aumentar a quantidade de ferro na superfície do material, pequenas quantidades de goethita no processo de carbonização hidrotérmica foram capazes de alterar significativamente o índice de biodegradação e o comportamento cinético de combustão, um estudo completo sobre esse fenômeno é necessário para um entendimento mais completo e oficial a respeito da aplicação de óxidos de ferro na obtenção de *hydrochars* no processo de carbonização hidrotérmica.

ANEXO

Anexo 1: Material suplementar

Tabela 1S. Expressões teóricas para as funções do modelo cinético para determinar valores cinéticos pelo método de *Coats-Redfern*.

| Mechanism | $G(\alpha)$ | Symbol |
|--|--|---------------|
| <i>Modelos de reação química</i> | | |
| <i>First-order</i> | $-\ln(1-\alpha)$ | F1 |
| <i>Second-order</i> | $(1-\alpha)^{-1} - 1$ | F2 |
| <i>Modelos de difusão</i> | | |
| <i>One way transport</i> | α^2 | D1 |
| <i>Two way transport</i> | $(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$ | D2 |
| <i>Three way transport</i> | $\left[1 - (1-\alpha)^{1/3}\right]^2$ | D3 |
| Equação de Ginstling-Brounshtein | $1 - \frac{2\alpha}{3} - (1-\alpha)^{2/3}$ | D4 |
| <i>Modelo de contração geométrica</i> | | |
| Contracting area | $1 - (1-\alpha)^{1/2}$ | R2 |
| Contracting volume | $1 - (1-\alpha)^{1/3}$ | R3 |