CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E PROCESSOS

ANA PAULA OLIVEIRA DE ABREU

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROCARVÕES A PARTIR DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA PARA ADSORÇÃO DE FÁRMACO

BELO HORIZONTE
2023

ANA PAULA OLIVEIRA DE ABREU

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROCARVÕES A PARTIR DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA PARA ADSORÇÃO DE FÁRMACO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, na linha de Pesquisa em Sustentabilidade de Processos e Controle Ambiental, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Vieira Mambrini

Coorientadora: Profa. Dra. Patrícia Elizabeth de Freitas

BELO HORIZONTE

2023

Abreu, Ana Paula Oliveira de.
A162s Síntese e caracterização de hidrocarvões a partir de resíduo da indústria cervejeira para adsorção de fármaco / Ana Paula Oliveira de Abreu. – 2023.
85 f. : il.
Orientadora: Raquel Vieira Mambrini.
Coorientadora: Patrícia Elizabeth de Freitas.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2023.
Bibliografia.

1. Carbonização hidrotermal. 2. Resíduos de cervejaria. 3. Adsorção. 4. Enrofloxacina. 5. Azul de metileno. I. Mambrini, Raquel Vieira. II. Freitas, Patrícia Elizabeth de. III. Título.

CDD: 553.24

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

ANA PAULA OLIVEIRA DE ABREU

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROCARVÕES A PARTIR DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA PARA ADSORÇÃO DE FÁRMACO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 28 de junho de 2023.

Aprovada pela Banca Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
RAQUEL VIEIRA MAMBRINI
Data: 10/08/2023 11:54:52-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____

Profª. Drª. Raquel Vieira Mambrini (Orientadora)

gov.br Documento assinado digitalmente
PATRICIA ELIZABETH DE FREITAS
Data: 10/08/2023 14:57:37-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____ _____

Prof. Drª. Patrícia Elizabeth de Freitas (Coorientadora)

gov.br Documento assinado digitalmente
ANGELA DE MELLO FERREIRA
Data: 16/08/2023 10:41:57-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____ _____

Prof.ª Drª. Ângela de Mello Ferreira

gov.br Documento assinado digitalmente
FLAVIA REGINA DE AMORIM
Data: 16/08/2023 14:58:45-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____ _____

Prof.ª Drª. Flávia Regina de Amorim

gov.br Documento assinado digitalmente
RENATA PEREIRA LOPES MOREIRA
Data: 11/08/2023 14:58:20-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____ _____

Prof.ª Drª. Renata Pereira Lopes Moreira

RESUMO

A crescente preocupação com questões envolvendo, especialmente, o descarte de resíduos, sejam eles urbanos ou industriais, tem levado pesquisadores a buscarem soluções sustentáveis, inovadoras e economicamente viáveis. A conversão destes resíduos em produtos de alto valor agregado representa uma importante alternativa na resolução deste problema. Neste trabalho, o resíduo da indústria cervejeira, rico em malte, foi utilizado como fonte de biomassa para produção de hidrocarvões, através da carbonização hidrotermal realizada somente com água em diferentes temperaturas, 160 ºC, 180 ºC e 200 ºC. Tanto os hidrocarvões quanto a biomassa foram caracterizados por diversas técnicas a fim de possibilitar a determinação das suas principais propriedades e suas potenciais aplicações. Resultados de análise termogravimétrica revelam que houve a formação do hidrocarvão e seus eventos de perda de massa ocorrem em maiores temperaturas conforme o aumento da temperatura de carbonização. Na espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) nota-se a presença de bandas características dos grupos carboxílicos (-C=O), e de vibrações de -C=C que correspondem a estrutura carbonácea aromática dos hidrocarvões e a diminuição de grupos hidroxil (-OH) evidenciam a perda de água conforme aumenta-se a temperatura de síntese. Os hidrocarvões apresentaram baixa área superficial, de 2,439 $m^2\ g^{-1}$ a 8,739 $m^2\ g^{-1}$, possivelmente devido à carbonização incompleta. Para potencializar a sua capacidade adsortiva realizaram-se modificações em sua superfície, que consiste na ativação ácida e a magnetização para facilitar sua remoção do meio. Os hidrocarvões modificados foram aplicados na adsorção de enrofloxacina em solução$^-$, um tipo de fluoroquinolona utilizada como antibiótico, a 10 mg L^{-1}, e apresentaram capacidade de adsorção de 7,2 mg g^{-1} para o hidrocarvão magnético e 5,4 mg g^{-1} para o ácido, sendo a capacidade adsortiva do hidrocarvão magnético 20 vezes maior quando comparado ao hidrocarvão sintetizado a 160 ºC que apresentou o menor desempenho adsortivo, 0,35 mg g^{-1}. Os hidrocarvões também foram aplicados na adsorção do corante azul de metileno e dentre eles o melhor adsorvente foi o hidrocarvão magnético, com capacidade adsortiva de 8,84 mg g^{-1}. A adição de grupos funcionais na superfície dos hidrocarvões corrobora para sua aplicação como adsorvente de fármacos abrindo diversas possibilidades no estudo de outros fármacos ou contaminantes emergentes.

Palavras-Chaves: hidrocarvão, resíduo da indústria cervejeira, adsorção, enrofloxacina, azul de metileno.

ABSTRACT

The growing concern with issues involving, especially, the disposal of waste, whether urban or industrial, has led researchers to seek sustainable, innovative, and economically viable solutions. The conversion of this waste into high value-added products represents an important alternative in solving the problem. In this work, the malt-rich residue from the brewing industry was used as a biomass source for hydrochar production through hydrothermal carbonization performed only with water at different temperatures, 160 ºC, 180 ºC, and 200 ºC. Both the hydrochar and the biomass were characterized by several techniques in order to enable the determination of their main properties and their potential applications. Results of thermogravimetric analysis reveal that there was the formation of hydrochar and its mass loss events occur at higher temperatures as the carbonization temperature increases. In the infrared absorption spectroscopy (FTIR) region, the presence of characteristic bands of carboxylic groups (-C=O) and vibrations of -C=C that correspond to the aromatic carbonaceous structure of the hydrochar and the decrease of hydroxyl groups (-OH) shows the loss of water as the synthesis temperature increases. The hydrochar presented low surface area, from 2.439 $m^2\ g^{-1}$ to 8.739 $m^2\ g^{-1}$, which does not rule out its use as contaminant adsorbent. To enhance their adsorptive capacity, modifications were made to their surface, which consists of acid activation and magnetization to facilitate its removal from the medium. The modified hydrochar were applied in the adsorption of a solution of enrofloxacin, a type of fluoroquinolone used as an antibiotic, at 10 mg L^{-1} and showed adsorption capacity of 7.2 mg g^{-1} for the magnetic hydrochar and 5.4 mg g^{-1} for the acid one, being the adsorptive capacity of the magnetic hydrochar 20 times higher when compared to the hydrochar synthesized at 160 ºC that showed the lowest adsorptive performance, 0.35 mg g^{-1}. Hydrochars were also applied in the adsorption of methylene blue dye, with magnetic hydrocarbons being the best adsorbent, with an adsorptive capacity of 8.84 mg g^{-1}. The addition of functional groups on the surface of the hydrochar supports its application as a drug adsorbent, opening several possibilities in the study of other drugs or emerging contaminants.

Keywords: hydrochar, brewery industry waste, adsorption, enrofloxacin, methylene blue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 - Evolução anual das publicações referentes ao hidrocarvão 15
Figura 2 - Mecanismo de reação simplificado da celulose na produção de hidrocarvão via síntese hidrotermal 17
Figura 3 - Tipos de mecanismos de adsorção que ocorrem na superfície do hidrocarvão 19
Figura 4 - Fórmula molecular da celulose 23
Figura 5 - Monômeros que compõem a hemicelulose. 24
Figura 6 - Fórmula molecular da lignina 25
Figura 7 - Etapas de produção da cerveja 27
Figura 8 - Estrutura química da enrofloxacina 29
Figura 9 - Etapas do pré-tratamento do bagaço do malte com fotos do resíduo 31
Figura 10 - Técnicas de caracterização aplicadas ao bagaço do malte 32
Figura 11 - Etapas da síntese hidrotermal 35
Figura 12 - Técnicas de caracterização aplicadas aos hidrocarvões 37
Figura 13 - Determinação do ângulo de contato 38
Figura 14 - Curvas de TG e DTG do bagaço do malte 40
Figura 15 - Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo do malte 41
Figura 16 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para o bagaço do malte 43
Figura 17 - pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o bagaço do malte 44
Figura 18 - Imagens obtidas por MEV do bagaço do malte 45
Figura 19 - Análise pontual obtida por EDS do bagaço do malte 46
Figura 20 - Padrão de difração do bagaço do malte 47
Figura 21- (a) Hidrocarvão após carbonização hidrotermal e (b) Hidrocarvão seco. 48
Figura 22 - (a) Curvas de TG e (b) DTG para os hidrocarvões e para o bagaço de malte 49
Figura 23 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos hidrocarvões e do resíduo de malte 51
Figura 24 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para os hidrocarvões 54
Figura 25 - Espectros Raman dos hidrocarvões obtidos 56
Figura 26 - Gráficos de pH do ponto de carga zero para (a) HCM160, (b) HCM180 e (c) HCM200 57
Figura 27 - Medida do ângulo de contato para o HCM200 58
Figura 28 - Imagens obtidas por MEV dos hidrocarvões HCM160, HCM180 e HCM200 60

Figura 29 - Análise pontual obtida por EDS do HCM160, HCM180 e HCM200 61
Figura 30 - Padrões de difração dos hidrocarvões HCM160, HCM180 e HCM200..... 62
Figura 31 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos hidrocarvões HCM200_AC e HCM200_MAG e do resíduo de malte..... 64
Figura 32 - Imagens obtidas por MEV do hidrocarvão HCM200_MAG 66
Figura 33 - Mapeamento químico obtido pela análise EDS do hidrocarvão HCM200_MAG 67
Figura 34 - Sequência fotográfica do HCM200_MAG sendo atraído por um imã 68
Figura 35 - Padrões de difração dos hidrocarvões HCM200_AC e HCM200_MAG..... 68
Figura 36 - Avaliação da quantidade em massa de enrofloxacina adsorvida pelos hidrocarvões obtidos 69
Figura 37 - Avaliação da quantidade em massa de AM adsorvida pelos hidrocarvões obtidos 72

GRÁFICO

Gráfico 1 - Composição gravimétrica dos RSU no Brasil 21

QUADROS

Quadro 1 - Diferença entre carbonização hidrotermal e pirólise..... 15
Quadro 2 - Resumo dos resultados obtidos por FTIR para o bagaço do malte 42
Quadro 3 - Resumo dos resultados obtidos por FTIR para os hidrocarvões 53
Quadro 4 - Resumo dos resultados obtidos por FTIR para os hidrocarvões modificados 66
Quadro 5 - Resultados da quantidade de ENR adsorvida por biocarvões na literatura..... 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de perda de massa (%) a partir da TG para o bagaço do malte.....41
Tabela 2 - Área superficial, diâmetro e volume de poros para o bagaço do malte.....43
Tabela 3 - Valores de perda de massa (%) a partir da TG dos hidrocarvões.....49
Tabela 4 - Teores de hemicelulose, celulose e lignina nos hidrocarvões.....50
Tabela 5 - Área superficial e volume de poros para o resíduo e hidrocarvões.....55
Tabela 6 - Bandas características dos hidrocarvões 57
Tabela 7 - Resumo dos resultados obtidos para o HCM200 63

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11

2 OBJETIVOS 13

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 14

3.1 Hidrocarvão 14

3.1.1 Características do hidrocarvão 16

3.1.2 Produção do hidrocarvão 17

3.1.3 Aplicações do hidrocarvão 18

3.2 Biomassa 20

3.2.1 Classificação da biomassa 20

3.2.2 Composição da biomassa lignocelulósica 22

3.3 Resíduo do Malte 26

3.3.1 Obtenção do malte no processo cervejeiro 26

3.4 Contaminantes Emergente (CEs) 28

3.4.1 Enrofloxacina 29

4 METODOLOGIA 31

4.1 Pré-Tratamento do Bagaço do Malte 31

4.2 Caracterizações do Bagaço do Malte 32

4.2.1 Análise Lignocelulósica 32

4.2.1.1 Umidade 32

4.2.1.2 Cinzas 33

4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 33

4.2.3 Análise termogravimétrica (TG) 33

4.2.4 Área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) 33

4.2.5 Difração de raios X (DRX) 34

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) 34
4.2.7 Ponto de carga zero (Ph_{PCZ}) 34
4.3 Síntese e Modificação dos Hidrocarvões 35
4.3.1 Modificação dos hidrocarvões 36
4.3.1.1 Ativação ácida 36
4.3.1.2 Magnetização 36
4.4 Caracterizações dos Hidrocarvões 37
4.4.1 Espectroscopia Raman 37
4.4.2 Ângulo de contato 38
4.5 Aplicação dos Hidrocarvões em Adsorção 38
4.5.1 Avaliação da capacidade adsortiva 38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 40
5.1 Caracterizações do Bagaço do Malte 40
5.1.1 Análise lignocelulósica e Análise termogravimétrica 40
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) 41
5.1.3 Área superficial específica 42
5.1.4 Medida do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) 44
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) 45
5.1.6 Difração de raios-X 47
5.2 Síntese e Caracterização dos Hidrocarvões 48
5.2.1 Análise termogravimétrica (TG) 49
5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) 51
5.2.3 Área superficial específica 53
5.2.4 Espectroscopia Raman 55
5.2.1 Medidas de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) 57
5.2.2 Ângulo de contato 58

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) 59
5.2.4 Difração de raios-X (DRX) 62
5.3 Síntese e Caracterização dos Hidrocarvões Modificados 63
5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) 64
5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) 66
5.3.3 Difração de raios-X (DRX) 68
5.4 Aplicação dos Hidrocarvões 69
5.4.1 Capacidade adsortiva da enrofloxacina pelos hidrocarvões 69
5.4.2 Capacidade adsortiva do azul de metileno pelos hidrocarvões 71
6 CONCLUSÕES 74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75

1 INTRODUÇÃO

Produzir com responsabilidade social e ecológica é inquestionavelmente essencial para a manutenção da nossa subsistência. Deste modo, o estudo de reaproveitamento de resíduos com a proposta de transformá-los em materiais de valor agregado, contribui significativamente para a remediação de contaminantes, dentre eles, os contaminantes emergentes, que constituem uma vasta classe de substâncias de origem antropogênica ou natural, formada por uma série de compostos que vão desde fármacos a microplásticos.

Dentre a infinidade de resíduos produzidos, os agroindustriais despertam demasiada atenção, uma vez que aumentam proporcionalmente conforme o crescimento populacional, que requer uma maior oferta de alimentos. Demanda essa que, segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), projeta um crescimento populacional que chegará a 8,7 bilhões de pessoas em 2030 (ONU, 2019).

Diante das propostas de estudos dessa vasta gama de resíduos, o presente trabalho investiga a aplicação de um dos resíduos da indústria cervejeira, o bagaço de malte, proveniente da Cervejaria Druve®, localizada em Belo Horizonte, como matéria-prima para a confecção de hidrocarvões.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CervBrasil), a produção nacional de cerveja é de aproximadamente 14 bilhões de litros por ano (CERVBRASIL, 2022). Em Minas Gerais, a produção das microcervejarias chega a 4 milhões de litros por mês, sendo que 3 milhões são fabricados na cidade de Belo Horizonte (FONSECA, 2022), o que gera em torno de 615 toneladas de resíduo sólido cervejeiro só na capital (MATHIAS; MELLO; SERVULO, 2015).

Os resíduos sólidos da indústria cervejeira são constituídos pelo bagaço de malte, *trub* e leveduras, sendo que o bagaço de malte é responsável por 85% do total de resíduos produzidos (MARSARIOLI, 2019). Para a conversão do resíduo em hidrocarvão a rota de síntese utilizada é a carbonização hidrotermal (HTC) e é importante destacar que o tipo de conversão térmica e o tipo de matéria prima utilizada na preparação do hidrocarvão é determinante na sua formação (MASOUMI *et al.*, 2021).

Os hidrocarvões, que consistem em um material sólido carbonáceo, serão produzidos a partir do bagaço de malte tratado a diferentes temperaturas e em seguida modificados para que seja feito um estudo comparativo entre os hidrocarvões e sua eficiência na remoção de

fármacos, que neste trabalho será utilizado a enrofloxacina (ENR), um tipo de fluoroquinolona usada como antibiótico, e azul de metileno para testes de adsorção.

A modificação consiste em uma transformação na superfície do hidrocarvão a fim de melhorar seu desempenho para uma determinada aplicação. Neste trabalho, a modificação aplicada aos hidrocarvões foi a ativação ácida e a magnetização, a fim de promover maiores quantidades de grupos funcionais oxigenados na sua superfície e facilitar sua separação e remoção do meio reacional, devido à suas propriedades magnéticas adquiridas.

Devido à versatilidade de modificação estrutural, o hidrocarvão vem sendo um material bastante estudado, já que essas modificações resultam em um material com uma ótima capacidade de troca catiônica, elevada área superficial, alto teor de carbono e estrutura estável (WANG; WANG, 2019).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese, caracterização e aplicação de hidrocarvões na adsorção de contaminantes, especialmente fármacos, produzidos a partir do resíduo da indústria cervejeira, rico em malte. Como objetivos específicos, podem-se citar:

• Caracterizar o resíduo do malte através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS), Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Análise Superficial (Método BET), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, e Análise Lignocelulósica.

• Sintetizar uma série de hidrocarvões, por meio de carbonização hidrotermal nas temperaturas de 160 ºC, 180 ºC e 200 ºC.

• Caracterizar os hidrocarvões através da TG, FTIR, MEV/EDS, DRX, Área Superficial (Método BET), Espectroscopia Raman e pH_{Pcz}.

• Modificar o melhor hidrocarvão, por meio de ativação ácida e magnetização para ser empregado na adsorção de fármaco.

• Avaliar os materiais na adsorção de fármaco, que é um contaminante emergente, utilizando a enrofloxacina como molécula modelo em teste cinético de adsorção.

• Avaliar os materiais na adsorção do corante azul de metileno por meio de teste cinético de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O hidrocarvão está ganhando destaque como um material ambiental e economicamente sustentável com múltiplas aplicações, inclusive como um eficaz adsorvente para remediação de corpos hídricos contaminados por contaminantes emergentes, sendo considerado uma solução promissora para o progresso dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas (PADHYE *et al.*, 2022)

3.1 Hidrocarvão

O hidrocarvão se apresenta como um sólido carbonáceo que é produzido por meio da carbonização hidrotermal, do inglês *Hydrothermal Carbonization* (HTC), onde a matéria-prima é introduzida na água na faixa de temperatura de 180-250 ºC sob uma pressão de 2-10 MPa, por um tempo que varia de 30 min a 24 h (MA *et al.*, 2021; ZENG *et al.*, 2021; ZHANG, Zhikun *et al.*, 2019). O rendimento do hidrocarvão obtido a partir deste processo é de cerca de 35% a 65% com um valor calórico de cerca de 13-30 MJ kg^{-1} (LEWANDOWSKI; RYMS; KOSAKOWSKI, 2020).

Dentre a infinidade de matérias-primas empregadas na confecção de hidrocarvões, as biomassas residuais, tais como, resíduos da agricultura, silvicultura, alimentos e resíduo de tratamento de água e esgoto, são matérias-primas baratas que podem ser convertidas em produtos tecnológicos. Portanto, o uso dessas matérias-primas colocam a produção do hidrocarvão dentro do escopo da economia circular (PADHYE *et al.*, 2022).

É importante destacar que além da carbonização hidrotermal (HTC), outro processo de converção termoquímica, a pirólise, é utilizada na transformação de biomassas residuais, tendo como produto resultante o biocarvão. A principal diferença, em diferentes tratamentos termoquímicos, está nas condições de operação e meio reacional que são empregados na obtenção dos carvões (KAMBO; DUTTA, 2015). Em relação a HTC e a pirólise, nota-se que as principais diferenças estão associadas basicamente pela temperatura de síntese, tipo de biomassa e aspecto físico do produto final (Quadro 1).

Em termos de produção científica e em comparação ao biocarvão, a pesquisa sobre hidrocarvões ainda está no começo, principalmente, em termos de aplicações em processos de remoção de contaminantes, otimização de processo produtivo e suas possíveis modificações estruturais, que fazem parte do que se chama de *design* de hidrocarvões (MASOUMI *et al.*, 2021).

Quadro 1 - Diferença entre carbonização hidrotermal e pirólise

	Carbonização Hidrotermal	**Pirólise**	**Referência**
Temperatura de Síntese (ºC)	180 – 250	300 – 900	(ZHANG, Zhikun *et al.*, 2019)
Tipo de Biomassa	Indicado para biomassas úmidas (teor de umidade > 30%)	Indicado para biomassas secas (teor de umidade < 30%)	(MASOUMI *et al.*, 2021)
Produto	Hidrocarvão: produto pastoso, apresentado fase sólida e líquida	Biocarvão: produto sólido seco	(KAMBO; DUTTA, 2015)

Fonte: Autora (2023)

As publicações com relação ao hidrocarvão apresentam um crescimento gradual correspondendo a um total de 2.959 publicações na última década, conforme levantamento realizado através de busca no portal de Periódicos da Capes na plataforma da *Web of Science* em junho de 2023, Figura 1. Com relação ao número de publicações referentes a aplicação de interesse neste trabalho, a adsorção de contaminantes orgânicos, em especial fármacos, é ainda muito pequena.

Figura 1 - Evolução anual das publicações referentes ao hidrocarvão



Fonte: Autora (2022)

3.1.1 Características do hidrocarvão

Os dois fatores que apresentam efeitos significativos nas propriedades físico-químicas do hidrocarvão e que afetarão seu desempenho para uma determinada aplicação são as condições de síntese e o tipo de matéria-prima utilizada na sua produção (MASOUMI *et al.*, 2021).

Deste modo, um estudo preliminar da matéria-prima quanto à sua composição química é de extrema relevância antes de se executar a síntese do hidrocarvão, como por exemplo, o estudo dos teores de lignina, celulose e de carbono da matéria-prima são essenciais para o entendimento de algumas propriedades desenvolvidas no material, como formação dos poros durante a conversão hidrotermal (WANG, JIANLONG; WANG, 2019).

Em termos de rendimento do processo de síntese, hidrocarvões apresentam cerca de 40% a 70% de rendimento mássico (ZHANG, Zhikun *et al.*, 2019), apresentando uma baixa conversão de carbono e resultando em proporções atômicas mais altas de hidrogênio para carbono (H/C) e oxigênio para carbono (O/C) quando comparados aos biocarvões (MASOUMI *et al.*, 2021). Possui pequeno teor de cinzas, já que as cinzas do hidrocarvão entram na fase líquida durante a HTC, tornado o hidrocarvão mais ácido o que é justificado pelo fato de que o pH alcalino é atribuído a compostos inorgânicos e metálicos como cálcio (Ca) e magnésio (Mg) que constituem as cinzas (FANG *et al.*, 2018).

O poder calorífico nos hidrocarvões está relacionado aos teores de compostos lignocelulósicos da biomassa, por exemplo, altos teores de lignina conferem ao hidrocarvão um maior poder calorífico já que é um composto que possui uma densidade maior de energia, não se decompondo facilmente, permanecendo no produto sólido (AMEEN *et al*., 2022). Outra característica marcada pelo alto do teor de lignina e baixo teor de hemicelulose da biomassa é a hidrofobicidade que cresce com o aumento da temperatura, o que contribui para a degradação de hemicelulose e o aumento fracionário no teor de lignina (KAMBO; DUTTA, 2015). Elevada hidrofobicidade permite um armazenamento mais longo do hidrocarvão com baixo risco de biodegradação.

Quanto à sua morfologia, o hidrocarvão apresenta porosidade e área superficial muito baixa, isso acontece devido à persistência dos produtos de decomposição na sua superfície causando o bloqueio dos poros (LEICHTWEIS *et al.*, 2021). A sua superfície é formada por nanopartículas carbonáceas de formato esférico, compostas por um núcleo hidrofóbico, contendo grupos como éter, quinona, pirona e um invólucro hidrofílico, contendo muitos grupos funcionais dos tipos hidroxil/fenólico, carbonil e carboxílico (ZHANG *et al*., 2019).

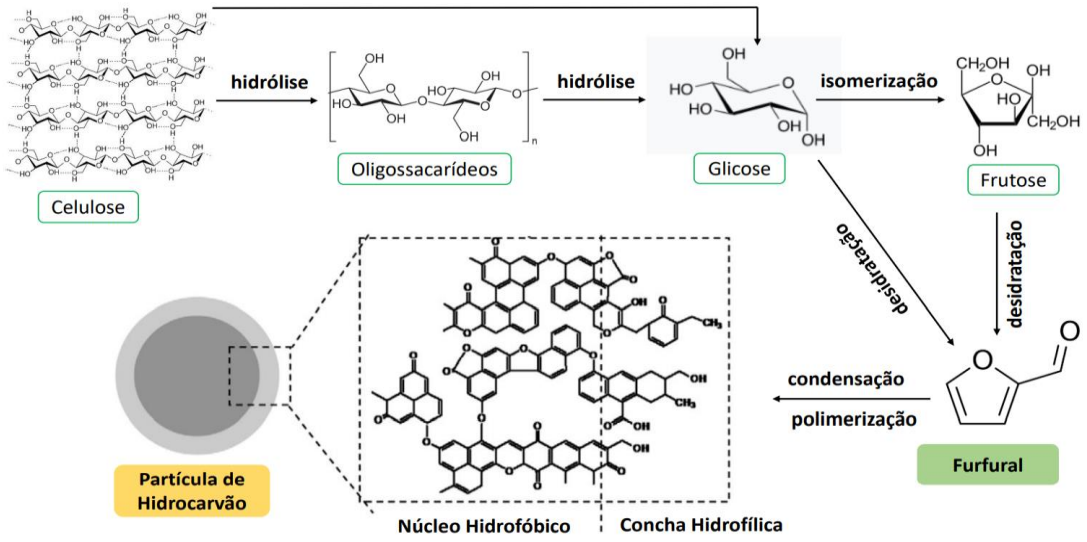
3.1.2 Produção do hidrocarvão

A carbonização hidrotermal (HTC) é o processo utilizado para produzir hidrocarvão a partir de biomassa lignocelulósica, considerada uma conversão térmica promissora, está recebendo cada vez mais atenção devido às suas vantagens como: temperaturas de operação relativamente baixas, uso de matéria-prima úmida, levando a um consumo menor de energia devido à ausência da etapa de secagem, maior presença de grupos funcionais contendo oxigênio e portanto uma elevada capacidade de troca catiônica (CEC) que é significativamente importante para o uso do biocarvão como adsorvente (TAN *et al.*, 2015).

Embora relativamente novo, o processo HTC já é utilizado em pequena escala em Hokkaido, no Japão, onde uma pequena estação de tratamento hidrotérmico (lote de 1 t) está processando resíduos sólidos urbanos em biocarvão e fertilizantes. Apesar dos primeiros relatos positivos sobre o desenvolvimento desta tecnologia, o mecanismo deste processo é muito complexo e ainda não foi totalmente explorado (LEWANDOWSKI; RYMS; KOSAKOWSKI, 2020).

O processo HTC emprega elevada temperatura subcrítica e pressão autógena que desintegram os resíduos orgânicos (ISLAM *et al.*, 2022). Ao se utilizar uma biomassa lignocelulósica na produção de hidrocarvão, ela sofre vários processos de rearranjo estrutural simultâneos: hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação (Figura 2), sendo a hidrólise a principal reação, possuindo uma energia de ativação menor do que as outras reações de decomposição (MASOUMI *et al*., 2021).

Figura 2 - Mecanismo de reação simplificado da celulose na produção de hidrocarvão via síntese hidrotermal



Fonte: Adaptado de SEVILLA & FUERTES, 2009.

A celulose degrada-se em compostos de menor peso molecular (oligômeros) e em glucose que sofre isomerização transformando-se em frutose, apesar dessas reações seguirem uma rota, outras estão ocorrendo simultaneamente e interconectando-se entre si (ZHANG *et al*., 2019), como mostra o esquema da Figura 2. Durante a HTC, a degradação da celulose e hemicelulose é parcial, o que resulta em um produto carbonáceo com alto teor de lignina (KAMBO; DUTTA, 2015).

As etapas de isomerização e desidratação, que ocorrem após a hidrólise, produzem um importante intermediário, o 5-HMF (5-hidroximetilfurfural) ou furfural e produtos derivados. É na etapa de desidratação que a água é removida da matriz da biomassa, fazendo com que os grupos hidroxila sejam eliminados, já a descarboxilação é a eliminação de grupos carboxila no processo e a aromatização ocorre mediante a substituição de grupos hidroxila e carboxila por grupos de C=O e C=C, os compostos de furfural gerados por esses dois mecanismos sofrem hidrólise, que os decompõe em ácidos, aldeídos e fenóis (FANG *et al.*, 2018).

O hidrocarvão derivado de biomassa lignocelulósica exibe uma estrutura poliaromática que se apresenta na forma de microesferas, onde o núcleo é hidrofóbico e a casca hidrofílica (SEVILLA, M.; FUERTES, 2009).

3.1.3 Aplicações do hidrocarvão

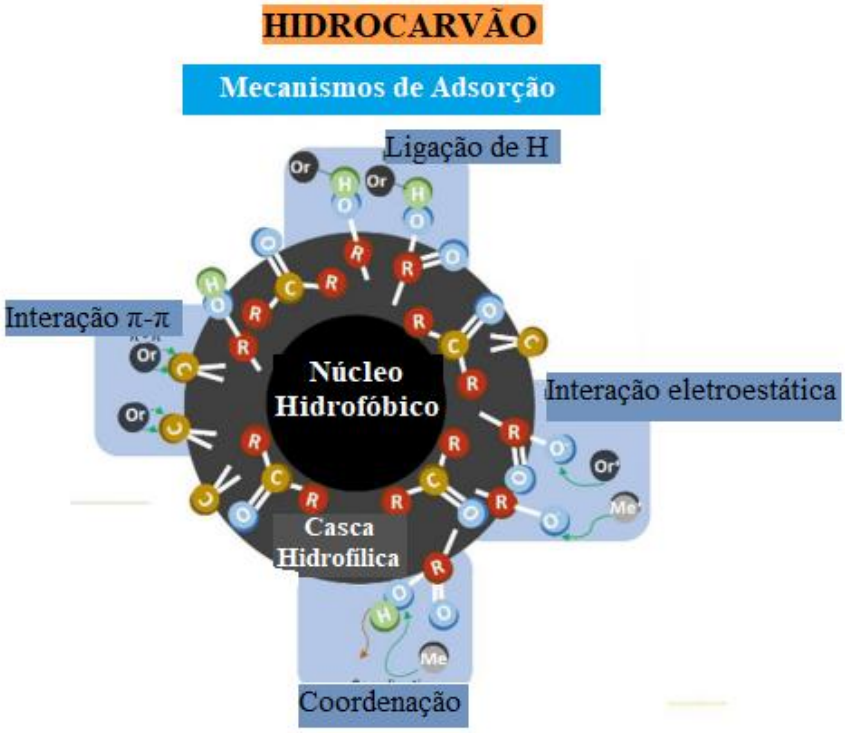
O avanço nas pesquisas sobre processos termoquímicos de conversão de biomassa em carvões, ampliam suas possibilidades de aplicação. Os hidrocarvões são aplicados a um determinado uso, de acordo com suas características físico-químicas finais, fazendo com que suas propriedades se tornem regentes de suas aplicações.

As principais aplicações dos hidrocarvões incluem: o fornecimento de energia ao atuar como supercapacitor (ISLAM *et al.*, 2022) suporte catalítico (ZHANG, ZHIKUN *et al.*, 2019), correção de solos deficientes em nutrientes (FANG *et al.*, 2018), sequestro de carbono (KAMBO; DUTTA, 2015) e como adsorvente de poluentes (gases de efeito estufa, contaminantes emergentes presente em águas residuais) (BERGES *et al.*, 2021; FERNANDEZ *et al.*, 2015; JUELA, 2022; LI, MENGXUE *et al.*, 2019; LUO *et al.*, 2022; MOHAN *et al.*, 2014)

Estudos na área de adsorção usando hidrocarvões vem se intensificando cada vez mais. Ainda que eles apresentem baixa área superficial e volume de poros, estudos demonstram que, estruturalmente, o hidrocarvão pode ser modificado para adicionar grupos funcionais em sua superfície (FANG *et al.*, 2018), contribuindo para que a adsorção ocorra por meio de interações

eletroestáticas, ligação de hidrogênio, coordenação e interação π-π (ZHANG, ZHIKUN *et al.*, 2019), Figura 3.

Figura 3 - Tipos de mecanismos de adsorção que ocorrem na superfície do hidrocarvão



Fonte: Adaptado de MASOUMI *et al.*, 2021.

A presença de grupos oxigenados e aromáticos na superficie dos hidrocarvões, proporcionam emprego na adsorção de poluentes orgânicos e metais tóxicos (AMEEN *et al.*, 2022; KAMBO; DUTTA, 2015). A capacidade de adsorção dos hidrocarvões pode ser modificada por meio da ativação dos sítios da superfície, por exemplo, um tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) aumenta a capacidade de adsorção de cobre(II), chumbo(II), zinco(II), níquel(II) e cádmio(II) (ABBAS *et al.*, 2018). Tratamento com ácido sulfúrico foi utilizado para produção de hidrocarvão tendo como precursor a casca da laranja aplicado na adsorção de contaminantes orgânicos (FERNANDEZ *et al.*, 2015).

Uma das modificações realizada nos hidrocarvões que tem sido promissora é a magnetização que proporciona uma separação rápida e eficaz, reduzindo a duração do processo de descontaminação de poluentes e consequentemente reduzindo os custos de operação. Os hidrocarvões magnéticos possuem alta estabilidade química e física, baixo custo, devido à

grande disponibilidade da sua matéria-prima que é a biomassa (RATTANACHUESKUL *et al.*, 2017).

3.2 Biomassa

A biomassa é caracterizada como uma matéria-prima orgânica não fóssil sendo derivada de animais ou vegetais, contendo poder calorífico intrínseco a sua origem e composição química (ANTAR *et al.*, 2021). É considerada uma fonte de energia renovável, uma vez que o CO_2 liberado por meio da sua combustão é de origem biogênica (TURSI, 2019).

Em termos de fornecimento de energia, estima-se que a participação de fontes renováveis na matriz energética global é de 14%, dentre esse valor, cerca de 10% corresponde a quantidade de biomassa, 2,5% correspondem ao uso de energia hidrelétrica e 1,5% equivalem a outras energias renováveis (solar, eólica, geotérmica, maremotriz etc.) (POPP *et al.*, 2021). No Brasil as fontes renováveis totalizaram 44,7% da Oferta Interna de Energia (OIE) para o ano base de 2021 segundo o relatório do Balanço Energético Nacional (EPE, 2022).

Quanto às reservas de biomassa terrestre, avalia-se algo em torno de 1,8 trilhões de toneladas e para a biomassa aquática 4 bilhões de toneladas, no entanto, nota-se que esse tipo de matéria-prima ainda é pouco explorada dado o seu potencial e disponibilidade (TURSI, 2019).

3.2.1 Classificação da biomassa

Dentre a infinidade de recursos orgânicos geradores de biomassa classifica-se essa matéria-prima em dois grupos que são categorizados de acordo com a sua origem e seu uso.

Quanto as fontes, o principal tipo de biomassa é a lignocelulósica, constituída de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos (alcaloides, óleos essenciais, gorduras, glicosídeos, gomas, mucilagens, pectinas, fenólicos, proteínas, resinas, saponinas, açúcares simples, amidos, terpenos e ceras) e alguns metais como cálcio, sódio, potássio, magnésio, fósforo, silício, alumínio e ferro (DHYANI; BHASKAR, 2018).

Dentre estes componentes a lignina é mais resistente a processos térmicos sendo assim o precursor lignocelulósico mais abundante em materiais carbonizados. A proporção de celulose, hemicelulose e lignina influenciam na característica final da matriz do biocarvão: celulose e hemicelulose contribuem para formação dos poros da matriz uma vez que são mais sensíveis as variações térmicas e, portanto, são degradadas ao longo da queima enquanto a

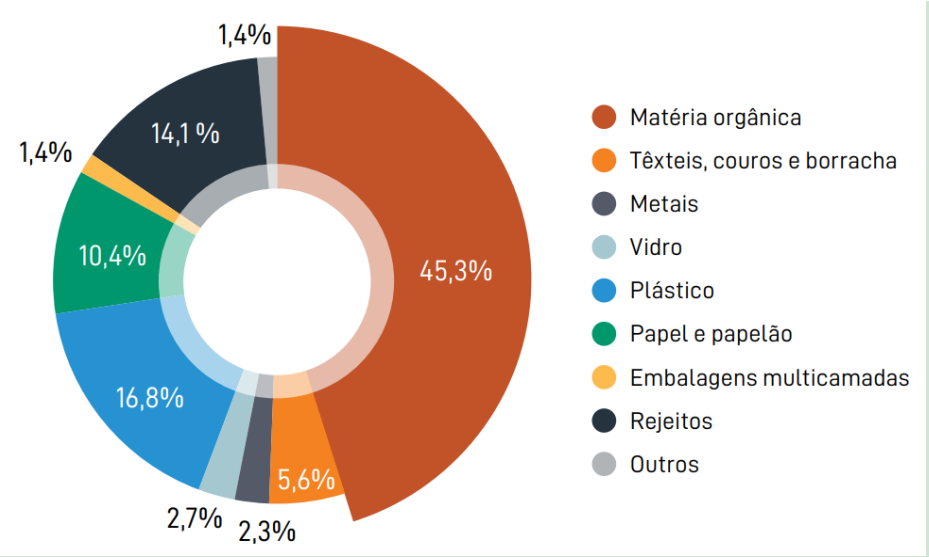
lignina por ser mais resistente confere uma maior estabilidade estrutural a matriz carbônica(CONTESCU *et al.*, 2018).

As matérias-primas que podem ser englobadas como biomassa lignocelulósica são os resíduos de plantas e da agricultura (casca de cereais, bagaços, talos, sementes não comestíveis), resíduos florestais (aparas de madeira e serragem) e das indústrias de processamento de alimentos de origem não animal que podem ser denominados como resíduos agroindustriais na qual está inserido o resíduo de malte abordado neste trabalho (DEBIAGI *et al.*, 2018).

Quanto ao uso, a biomassa lignocelulósica é utilizada principalmente na combustão direta para geração de energia, na produção de biocombustíveis e na obtenção de hidrocarbonetos líquidos, sendo que o principal método de conversão termoquímica desse tipo de biomassa é a pirólise (DHYANI; BHASKAR, 2018).

Com relação a outras fontes de biomassa existem também aquelas provenientes de resíduos sólidos urbanos (RSU) que se originam de atividades domésticas em residências urbanas e de serviços de limpeza urbana, limpeza de vias públicas, varrição etc. (SINIR, 2022). Quanto a composição dos RSU existe uma heterogeneidade na classificação desse tipo de resíduo como pode ser observado no Gráfico 1.

Gráfico 1 - Composição gravimétrica dos RSU no Brasil



Fonte: ABRELPE, 2020.

Na categoria Matéria Orgânica contempla-se sobras de alimentos, resíduos verdes e madeira, na categoria Embalagem Multicamadas são aquelas formadas por mais de um tipo de material, em Rejeitos inclui-se resíduos não identificados ou contaminados como os resíduos sanitários e na categoria Outros dispõem-se os resíduos que não deveriam estar disposto dentro

dos RSU como: eletroeletrônicos, pilhas e baterias, resíduos perigosos, pneus, óleos e graxas, embalagens de agrotóxico e outros resíduos perigosos (ABRELPE, 2020). Estima-se que a produção de RSU no Brasil em 2020 foi de 82.477.300 toneladas(ABRELPE, 2021).

Esses resíduos são descartados principalmente em lixões ou aterros sanitários, sendo por vezes incinerados para produção de calor e energia (ALQATTAN *et al.*, 2018). Os RSU vem sendo empregados como matéria-prima no processo de pirólise tendo a torrefação como um método de pré-tratamento afim de melhorar o desempenho dos RSU na etapa de pirólise e nas demais operações de conversão termoquímica, uma vez que reduz a umidade, contribui para a hidrofobicidade e melhora as relações de carbono fixo do produto obtido (ABDULYEKEEN *et al.*, 2021).

O resíduo proveniente de serviços de saneamento básico (RSB), que inclui os resíduos da estação de tratamento de água (ETA) e da estação de tratamento de esgoto (ETE), que é o lodo, vem sendo destinado como matéria-prima para produção de biocarvão(MA *et al.*, 2021; ZENG *et al.*, 2021).

Diante de toda a variedade de tipos de biomassa exposta, de maneira geral, podemos classificá-la em dois principais grupos: biomassa lignocelulósica e biomassa não lignocelulósica.

3.2.2 Composição da biomassa lignocelulósica

A diversidade de exemplares de biomassa acarreta grande variabilidade de compostos químicos que estão distribuídos ao longo de sua estrutura e que consequentemente serão propagados nos produtos, subprodutos, resíduos sólidos e efluentes líquidos dos processos que a utilizam como matéria-prima (JÚNIOR; SOARES, 2014).

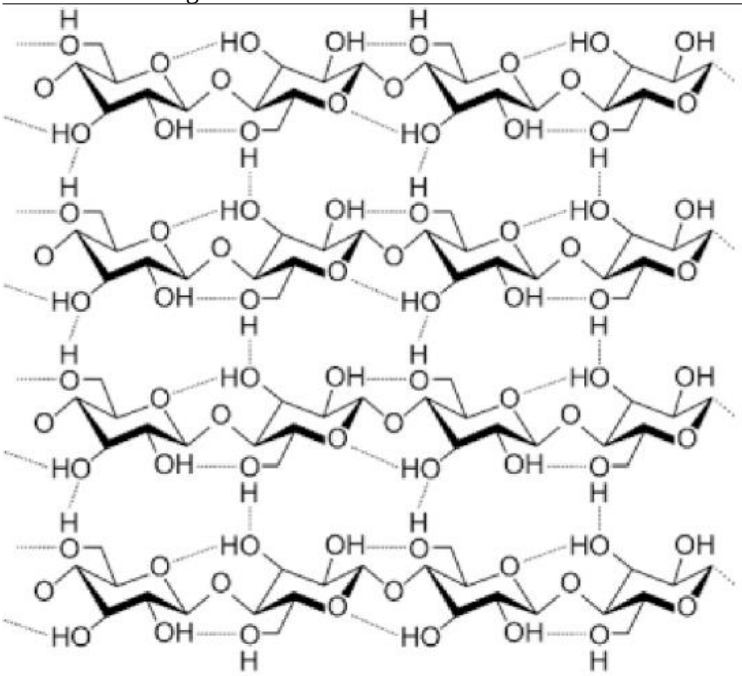
Tendo em vista que as características estruturais e de composição química da biomassa influenciam também na escolha do método de conversão dessa matéria-prima em energia ou em produto, a análise físico-química e a determinação da composição elementar tornam-se primordial em seu estudo (MARAFON *et al.*, 2016).

A biomassa lignocelulósica possui três principais constituintes: celulose, hemicelulose e lignina, outros componentes menores também são encontrados como: extrativos, proteínas, água e componentes inorgânicos, já a biomassa classificada como não lignocelulósica é composta basicamente de lipídios, proteínas, amido, compostos inorgânicos e minerais (ANUKAM; BERGHEL, 2021). Como o resíduo de malte, utilizado neste trabalho, enquadra-

se na categoria de biomassa lignocelulósica será enfatizada as características típicas dessa classe.

O componente estrutural interno mais abundante da biomassa lignocelulósica é a celulose, caracterizada como uma macromolécula de polissacarídeos, revela uma estrutura fibrosa cristalina e polimérica. Suas ligações de hidrogênio, que possuem interações tanto inter quanto intramoleculares, fornecem uma estrutura cristalina a celulose conferindo assim resistência mecânica e estabilidade química, Figura 4, (SIVABALAN *et al*., 2021).

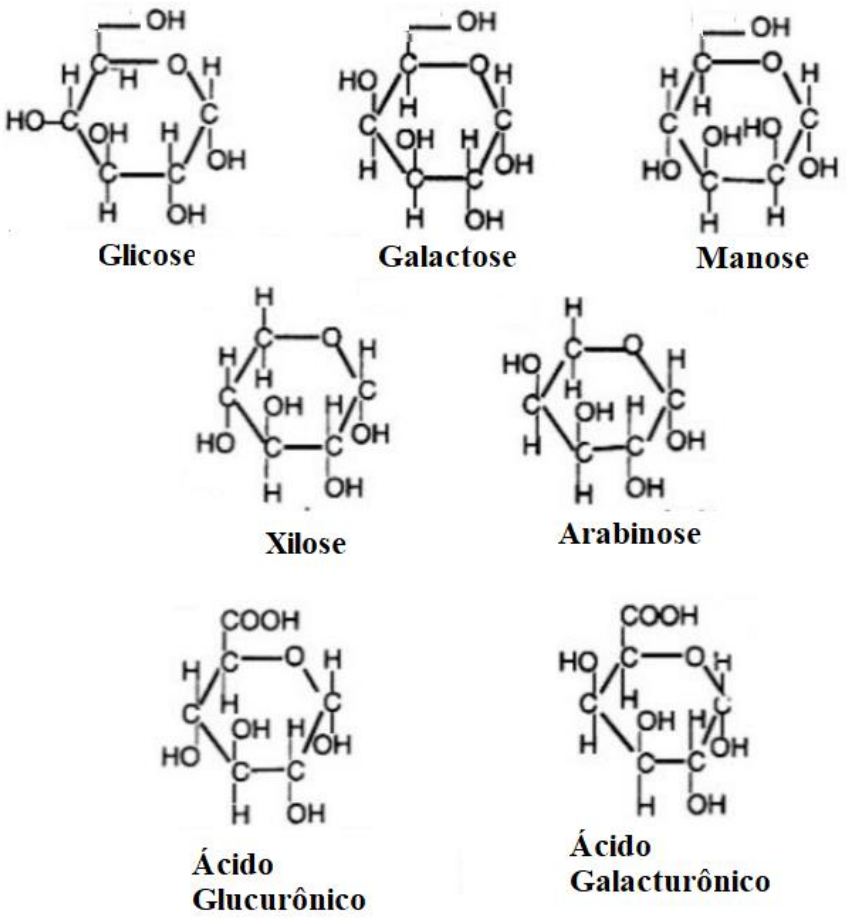
Figura 4- Fórmula molecular da celulose



Fonte: DHYANI; BHASKAR, 2018.

A hemicelulose circunda as fibras de celulose ficando entre a celulose e a lignina, possui um grupo heterogêneo de polissacarídeos que se distribuem em diferentes proporções, formado por diferentes monômeros de glicose, galactose, manose, xilose, arabinose e ácido glucurônico e galacturônico, Figura 5, (DHYANI; BHASKAR, 2018). É amorfa, facilmente hidrolisada por ácidos ou bases diluídas, possui uma alta tendência de endurecer quando desidratada e se decompõe termicamente entre 180 °C a 350 °C, produzindo gases, carvão, cetonas, aldeídos, ácidos e furanos (TURSI, 2019).

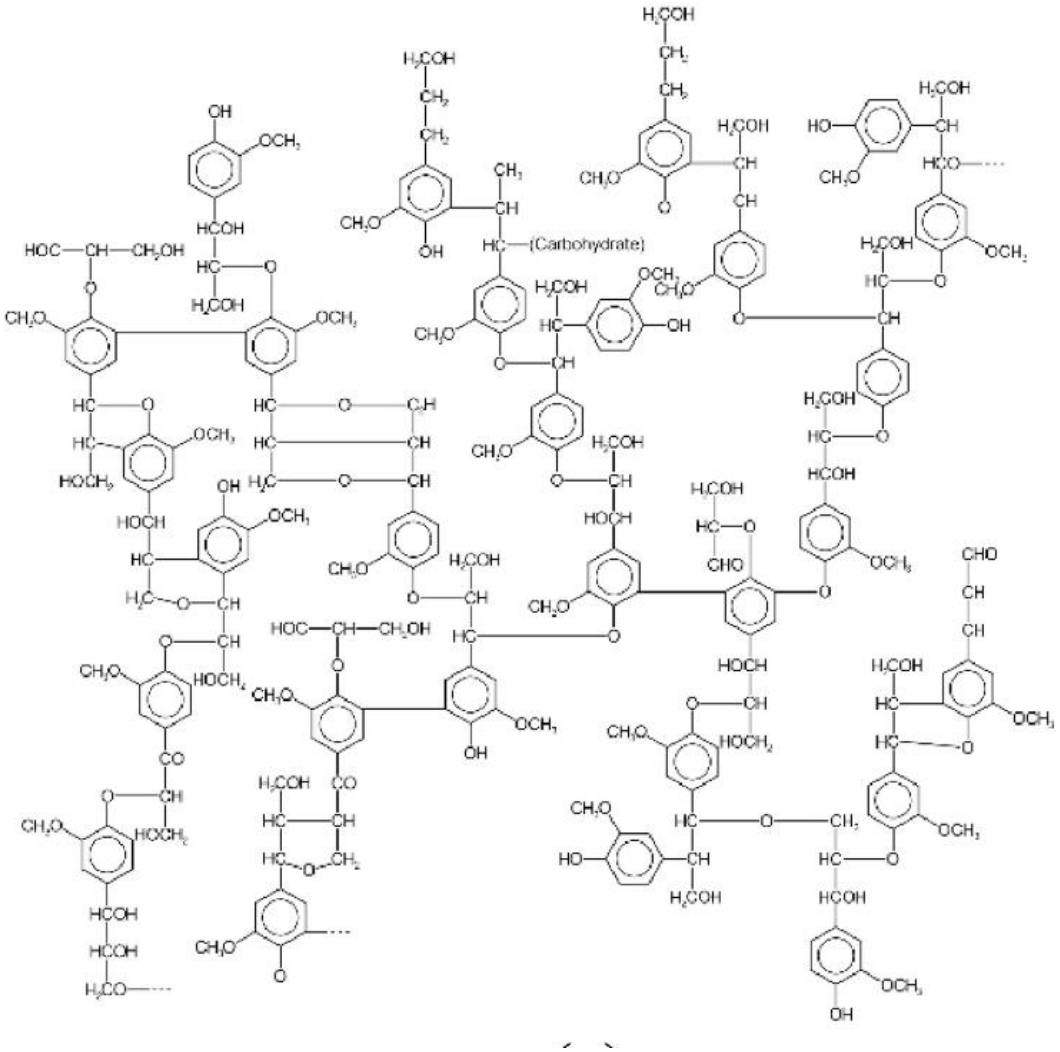
Figura 5 - Monômeros que compõem a hemicelulose.



Fonte: DHYANI; BHASKAR, 2018.

A lignina consiste em um polímero aromático, de molécula muito complexa, Figura 6, que preenche os espaços vazios deixados pela hemicelulose ao revestir a celulose, atuando como uma espécie de liga entre as fibras, proporcionando rigidez estrutural, impermeabilidade, resistência contra-ataques microbianos para a parede celular (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010).

Figura 6 - Fórmula molecular da lignina



Fonte: DHYANI; BHASKAR, 2018.

Além destes três componentes, a biomassa lignocelulósica apresenta extrativos, que são compostos que devem ser removidos da biomassa antes da realização do teste de lignina e celulose para remover interferentes de análise. Para tal, utiliza-se extrações com solventes polares (álcool, cetona, cloreto de metileno ou água) ou apolar (hexano ou tolueno) (SLUITER *et al.*, 2008).

Os componentes inorgânicos em biomassa vegetal estão presentes na forma de cinzas, podendo ser oriundos dos minerais da própria matéria-prima ou da adição de produtos ou uso de maquinários metálicos utilizados durante o beneficiamento da biomassa (TAPPI, 2007).

3.3 Resíduo do Malte

Segundo a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja, o setor cervejeiro nacional produz 14,1 bilhões de litros de cerveja por ano o que corresponde a 1,6% do PIB nacional (CERVBRASIL, 2022). Minas Gerais ocupa a quarta colocação nacional de estados com maior número de cervejarias e microcervejarias registradas, 189 registros no total, estima-se um crescimento médio de 22,3% de registros por ano (MAPA, 2022).

O crescimento desse setor acarreta a geração de um grande volume de resíduos sólidos como bagaço de malte, leveduras de cerveja e *trub*, que consiste em restos da parte filtrada das leveduras, como na produção de efluentes (MARSARIOLI, 2019).

O bagaço de malte constitui cerca de 85% do total de resíduos gerados pela indústria cervejeira e, para cada 100 kg de grão processados de malte, são gerados de 125 a 130 kg de bagaço úmido, o que corresponde a cerca de 14 e 20 kg de bagaço para cada hectolitro de cerveja produzida (MATHIAS; MELLO; SERVULO, 2015). Segundo a cervejaria que forneceu o resíduo para a pesquisa, em sua produção 1 kg de malte gera 1 kg de resíduo.

Este resíduo possui elevada concentração de matéria orgânica, proteínas e fibras, o que confirma o seu potencial uso no reaproveitamento em outros processos produtivos (MARSARIOLI, 2019). O alto consumo da cerveja força a indústria a inovar nos processos de produção e a destinar melhor seus resíduos. Dentre as possibilidades de resíduos utilizados como matéria-prima para síntese do biocarvão, neste trabalho, optou-se por usar o bagaço de malte fornecido pela Cervejaria Druve®.

3.3.1 Obtenção do malte no processo cervejeiro

Segundo a legislação vigente, Decreto nº 9.902/19, institui que:

> Cerveja é a bebida resultante da fermentação, a partir da levedura cervejeira, do mosto de cevada malteada ou de extrato de malte, submetido previamente a um processo de cocção adicionado de lúpulo ou extrato de lúpulo, hipótese em que uma parte da cevada malteada ou do extrato de malte poderá ser substituída parcialmente por adjunto cervejeiro (BRASIL, 2019).

A produção da cerveja pode ser dividida em cinco etapas principais: brasagem, fermentação, maturação, filtração e envasamento(ROSA; AFONSO, 2015), Figura 7.

Figura 7 - Etapas de produção da cerveja



Fonte: https://images.app.goo.gl/272q3Fa1WtUqbX38A

A brasagem engloba a etapa de malteação e produção do mosto, que se inicia com a seleção dos grãos conforme granulação, lavagem, para que o grão de malte comece a germinar e em seguida ir para estufa, sendo que em alguns processos o malte pode ser ainda torrado, é durante o processo de malteação que ocorre a transformação do amido em açúcar. O malte resultante da etapa anterior é moído e levado à fervura com água juntamente com adjuntos cervejeiros (lúpulo) para ativação enzimática, a solução açucarada resultante dessa etapa é filtrada e segue novamente para fervura para que haja a solubilização dos óleos essenciais do lúpulo e para finalizar a solução segue para resfriamento para que as leveduras estejam em condições ideais para realizar a fermentação (MARSARIOLI, 2019; VASCONCELOS, 2017).

Nas etapas de processamento anterior é que são gerados dois dos resíduos sólidos cervejeiro, o resíduo de malte que se dá pelo esgotamento dos grãos, quando já foram extraídos todos os compostos solúveis de interesse para constituição do mosto doce e o *trub* que é gerado durante a cocção do mosto sendo a resultante da coagulação proteica forma-se 0,2 e 0,4 kg de trub úmido (80 a 90% de umidade) para cada hectolitro de cerveja produzida (MATHIAS; MELLO; SERVULO, 2015).

Seguindo no processo, na etapa de fermentação adiciona-se leveduras para que ocorra a transformação dos açúcares do mosto em álcool e gás carbônico. O tipo de fermentação depende do tipo de levedura utilizada e é importante nessa etapa que haja o controle da temperatura, entre 10 e 25 ºC, para as leveduras produzirem o sabor da cerveja que se quer alcançar (ROSA; AFONSO, 2015; VASCONCELOS, 2017).

A maturação é considerada uma fermentação secundária, pois o extrato residual da cerveja provindo da fermentação anterior ainda continua sendo metabolizado lentamente. Essa etapa é importante para o refino do sabor da cerveja, clarificar o líquido por meio da deposição do fermento e proteínas, assim como evitar oxidações que comprometa a qualidade do produto (SANTOS *et al.*, 2019).

Após a etapa de maturação, a cerveja passa por uma filtração através de um meio filtrante chamado terra diatomácea para reter partículas leveduras, resinas do lúpulo e coloides para deixar um aspecto mais cristalino da cerveja. Por fim, a cerveja segue para estocagem em tanques e envase (BARBOSA, 2019).

3.4 Contaminantes Emergente (CEs)

Os contaminantes emergente (CEs) correspondem a uma numerosa classe de substâncias de origem tanto antropogênica como natural, compostas na maior parte por compostos farmacêuticos ativos (antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios, dentre outros), produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, drogas ilícitas, subprodutos provenientes da indústria ou de processos de desinfecção de águas, microplásticos e toxinas produzidas por algas (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Os CEs se propagam em vários meios, solo, a água e o ar, afetando assim a saúde ambiental e humana. A fonte primária de contaminação em meio aquático ocorre por meio das estações de tratamento de águas residuais que não possuem processos de tratamento eficientes para o despejo desses contaminantes (YADAV *et al*., 2021).

É notório que existe um atraso temporal no que diz respeito a implementação de legislação necessária para conter o avanço de contaminação por parte dessas substâncias e a quantidade de substâncias descartadas pelo próprio organismo vivo, pelo consumo e pelo processo produtivo, por isso, muitas estratégias são estudadas para conter ou minimizar essa problemática (FISCHER *et al*., 2017).

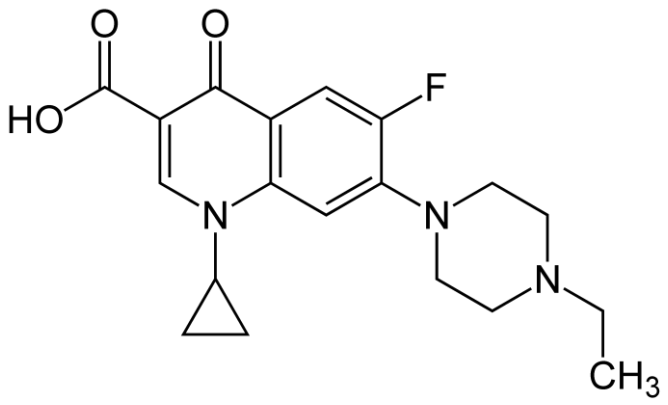
No Brasil, estudo revela que a contaminação por fármacos em estações de tratamento de esgoto (ETE) variam de 0,013 μg L^{-1} a 51,03 μg L^{-1}, em corpos hídricos superficiais, rios,

variam de 0,012 μg L^{-1} a 56,13 μg L^{-1} e em água potável variam de 0,008 μg L^{-1} a 4 μg L^{-1} (FARTO *et al.*, 2021).

3.4.1 Enrofloxacina

A enrofloxacina (ENR) ou ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-7-(4-etil-1-piperazinil) -1,4-di-hidro-4-oxo-3-quinoli necarboxílico (Figura 8) é um tipo de fluoroquinolona que possui caráter anfótero devido à presença de ácido carboxílico em sua estrutura, que fornece valores de pKa_1 entre 5,88 e 6,06 para essa molécula e a presença de amina terciária, que proporciona valores de pKa_2 entre 7,70 a 7,7 fazendo com que o pH do meio reacional influencie na sua adsorção (MITCHELL, 2006).

Figura 8 - Estrutura química da enrofloxacina



Fonte: BERGES *et al*., 2021.

É utilizado como antibiótico destinado ao uso veterinário (aves, gados e suínos) e pode ser detectada em músculos, fígado, ossos e excremento animal, uma vez que sua ingestão leva à sua quebra no organismo animal em ciprofloxacina, seu metabólito primário, onde ambas são encontradas em diversas partes do tecido animal apresentando potencial toxidade ecológica e humana (DIAS, 2013). Desta maneira estabeleceu-se limites máximos para a ENR em produtos de origem animal em diversos países. A União Europeia, por exemplo, determinou a quantidade máxima aceitável de 100 μg kg^{-1} do fármaco em tecidos musculares e leite de todas as espécies. No Brasil segue o mesmo parâmetro para carne de gado, aves e pescados, de 100 μg kg^{-1} considerando ciprofloxacina + enrofloxacina, já para ovos e leite o limite é de 10 μg L^{-1} (BRASIL, 2013).

Com relação aos riscos ecológicos, a ENR possui baixa perda por volatilidade (<10 - 15 atm m^3 mol^{-1}) para a atmosfera, mas pode ser distribuída no solo, água, sedimentos e plantas. No solo possui um tempo de meia vida muito longo variando de 3 a 9 anos comprometendo

assim o desenvolvimento das comunidades microbianas desse meio (TROUCHON E LEFEBVRE, 2016). Seu elevado tempo de persistência no solo é um problema agravante que consequentemente ocasionará na contaminação hídrica. Uma maior atenção é dada para lagos e reservatórios de água já que esse fármaco, por meio da adsorção, interage com partículas e sedimentos desse meio fazendo com que os sedimentos se tornem uma verdadeira fonte de poluentes (LI *et al*., 2022).

Em termos de produção científica, o emprego de hidrocarvões na adsorção de enrofloxacina é pioneiro. Buscas pelos termos “hidrocarvões”, no inglês, “*hydrochar*”, e “enrofloxacina”, no inglês, “*enrofloxacin*”, na base de dados do Periódicos da Capes, mostram apenas 2 resultados, publicados no ano passado, 2022, onde a enrofloxacina aparece somente como citação de fármaco na revisão, não fazendo parte do estudo. Na busca pelos termos “biocarvões”, no inglês, “*biochar*” e “enrofloxacina” na mesma base de dados, encontram-se 45 artigos publicados, de 2013 a 2023, mostrando que existe muito a ser explorado, seja no uso de biocarvões ou hidrocarvões para a adsorção do fármaco.

4 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais estão divididos em cinco etapas: tratamento do bagaço do malte, síntese dos hidrocarvões, caracterizações do bagaço do malte e dos hidrocarvões, modificação dos hidrocarvões (ativação ácida e magnetização) e sua aplicação na adsorção de contaminantes.

4.1 Pré-Tratamento do Bagaço do Malte

O bagaço do malte, oriundo da Cervejaria Druve®, passou por um tratamento prévio, que consiste nas etapas de secagem, trituração e peneiramento, Figura 9. Primeiramente, o bagaço de malte foi seco em estufa a 120 ºC por 48 h. Em seguida, foi triturado em processador e conduzido a uma separação granulométrica em peneira da série Tyler, em diferentes malhas, até chegar no tamanho de partículas correspondente a 35 mesh (425 μm). O pó resultante do peneiramento foi utilizado na síntese dos hidrocarvões e foi nomeado com a sigla BM, que corresponde a bagaço do malte.

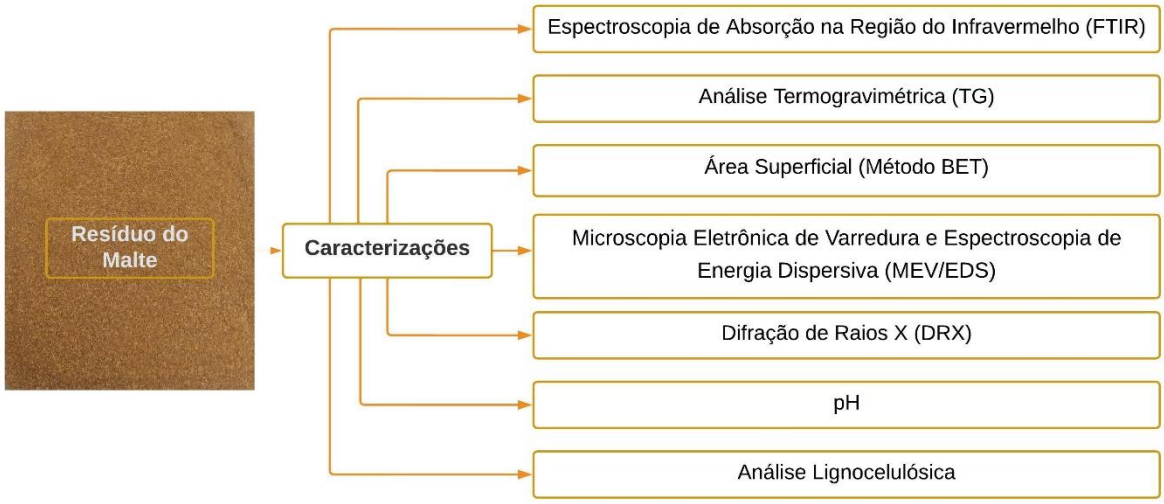
Figura 9 - Etapas do pré-tratamento do bagaço do malte com fotos do resíduo



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa Lucidchart

Após tratamento, o bagaço do malte tratado foi caracterizado por espectrometria na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), difração de Raios-X (DRX), pH_{Pcz} e análises lignocelulósicas, que incluem o teste de umidade e cinzas. A Figura 10 mostra o conjunto das análises aplicadas ao bagaço do malte.

Figura 10 - Técnicas de caracterização aplicadas ao bagaço do malte



Fonte: Elaborado pelo autora utilizando o programa Lucidchart

4.2 Caracterizações do Bagaço do Malte

4.2.1 Análise Lignocelulósica

Esta análise consiste em determinar o percentual, em massa, das frações lignocelulósicas (umidade, cinzas, extrativos, lignina, holocelulose e alfacelulose) de um material vegetal (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Os métodos são adaptados de normas padronizadas propostos pela *TAPPI Standards* e NREL/TP para a análise de biomassa.

4.2.1.1 Umidade

Para a determinação do teor de água na amostra, o experimento foi realizado utilizando um cadinho de porcelana, previamente lavado, seco em estufa, resfriado em dessecador com sílica e pesado em balança analítica, sendo manipulado sempre com o auxílio de pinça metálica, para evitar o transporte de umidade e de gordura da mão para o recipiente.

Uma quantidade de 2,00 g do bagaço do malte (BM) foi pesada no cadinho e o conjunto foi levado à estufa em uma temperatura de 105 ºC por 3 h. Passado esse tempo, o conjunto foi resfriado em dessecador por no mínimo 30 min, pesado e armazenado em sequência. Foram realizadas seis repetições desse experimento, uma vez que a massa seca obtida será utilizada na determinação de extrativos.

4.2.1.2 Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas no bagaço do malte (BM) foi utilizado um cadinho de porcelana, que foi previamente calcinado a 600 ºC por 3 h em forno elétrico, resfriado em dessecador e pesado.

Uma quantidade de 2,00 g de bagaço do malte úmido foi pesada no cadinho e o conjunto foi levado a um forno elétrico com rampa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}, até que fosse atingida a temperatura de 600 ºC, onde o conjunto foi mantido por 3 h. Ao final desse tempo, ajustou-se a temperatura para 200 ºC para que o conjunto permanecesse por mais 1 h dentro do forno antes de ser removido.

Transcorrido esse tempo, o conjunto foi levado ao dessecador para ser resfriado e em seguida, pesado. O experimento foi conduzido em triplicata.

4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A técnica de FTIR foi realizada em espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IRPrestige – 21, com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros das amostras foram obtidos na faixa de leitura de 4000 a 400 cm^{-1}, resolução de 2,0 cm^{-1} e varredura média de sinal de 32 *scans*, com objetivo de detectar grupos funcionais presentes nos materiais.

4.2.3 Análise termogravimétrica (TG)

A análise ocorreu em equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa de amostra em torno de 10 mg, atmosfera de ar com fluxo de 50 mL min^{-1}, submetidos ao aquecimento até 900 ºC com razão de aquecimento de 5 ºC min^{-1}, com o objetivo de observar eventos de perda de massa em função da temperatura.

4.2.4 Área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

As áreas de superfície específica foram obtidas através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e multiponto em equipamento Autosorb, da Quantachrome Corporation a 77 K em atmosfera de nitrogênio. Quanto à distribuição de tamanho e volume de poros, estes foram determinados pelo método DFT (Density Functional Theory).

4.2.5 Difração de raios X (DRX)

Para identificar a estrutura cristalina dos hidrocarvões foram realizadas análises de difração de Raios X (DRX), cujos padrões foram obtidos em um aparelho Shimadzu, modelo XRD-7000 X-Ray *diffractometer*, com tubo de Cu, através do método do pó. As medidas foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 40 Kv e foram feitas varreduras entre os ângulos $10^o < 2\theta < 80^o$, com velocidade de 4^o min^{-1}.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Com o intuito de observar a estrutura morfológica característica dos hidrocarvões foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS), em equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan, com as amostras dispersas em fita de carbono e metalizadas.

4.2.7 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi realizada através da variação de pH (TEODORO; PARABOCZ; ROCHA, 2020). O procedimento consiste em colocar os materiais em contato com soluções com diferentes valores de pH e, após 24 horas, quantificar o pH final.

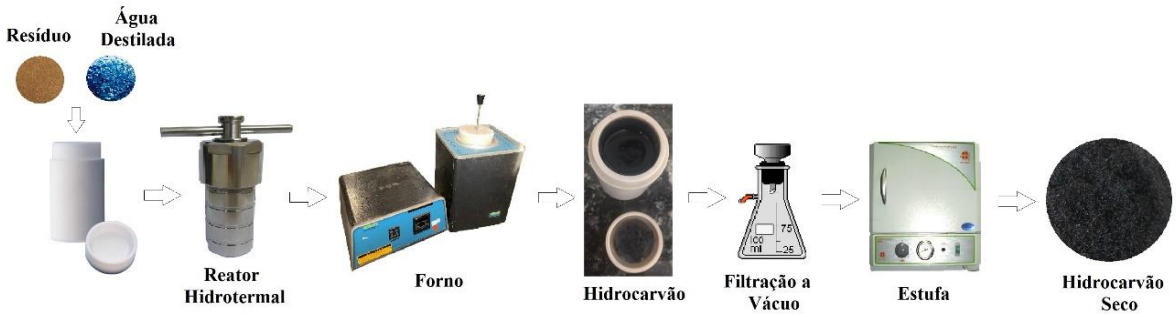
Foram preparadas soluções aquosas de KCl (0,1 mol L^{-1}), HCl (0,1 mol L^{-1}) e NaOH (0,1 mol L^{-1}). Foram pesados 30 mg dos hidrocarvões e adicionados 100 mL de solução aquosa de KCl. O pH inicial das soluções foram ajustados gotejando soluções de HCl e NaOH até que fossem atingidos os seguintes valores de pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Posteriormente, cada sistema foi submetido à agitação por 24 horas, a 200 rpm e em temperatura ambiente. Por fim, o pH final de cada amostra foi determinado em um pHmetro de bancada da marca KASVI.

Obtidos os dados do pH inicial e o pH final foi possível construir um gráfico, plotando-se a variação de pH (pHfinal - pHinicial) em função do pH inicial. O ponto onde a curva intercepta o eixo das ordenadas (y=0) corresponde ao pH_{PCZ} (GIACOMNI *et al.*, 2017).

4.3 Síntese e Modificação dos Hidrocarvões

A síntese dos hidrocarvões foi feita através de um processo de carbonização hidrotermal. Foram pesados 3,0 g do bagaço do malte (BM) que foram transferidos para um recipiente de Teflon® juntamente com 30 mL de água destilada. O recipiente foi colocado dentro do reator hidrotermal, que consiste em uma autoclave de aço inoxidável que, por sua vez, foi levado a um forno vertical (Lindberg) com taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. As sínteses foram realizadas em duplicata em três temperaturas, 160 ºC, 180 ºC e 200 ºC em um período de 24 h (Figura 11). Os hidrocarvões obtidos foram nomeados fazendo referência a sua classe (HC), ao bagaço de malte utilizado como matéria-prima (M) e suas temperaturas de síntese (160, 180 e 200 ºC), resultando em: HCM160, HCM180 e HCM200.

Figura 11 - Etapas da síntese hidrotermal



Fonte: Autora (2022)

Decorrido o tempo de síntese, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente. Os hidrocarvões foram lavados com água destilada e secos a 105 ºC em estufa por 12 h. As condições reacionais foram estabelecidas de acordo com o levantamento bibliográfico a respeito de hidrocarvões (ANTERO *et al*., 2019; HE; GIANNIS; WANG, 2013; MASOUMI *et al*., 2021).

O rendimento dos hidrocarvões obtidos nesta síntese foram calculados através da Equação 1, como sugerido por alguns autores (HE; GIANNIS; WANG, 2013; RAHEEM *et al.*, 2022):

$$Rendimento\ Hidrocarvão\ (\%) = \frac{Massa\ do\ Hidrocarvão}{Massa\ do\ Resíduo\ de\ Malte} \times 100 \qquad (1)$$

4.3.1 Modificação dos hidrocarvões

Para potencializar o uso dos hidrocarvões como adsorvente de poluentes, conforme abordado na revisão deste trabalho, realizaram-se modificações em suas estruturas. Neste trabalho, as modificações realizadas foram a ativação ácida e magnetização. Após caracterização dos hidrocarvões produzidos, selecionou-se um deles para ser modificado, o HCM200.

4.3.1.1 Ativação ácida

Para a realização da acidificação do HCM200 foi utilizada como referência a metodologia aplicada por Lonappan *et al.* (2019), que produziu carvões de variados tipos de biomassa, dentre elas a lignocelulósica e, em seguida, funcionalizou-os com uma série de ácidos orgânicos.

Na acidificação do HCM200 foi utilizado 0,5 g do hidrocarvão juntamente com 12,5 mL de uma solução de ácido cítrico, com uma concentração de 2 mol L^{-1}. A mistura foi agitada (IKA® C-MAG HS7) a 250 rpm, em temperatura ambiente, por 24 h. Após esse período, essa mistura foi centrifugada (Novatecnica NT 810) a 3000 rpm por 15 min e o hidrocarvão obtido foi lavado com água destilada e seco a 60 ºC por 12 h. Para o hidrocarvão obtido, a nomenclatura adotada foi HCM200_AC, onde AC está relacionado ao processo de acidificação.

4.3.1.2 Magnetização

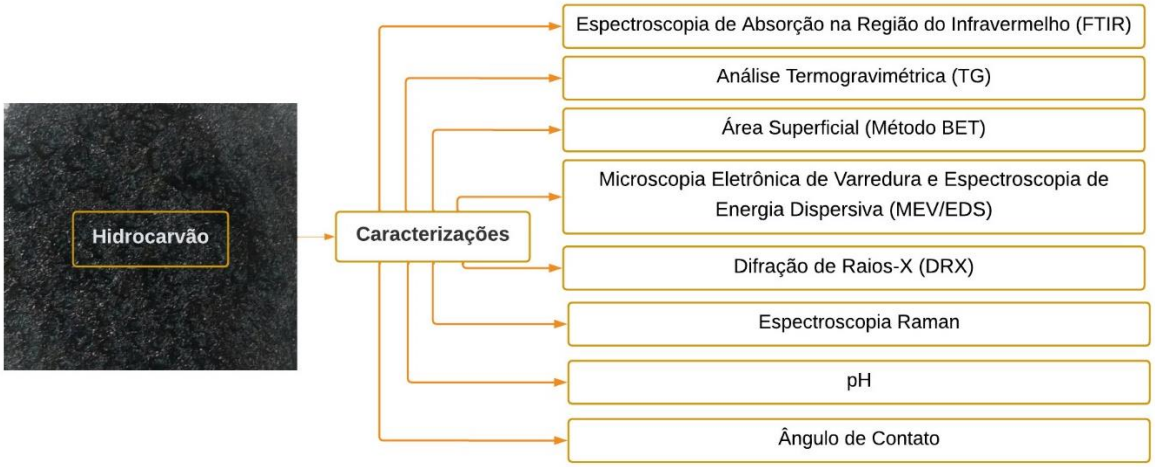
Na magnetização do HCM200 utilizou-se como referência a metodologia aplicada por Khan *et al.* (2019), que produziu carvão a partir de biomassa lignocelulósica e realizou a magnetização por co-precipitação.

Para a magnetização do HCM200 foram utilizados 1,0 g do hidrocarvão disperso em 200 mL de água destilada sob agitação em 700 rpm, para homogeneização da mistura. Foram adicionados à mistura 0,58 g de $FeCl_3.6H_2O$ e 0,29 g de $FeSO_4.7H_2O$, em uma proporção molar de 2:1. O sistema continuou sob agitação por 30 min; após esse tempo, a temperatura foi elevada a 80 ºC e a mistura permaneceu por mais 30 min nessa temperatura, com agitação em torno de 200 rpm. Decorrido esse tempo, 20 mL de uma solução de amônia a 25% (v/v) foi gotejada na dispersão sob agitação vigorosa. O precipitado formado foi decantando lentamente e separado com o auxílio de imã, lavado com etanol e seco em estufa a 80 ºC por 12h. O hidrocarvão obtido foi nomeado de HCM200_MAG, onde MAG está relacionado ao processo de magnetização.

4.4 Caracterizações dos Hidrocarvões

A fim de realizar a caracterização dos hidrocarvões, Figura 12, foram executadas as seguintes técnicas de caracterização: espectrometria na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), difração de Raios-X (DRX), espectroscopia Raman, pH_{Pcz} e ângulo de contato.

Figura 12 - Técnicas de caracterização aplicadas aos hidrocarvões



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa Lucidchart

A metodologia aplicada nas técnicas de FTIR, TG, BET, DRX, MEV/EDS e pH_{Pcz} para caracterização dos hidrocarvões seguiram os mesmos parâmetros de análise utilizados no bagaço do malte.

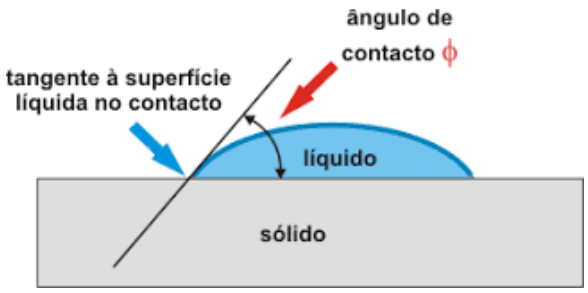
4.4.1 Espectroscopia Raman

Para as medidas Raman foi utilizado um espectrômetro Raman Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD. O espectrômetro possui um microscópio óptico (OLYMPUS BX51) acoplado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada. Para excitar a amostra utilizou-se o laser no comprimento de onda de 633 nm. Utilizou-se a espectroscopia Raman com o objetivo de caracterizar o tipo de carbono (grafítico ou amorfo) presente no material.

4.4.2 Ângulo de contato

A medição do ângulo de contato foi realizada em uma pastilha comprimida de hidrocarvão, adicionando na superfície da pastilha uma gota de aproximadamente 10 µL de água destilada. Foi feito a captura da imagem do momento em que a gota incide sobre a pastilha e a partir dela foi determinado o ângulo de contato, que consiste no ângulo formado entre a tangente da pastilha no contato com a gota do líquido, Figura 13. As medidas foram realizadas em triplicata, com o objetivo de verificar a hidrofobicidade dos materiais (SANTANA, 2004).

Figura 13 - Determinação do ângulo de contato



Fonte: https://images.app.goo.gl/cXSnLmzyrBHq6Ghs5

4.5 Aplicação dos Hidrocarvões em Adsorção

Os testes de adsorção foram realizados com os hidrocarvões obtidos e o bagaço do malte em contato com as soluções de enrofloxacina (ENR) e azul de metileno (AM). Para execução dos testes foi preparada uma solução estoque de 200 mg L^{-1} de ENR que posteriormente foi diluída para uma concentração de 10 mg L^{-1}, a utilizada nos testes. A solução estoque de ENR foi preparada com água destilada em sistema de agitação vigorosa a 35 ºC, devido à baixa solubilidade do fármaco em água. A solução de azul de metileno, a 10 mg L^{-1}, utilizada nos testes, foi preparada a partir de uma solução estoque de AM, 1000 mg L^{-1}.

4.5.1 Avaliação da capacidade adsortiva

Para o ensaio cinético utilizando a enrofloxacina (ENR), foram utilizados 100 mg do material a ser testado juntamente com 20 mL de solução de ENR a 10 mg L^{-1}, sob agitação constante de 700 rpm por 180 min. Nos intervalos de tempo de 0; 5; 15; 30; 45; 60; 90; 120 e 180 min foi retirada uma alíquota da mistura e centrifugada a 5000 rpm por 3 min. Por ainda apresentar sólido em suspensão, o sobrenadante foi filtrado com auxílio de uma seringa e filtro

de aço inox (SWINNY). Mediu-se a absorvância do filtrado em Espectrofotômetro UV-VIS (KASVI 190-1100 nm) em comprimento de onda de 270 nm (LI, RUINING *et al*., 2018).

Para o ensaio cinético utilizando o azul de metileno (AM), foram utilizados 100 mg do material a ser testado juntamente com 20 mL de solução de AM a 10 mg L^{-1} sob agitação constante por 180 min. Nos intervalos de tempo de 0; 5; 15; 30; 45; 60; 90; 120 e 180 min foi retirada uma alíquota da mistura e centrifugada a 5000 rpm por 3 min. Por ainda apresentar sólido em suspensão, o sobrenadante foi filtrado com auxílio de uma seringa e filtro de aço inox (SWINNY). Mediu-se a absorvância do filtrado em Espectrofotômetro UV-VIS (KASVI 190-1100 nm) em comprimento de onda de 660 nm (VELOSO ALMEIDA *et al.*, 2022).

Para a obtenção da quantidade adsorvida de fármaco e corante, calculou-se a quantidade de ENR e AM adsorvida por massa de material, Q_e (mg g^{-1}), após 180 min de contato, conforme Equação 2.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Onde:

Q_e= quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1})

C_0 = concentração inicial

C_e = concentração em equilíbrio

V = volume de solução de ENR (0,01 L)

m = massa de material utilizado (0,05 g)

Ressalta-se que neste experimento, o hidrocarvão com propriedades magnéticas, HCM200_MAG, foi separado com auxílio de imã.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

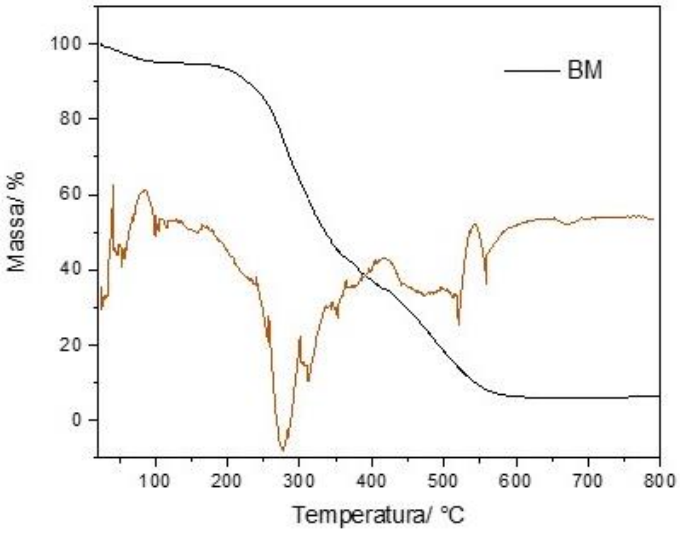
5.1 Caracterizações do Bagaço do Malte

5.1.1 Análises lignocelulósica e termogravimétrica

As análises lignocelulósica foram feitas através dos testes experimentais de umidade e teor de cinzas seguindo normas padronizadas *TAPPI Standards* e NREL/TP. O bagaço do malte (BM) apresentou um teor médio de umidade igual a 5,1% e cinzas, 3,2%. Desta maneira, nota-se o teor de umidade baixo já esperado, uma vez que a biomassa foi seca para realização dos experimentos. O teor de cinzas baixo também era previsto para esse tipo de resíduo, conforme aponta resultados de Mathias, Melo & Servulo (2015).

A curva TG e DTG para o bagaço estão apresentadas na Figura 14 e os valores de perda de massa (%) em cada evento estão dispostos na Tabela 1.

Figura 14 - Curvas de TG e DTG do bagaço do malte



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Pela TG/DTG (Figura 14) evidencia-se a primeira perda de massa de 4,6% em 100 ºC, relacionada com a desidratação do resíduo. A segunda perda de massa, de 2,0%, ocorre entre 100 ºC e 200 ºC, relacionada com a decomposição da hemicelulose. O terceiro evento, com perda de massa de 56,1% entre 200 ºC e 400 ºC, é devido à decomposição da celulose. Por fim, entre 400 ºC e 600 ºC ocorre uma perda de massa de 30,8% relativa à decomposição de alguns constituintes da lignina (SEYE; CORTEZ; GÓMEZ, 2003). A partir de 600 ºC, não se observa perda de massa, restando 6,5% de resíduos, que corresponde às cinzas.

Tabela 1 - Valores de perda de massa (%) a partir da TG para o bagaço do malte

	PERDA DE MASSA DO BAGAÇO DO MALTE EM %				
	< 100 ºC	**100-200 ºC**	**200-400 ºC**	**400-600 ºC**	**600 ºC <**
BAGAÇO	4,6%	2,0%	56,1%	30,8%	6,5%

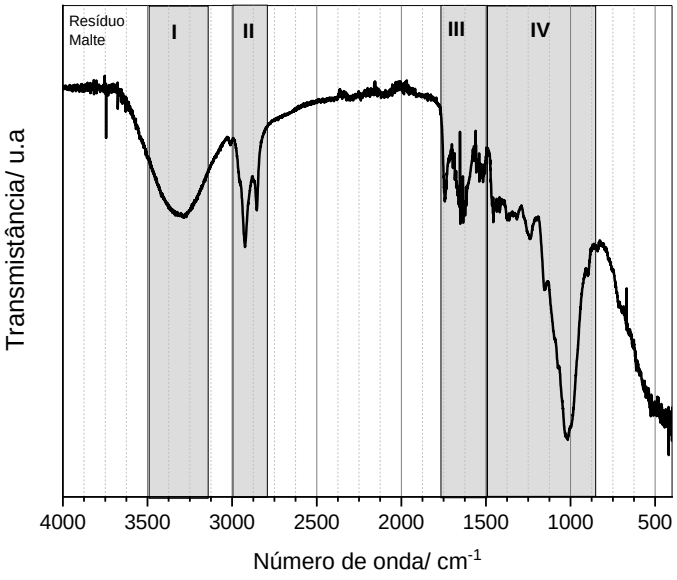
Fonte: Autora (2022)

Os resultados apresentados mostram, principalmente, reações de decomposição dos componentes lignocelulósicos presentes no bagaço, sugerindo-se que a biomassa seja constituída, majoritariamente, por celulose e lignina, sendo o teor de lignina em torno de 31% (Tabela 1), compatível com os dados da literatura que indicam teores de celulose em 25,0% e hemicelulose e lignina em 28,0% em média (SOUZA RIBEIRO *et al.*, 2021). Quanto aos teores de cinzas para o resíduo do malte, nota-se que o valor obtido se aproxima dos apresentados na literatura, que chegam a 3,8%, determinados por métodos experimentais padronizados (FRANCISKIEVICZ; NICOLIN; SOUZA, 2020).

5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A caracterização por FTIR foi realizada em modo ATR e o espectro obtido para o bagaço pode ser observado na Figura 15. Os números de onda e seus respectivos estiramentos de ligações estão dispostos no Quadro 2.

Figura 15 - Espectros de absorção na região do infravermelho do resíduo do malte



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

No espectro do resíduo, Figura 15, foram destacadas quatro regiões com bandas de absorção de maior intensidade, sendo a região I composta de uma banda mais alargada em 3305 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento da ligação O-H presente nos grupos hidroxila (LEICHTWEIS *et al.*, 2021).

A região II é formada por duas bandas, uma em 2923 cm^{-1} e outra em 2861 cm^{-1}, que correspondem a vibrações de alongamento das ligações C–H presentes em grupos -CH, $-CH_2$ e $-CH_3$, oriundos dos componentes lignocelulósicos da biomassa. Já na região III, formada por duas bandas, sendo a banda com número de onda em 1743 cm^{-1} correspondente às vibrações de estiramento de -C=O, de grupos carboxílicos que constituem a hemicelulose (AMEEN *et al*., 2022) e a banda em 1590 cm^{-1} relacionada ao estiramento de ligações C=C de grupos aromáticos (GHODAKE *et al*., 2021).

Por fim, na região IV, a banda de maior intensidade em 1017 cm^{-1} pode estar associada à presença de grupos C-O-C de éter alifático ou alongamentos de -C-O de álcoois (HE; GIANNIS; WANG, 2013).

Quadro 2 - Resumo dos resultados obtidos por FTIR para o bagaço do malte

Região	Número de Onda (cm^{-1})	Descrição
I	3305	δ-OH
II	2923 e 2861	δ-CH
III	1743	δ-C=O
III	1590	δ-C=C
IV	1017	δ-CO ou δ-COC

Fonte: Autora (2022)

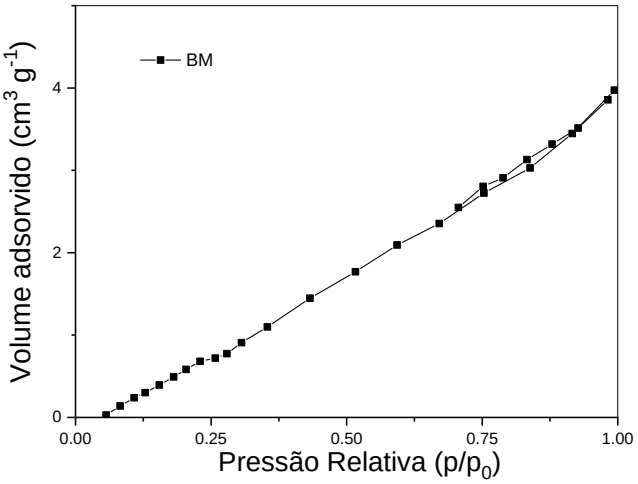
Os resultados apresentados (Quadro 2) mostram-se compatíveis com outros trabalhos de caracterização do resíduo de malte por meio da técnica de FTIR ((BORTOLI; BACHMANN; BELTRAME, 2022; FRANCISKIEVICZ; NICOLIN; SOUZA, 2020) e corroboram com os resultados da análise termogravimétrica, que apontou um bagaço predominantemente constituído de celulose e lignina.

5.1.3 Área superficial específica

Por meio da análise de adsorção de gases é possível determinar não só a distribuição de poros, como também o seu tamanho e volume, bem como a área superficial. As curvas de

adsorção e dessorção de nitrogênio para o bagaço do malte (BM) estão apresentadas na Figura 16. A área superficial (calculada pelo método BET), diâmetro e volume de poros (calculados pelo método DFT) estão apresentados na Tabela 2.

Figura 16 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para o bagaço do malte



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

De acordo com a isoterma de adsorção/dessorção (Figura 16), nota-se que ela se apresenta de maneira quase linear, mostrando que existe uma interação muito fraca entre o adsorvato (gás) e o adsorvente (bagaço), indicando uma baixa capacidade adsortiva do material. Segundo a classificação da IUPAC (SING *et al.*, 1985), infere-se que a isoterma é do tipo II, indicando uma monocamada incompleta seguida por condensação capilar. O trabalho realizado por Leichtweis *et al.* (2021) apresentou resultados semelhantes de área superficial para o bagaço do malte (< 2,5 m^2 g^{-1}).

Tabela 2- Área superficial, diâmetro e volume de poros para o bagaço do malte

	ÁREA SUPERFICIAL (m^2 g^{-1})	**DIÂMETRO DE POROS (Å)**	**VOLUME DE POROS (Cm^3 g^{-1})**
RESÍDUO DO MALTE	2,05	16,57	0,006

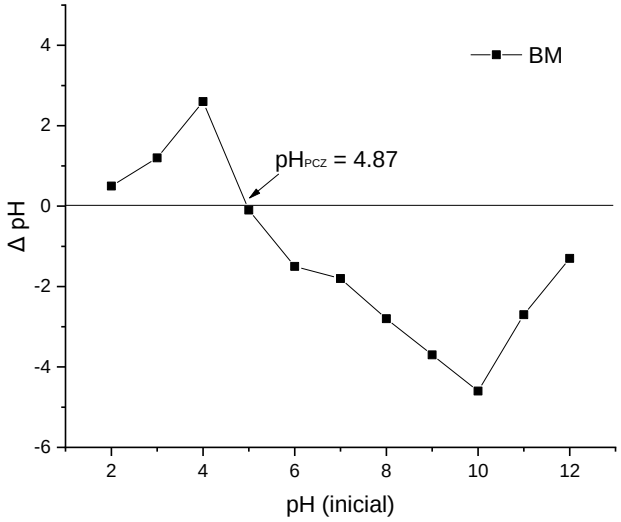
Fonte: Autora (2022)

Considerando a classificação da IUPAC (SING *et al.*, 1985), o bagaço apresenta-se como um material microporoso, pois apresenta diâmetro inferior a 20 Å (16,57 Å). Em relação ao volume de poros (0,006 cm^3 g^{-1}) pode-se sugerir que existem poucos poros distribuídos no bagaço do malte, o que dificulta ainda mais a adsorção na sua superfície.

5.1.4 Medida do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O resultado de pH_{PCZ} para o bagaço de malte está apresentado na Figura 17.

Figura 17 – pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o bagaço do malte



Fonte: Autora (2023)

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) informa o pH no qual a superfície do bagaço do malte está eletricamente neutra. Neste ponto, com o sistema em equilíbrio, o pH se mantém constante, permitindo avaliar as interações eletrostáticas entre o bagaço e o meio em que está inserido (ANDRADE *et al.*, 2022). Portanto, o ponto de carga zero é um fator essencial no estudo da eficiência de adsorção de materiais aniônicos e catiônicos (TIZZIANI, 2021).

O valor encontrado para o pH_{PCZ} do bagaço do malte foi 4,87, resultado próximo aos encontrados em outros trabalhos que envolvem a caracterização do bagaço do malte, apresentando valores variando de 5,13 (FURTADO, 2018) a 6,65 (MAZETTO *et al.*, 2017).

Conhecido o valor do pH_{PCZ} do material e o valor do pH da solução que ficará em contato com ele, tem-se que quando o pH da solução for menor que o pH_{PCZ} do material, significa dizer que a superfície do material está carregada positivamente, facilitando a adsorção de ânions. Isso vale para o oposto, quando o pH da solução for maior que o pH_{PCZ} do material, a adsorção de compostos catiônicos será mais favorável (TIZZIANI, 2021).

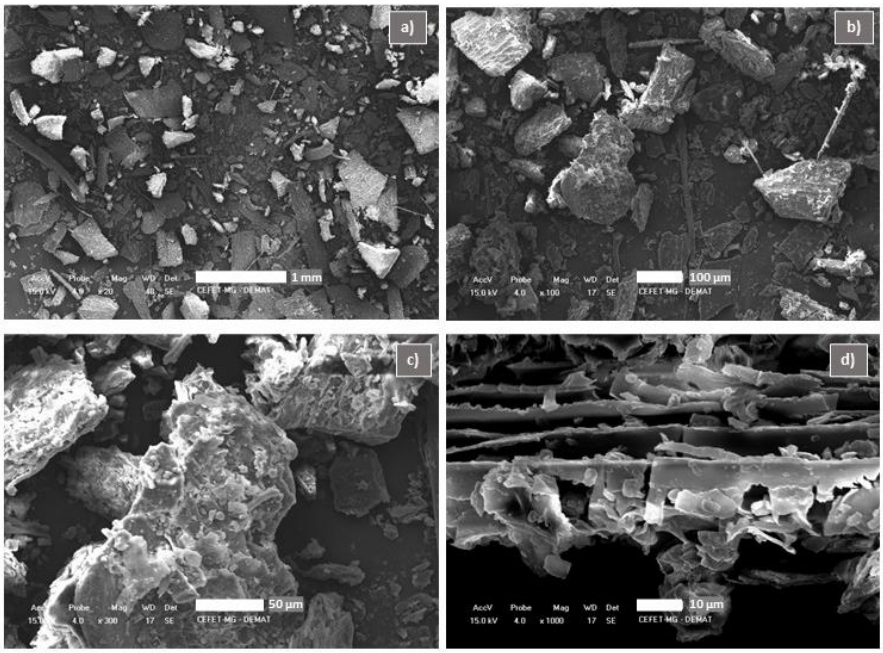
As moléculas utilizadas neste trabalho para avaliação da adsorção foram o fármaco enrofloxacina, que apresenta caráter anfiprótico, e o corante azul de metileno, catiônico. A solução aquosa de 7,14 para a enrofloxacina apresentou valor de pH igual a 7,14 e a de azul de metileno, 6,27. Espera-se que a adsorção do azul de metileno pelo bagaço seja favorecida, uma

vez que o pH da solução do corante (6,27) é maior que o pH_{PCZ} do bagaço (4,87), condição que facilita a adsorção de compostos catiônicos.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

As características morfológicas do bagaço de malte podem ser determinadas por MEV, cujas imagens, nas amplificações de 20, 100, 300 e 1000 vezes, estão apresentadas na Figura 18. A análise pontual realizada por EDS está apresentada na Figura 19.

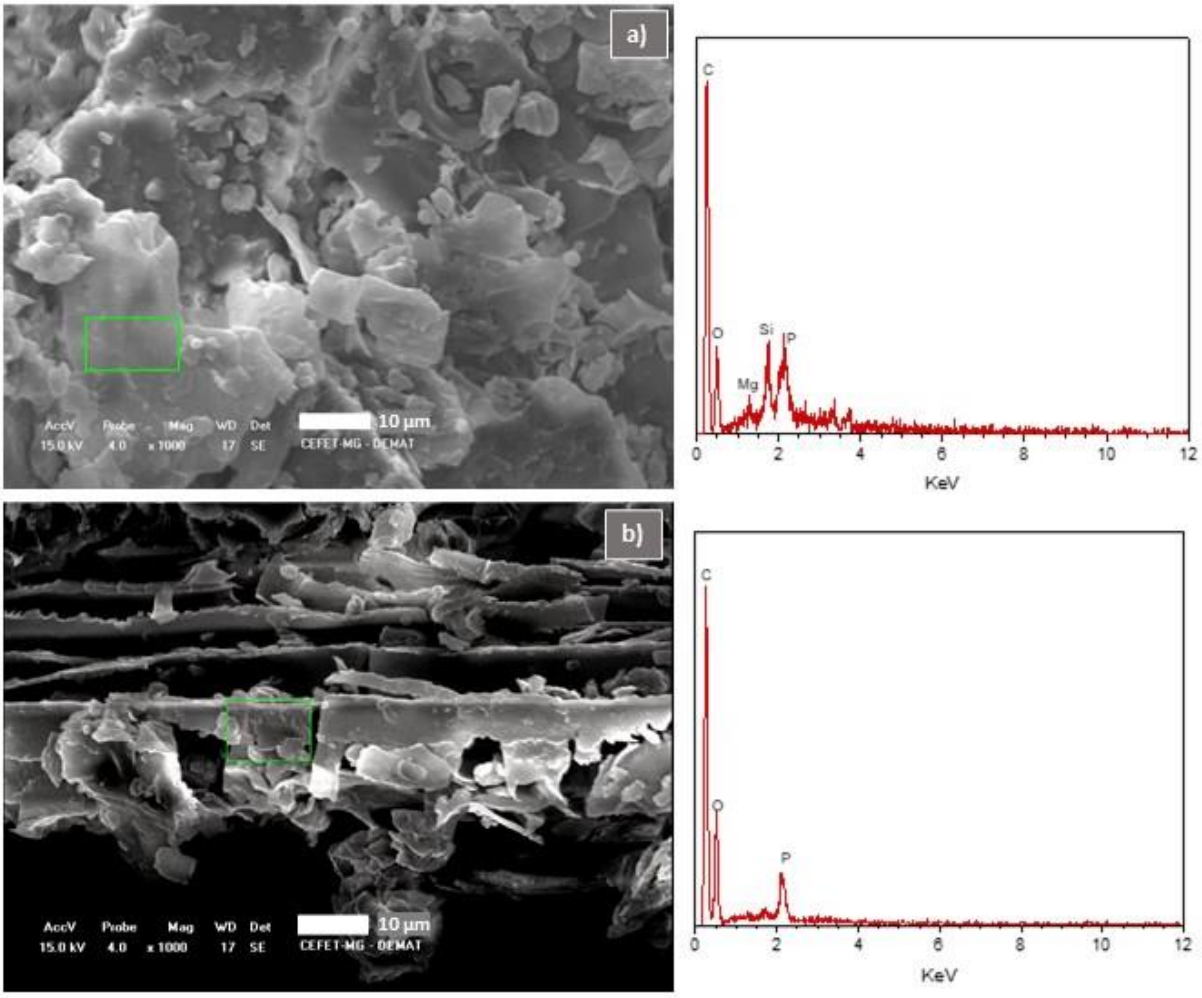
Figura 18 - Imagens obtidas por MEV do bagaço do malte



Fonte: Elaborado pela autora

Nas imagens capturadas através de MEV mostradas na Figura 18a e Figura 18b nota-se que o bagaço do malte possui uma superfície irregular, heterogênea, sem a presença de poros. Observa-se também a presença de aglomerados sólidos, pouco fragmentados, Figura 18c, que estão relacionados aos constituintes lignocelulósicos da biomassa e estruturas lamelares, Figura 18d, indicando a presença de fibras de celulose (FONTANA; CECHINEL, 2016).

Figura 19 - Análise pontual obtida por EDS do bagaço do malte



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018® para plotagem dos gráficos

Nas análises pontuais, executadas por meio de EDS (Figura 19) identifica-se a existência de elementos químicos como o carbono (C), em maior quantidade, oxigênio (O), silício (Si), fósforo (P) e magnésio (Mg). A presença desses elementos já era esperada, em função da composição típica de uma biomassa. Elevadas concentrações de carbono no bagaço o configuram como um bom precursor para a formação de produto carbonáceo. A presença do elemento oxigênio possibilitará a formação de grupos funcionais oxigenados na superfície dos hidrocarvões que serão sintetizados. Estes grupos, por sua vez, atuarão favorecendo a troca catiônica na sua superfície dos materiais (TAN *et al.*, 2015). A existência de Si, P e Mg indica que os componentes minerais do bagaço podem ser encontrados na forma de silicato e fosfato. Na Figura 19a, a análise foi realizada sobre uma porção mais concentrada desses minerais; na

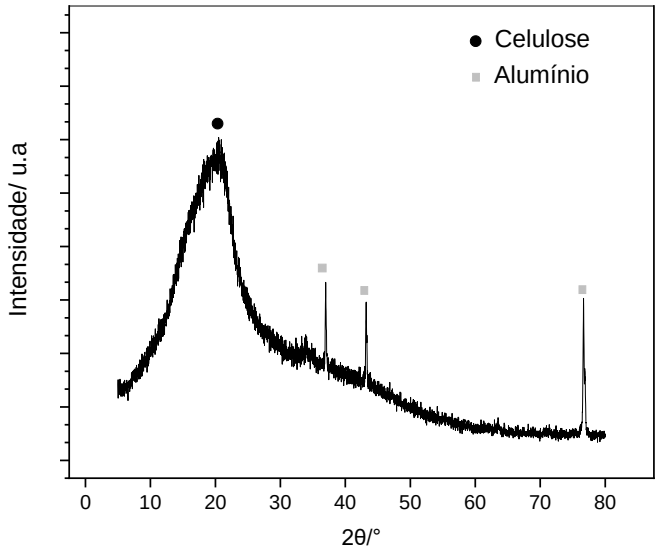
Figura 19b, a medida foi realizada em uma região com maior teor de celulose, evidenciado pelos altos teores de C e O.

As caracterizações por MEV/EDS mostram que o bagaço não é muito poroso e possui superfície com grupos orgânicos oxigenados, possibilitando a ocorrência de fenômenos de adsorção por meio de interações intermoleculares.

5.1.6 Difração de raios-X

O padrão de difração de Raios-X para o bagaço do malte está apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Padrão de difração do bagaço do malte



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Foi possível identificar os picos para o BM com auxílio do *software XPowder®*, que apresentou picos de difração com maior intensidade em 2θ = 20°, 37°, 43° e 76°, sendo que em 20° o pico é atribuído a celulose, conforme card 030192. Nota-se que o pico correspondente a fração de celulose no material apresenta-se com predominância de fase amorfa. A celulose cristalina é caracterizada por três picos em 2θ = 15°, 22° e 34°, que correspondem aos planos (1 0 1), (0 0 2) e (0 0 4) (SEVILLA, M.; FUERTES, 2009). A ausência desse planos e a presença do pico alargado em 2θ de 15° a 25°, no padrão de difração de DRX do bagaço, reforçam a baixa cristalinidade da celulose para o bagaço. Os demais picos em 2θ = 37°, 43° e 76° não eram esperados e foram atribuídos ao porta amostra de alumínio, onde foram realizadas as análises (ZHANG, Mingming; KAMAVARAM; REDDY, 2003).

5.2 Síntese e Caracterização dos Hidrocarvões

A produção dos hidrocarvões ocorre por meio da carbonização hidrotermal e é regida pelas seguintes condições reacionais: temperatura do processo, tempo de reação, taxa de aquecimento, tempo de residência de vapor em processos de ativação e propriedades da matéria-prima (tamanho de partículas, umidade, teor de carbono, teor de celulose, hemicelulose e lignina) (MASOUMI *et al.*, 2021).

O emprego da carbonização hidrotermal se deu pelo fato de que para esse tipo de conversão térmica a faixa de temperatura trabalhada é mais baixa, 180 ºC a 250 ºC, quando comparado a outros tipos de obtenção de carvão, como a pirólise e a reação pode ser realizada apenas com água (CAVALI *et al.*, 2022).

Os rendimentos médios obtidos para o HCM160 foram de 42%, para o HCM180, 38% e para o HCM200, 39%. A temperatura e o tempo têm um impacto significativo no rendimento do hidrocarvão. Quanto maior esses fatores, menor é o rendimento do produto sólido, isso ocorre devido à perda de água e decomposição dos constituintes lignocelulósicos presentes no resíduo (AMEEN *et al.*, 2022).

Os hidrocarvões obtidos, ainda no recipiente de Teflon®, apresentaram coloração preta e estavam em sua maioria dispersos na solução aquosa conforme mostra a Figura 21(a). Os hidrocarvões secos apresentaram-se como um sólido carbonáceo fino, de coloração preta conforme Figura 21(b).

Figura 21- (a) Hidrocarvão após carbonização hidrotermal e (b) Hidrocarvão seco.



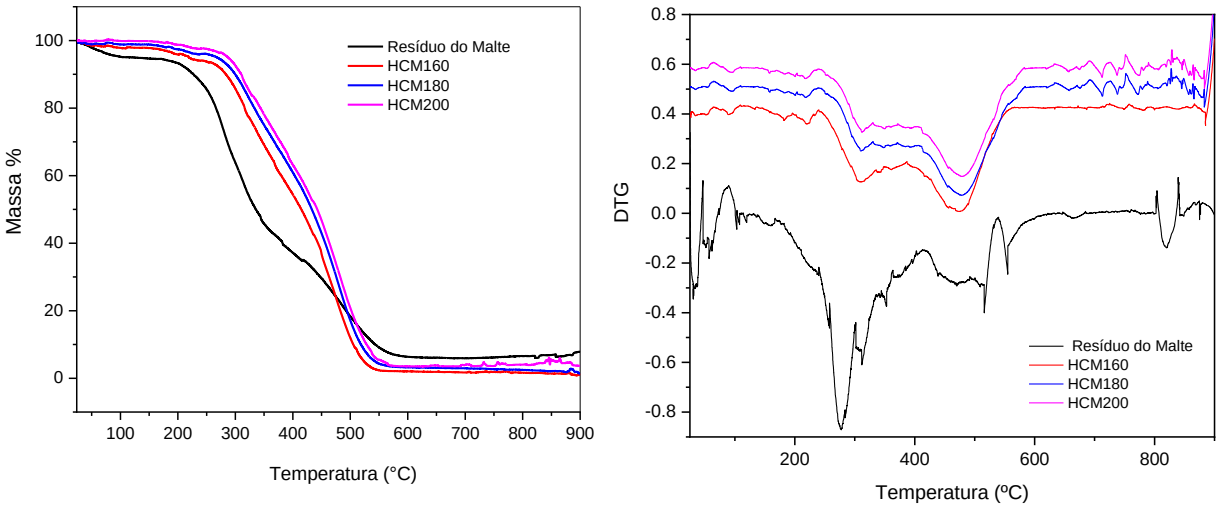
(a) (b)

Fonte: Autora (2022)

5.2.1 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas TG e DTG para os hidrocarvões estão apresentadas na Figura 22.

Figura 22 - (a) Curvas de TG e (b) DTG para os hidrocarvões e para o bagaço de malte



(a) (b)

Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

As perdas de massa foram calculadas para os três hidrocarvões produzidos, HCM160, HCM180 e HCM200, levando-se em consideração os eventos principais que ocorreram nas faixas de temperatura até 250 ºC, de 250 ºC a 600 ºC e de 600 ºC a 900 ºC, conforme apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de perda de massa (%) a partir da TG dos hidrocarvões

	PERDA DE MASSA DOS HIDROCARVÕES EM %			
	HCM160	**HCM180**	**HCM200**	**BAGAÇO**
< 250 ºC	6,4	4,0	2,6	14,1
250 ºC A 600 ºC	91,5	91,7	92,1	79,4
600 ºC <	2,1	4,3	5,3	6,5

Fonte: Autora (2022)

A primeira perda de massa, que ocorre até 250 ºC, está relacionada a remoção da água, saída de voláteis e degradação da hemicelulose, totalizando uma perda de 6,4% para o HCM160, 4,0% para HCM180, 2,6% para o HCM200 e 14,1% para o bagaço do malte.

Na DTG é possível observar em qual temperatura ocorre os eventos de perda de massa, sendo assim, para os hidrocarvões, nota-se que até 124 ºC ocorre a saída de água (BRUM *et al.*, 2016), em 183 ºC, verifica-se a saída de voláteis de baixo peso molecular (HE; GIANNIS;

WANG, 2013)e de 220 ºC a 240 ºC, observa-se a degradação da hemicelulose (ZHANG, ZHIKUN *et al.*, 2019). Ao observar na DTG estas temperaturas, é possível calcular os percentuais de perda de massa desses eventos por meio da TG.

Deste modo, obteve-se o teor de hemicelulose para o HCM160 de 2,0%, para o HCM180 de 1,6% e para o HCM200 de 1,4%. Quando comparados com o teor de hemicelulose do resíduo, que é de 2,0%, nota-se que se mantiveram próximos ao do seu precursor, apresentando uma leve diminuição com o aumento da temperatura de síntese, indicando que a hemicelulose está sendo convertida em outras estruturas nos hidrocarvões.

Na faixa de temperatura de 250 a 600 ºC, observa-se por meio da DTG, dois eventos. O primeiro evento, em aproximadamente 310 ºC, está relacionado a despolimerização da celulose, o segundo evento em 475 ºC está relacionada à degradação da lignina (HE; GIANNIS; WANG, 2013). Portanto, através da TG, obteve-se o teor de celulose de 22,5% para o HCM160, 19,4% para o HCM180 e 16,6% para o HCM200. Obteve-se o teor de lignina de 24,5% para o HCM160, 26,2% para o HCM180 e 26,1% para o HCM200. Estes resultados, relacionados à fração lignocelulósica dos hidrocarvões estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Teores de hemicelulose, celulose e lignina nos hidrocarvões

	PERDA DE MASSA (%)		
	HCM160	**HCM180**	**HCM200**
HEMICELULOSE	2,0	1,6	1,4
CELULOSE	22,5	19,4	16,6
LIGNINA	24,5	26,2	26,1

Fonte: Autora (2022)

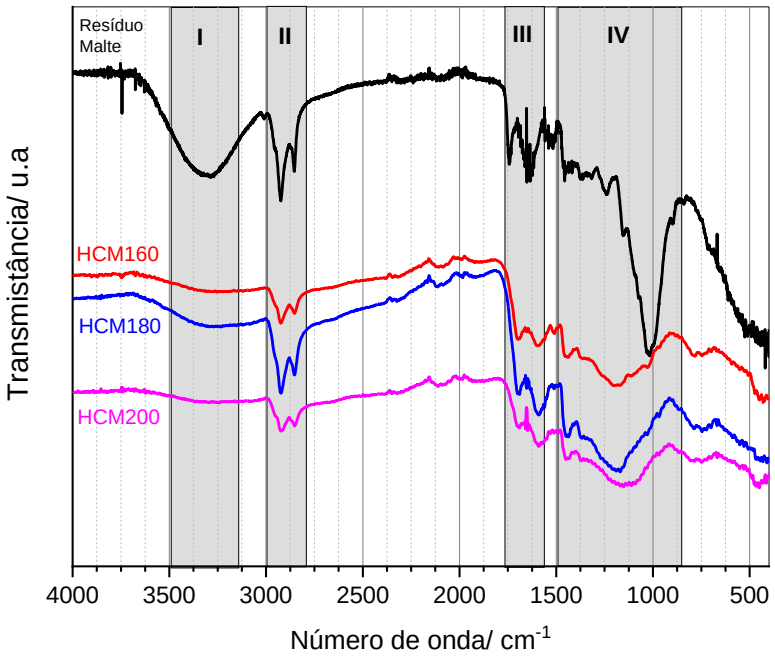
Através dos resultados apresentados, constata-se que o principal evento, associado à maior perda de massa para os hidrocarvões, ocorre entre 250 ºC e 600 ºC, iniciando-se a oxidação para os três hidrocarvões em aproximadamente 310 ºC. Esse processo está relacionado à conversão do carbono presente na biomassa em intermediários formados pela reação com o 5-hidroximetilfurfural e outros produtos derivados de uma sequência de reações de hidrólise, descarboxilação, aromatização e recondensação (ZHANG *et al.*, 2019). A temperatura de oxidação mais elevada para os hidrocarvões, 310 ºC, quando comparada com a do resíduo do malte, 275 ºC, justifica-se pelo fato de que o teor de lignina é maior que o teor de celulose nos hidrocarvões e, como a lignina apresenta maior estabilidade térmica, requer maior temperatura para sua conversão (VEIGA *et al*., 2017).

A partir de 600 ºC não se observa variação significativa de massa, sugerindo que houve a eliminação de todos os voláteis presentes no resíduo (AMEEN *et al.*, 2022) e justificando, assim, os baixos teores mássicos de resíduos. Comparando-se o teor de cinzas do bagaço do malte verificado na TG, de 6,5%, com os dos carvões, 2,1% para o HCM160, 4,3% para o HCM180 e 5,3% para o HCM200, nota-se uma ligeira diminuição desse teor, isso acontece porque os componentes minerais das cinzas são liberados e dissolvidos na água durante a carbonização hidrotermal (FANG *et al.*, 2018). Dentre os hidrocarvões, nota-se que o teor de cinzas aumenta conforme aumenta a temperatura de síntese, indicando que a desidratação, uma das etapas de reação de decomposição dos componentes lignocelulósicos, está ocorrendo de maneira acelerada, dificultando a desmineralização dos componentes inorgânicos dos hidrocarvões para a fase líquida, fazendo com que esses minerais não lixiviados permaneçam na fase sólida, que são as cinzas(RAHEEM *et al.*, 2022).

5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A caracterização por FTIR foi realizada em modo ATR e o espectro obtido para o resíduo pode ser observado na Figura 23.

Figura 23 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos hidrocarvões e do resíduo de malte



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

No espectro do resíduo destacam-se quatro regiões com bandas de absorção de maior intensidade, sendo a região I compreendida entre os intervalos de 3500 cm^{-1} a 3143 cm^{-1} na qual observa-se, para o resíduo de malte, uma banda mais alargada em 3305 cm^{-1}, atribuída ao estiramento da ligação -OH. Para os hidrocarvões, essa banda vai diminuindo sua intensidade, indicando que o processo de desidratação ocorreu. Pode-se dizer também que houve uma diminuição no número de grupos funcionais -OH conforme aumenta-se a temperatura de síntese dos hidrocarvões, de tal modo que o HCM200 é o material com menos grupos -OH. Este fato pode ser comprovado pela sua TG, que revelou menor teor de umidade para o HCM200, 2,6%, evidenciando que esse material é mais desidratado.

As bandas situadas na região II, em 2923 cm^{-1} e outra em 2861 cm^{-1}, estão relacionadas às vibrações de estiramento -C-H de grupos funcionais de hidrocarbonetos simples e carbonos alifáticos. Observa-se que, no resíduo, a vibração desse estiramento é mais intensa, perdendo força à medida que os hidrocarvões são formados, sugerindo a descarboxilação dos constituintes do hidrocarvão. Assim, espera-se que o HCM200 seja o material que mais sofreu descarboxilação e que, por isso, apresentará menores razões atômicas de H/C e O/C, evidenciando a formação de hidrocarbonetos (AMEEN *et al.*, 2022). Aparentemente, o HCM180 foi o que eliminou menos grupos carboxila no processo de síntese devido à intensidade de suas bandas serem mais proeminentes quando comparadas ao HCM160 e HCM200.

Na região III os estiramentos de ligações de -C=O em torno de 1705 cm^{-1} podem estar associados as cetonas acíclicas, nas quais as vibrações ocorrem, principalmente, a partir de ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos dos componentes lignocelulósicos (ANTERO *et al*., 2019). Para o HCM180 e HCM200, essa banda de vibração é um pouco mais pronunciada no HCM160, indicando para ambos que o processo de descarboxilação é mais intenso, contribuindo para o aumento do teor de carbono fixo (HE; GIANNIS; WANG, 2013). Ainda na região III, em aproximadamente 1590 cm^{-1}, o estiramento da ligação de -C=C demostra que, simultaneamente à descarboxilação, está ocorrendo aromatização dos hidrocarvões durante o processo de síntese, que é mais intensa para o HCM200, o que faz desse o hidrocarvão mais aromático o que corrobora com a previsão teórica de que a aromaticidade em hidrocarvões aumenta com o aumento da temperatura de síntese (GHODAKE *et al*., 2021).

Nas bandas correspondentes a região IV para HCM160, HCM180 e HCM200, em 1442 cm^{-1}, nota-se uma banda que corresponde à deformação da ligação de $-CH_2$ da celulose e da lignina (AMEEN *et al.*, 2022). A intensidade dessa deformação relaciona-se com a quantidade de celulose e lignina decomposta em temperaturas mais altas. Comparados ao resíduo, os três

hidrocarvões registram a presença dessa banda sem muita diferença quanto à sua intensidade, sugerindo que a celulose e lignina foram degradadas em temperaturas mais altas, conforme observado nas análises de TG.

Ainda na região IV, da Figura 23, para o resíduo em 1017 cm^{-1} destaca-se um estiramento de ligações -C-O proveniente de grupos metoxil (-OCH_3) da lignina. Para HCM120, HCM180 e HCM200 essa banda desaparece, dando lugar a uma banda mais alargada em torno de 1194 cm^{-1}, indicando a presença de ligações -C=C e sugerindo mais uma vez a formação de grupos aromáticos (LEICHTWEIS *et al.*, 2021). Os resultados obtidos nesta caracterização foram resumidos no Quadro 3.

Quadro 3 - Resumo dos resultados obtidos por FTIR para os hidrocarvões

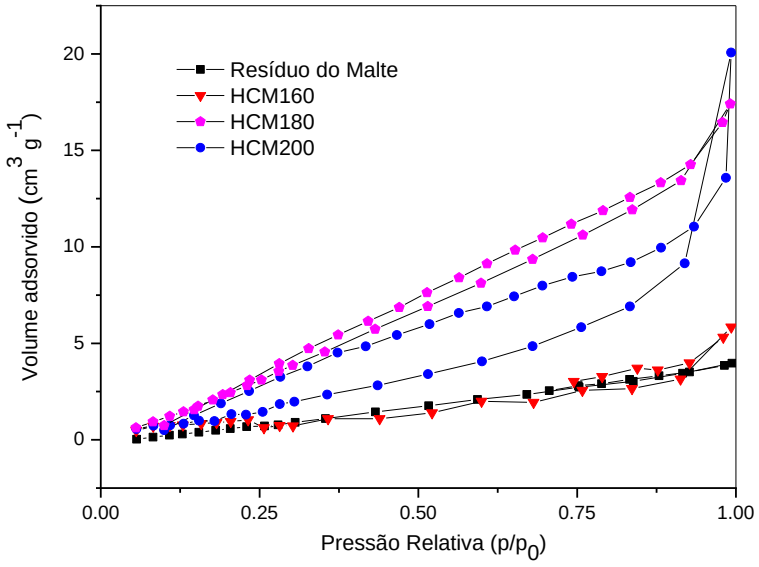
Região	**Número de Onda (cm^{-1})**	**Descrição**
I	3305	δ-OH
II	2923 e 2861	δ-CH
III	1705	δ-C=O
III	1590	δ-C=C
IV	1442	δ-CH_2
IV	1194	δ-C=C
IV	1017	δ-CO ou δ-COC

Autora (2022)

5.2.3 Área superficial específica

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os hidrocarvões estão apresentadas na Figura 24. A área superficial (calculada pelo método BET), diâmetro e volume de poros (calculados pelo método DFT) estão apresentados na Tabela 5.

Figura 24 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para os hidrocarvões



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Analisando as isotermas para os hidrocarvões na Figura 24, nota-se que o HCM160 possui características de adsorção muito próxima ao seu precursor, o bagaço do malte. Porém é possível observar que a sua isoterma não é tão linear quanto a do bagaço, o que indica que houve uma transformação da superfície do material, sugerindo tratar-se de um hidrocarvão no início de sua formação, com poucos poros. A isoterma do HCM180 possui um comportamento parecido com a isoterma do HCM160 já que em ambas observar-se uma histerese bem discreta, dando indícios da formação de um material do tipo IV ou V, segundo a classificação da IUPAC. Por fim, a isoterma do HCM200 apresenta características de isoterma do tipo V, devido à formação da histerese com ausência do ponto B (ponto onde se inicia a adsorção em multicamadas) configurando um material onde a interação entre adsorvente e adsorvato é fraca, mas com a presença de poros no material (SING *et al.*, 1985).

Considerando os dados da Tabela 5, os hidrocarvões apresentam-se como um material microporoso, pois apresenta diâmetro inferior a 20 Å, conforme classificação da IUPAC (SING *et al.*, 1985). Houve um aumento significativo de volume dos poros para os hidrocarvões HCM180 (0,023 $cm^3\ g^{-1}$) e HCM200 (0,018 $cm^3\ g^{-1}$) em relação ao HCM160 e bagaço do malte, indicando o desprendimento de compostos orgânicos voláteis provenientes do bagaço (MOHAN *et al.*, 2014).

Tabela 5 - Área superficial e volume de poros para o resíduo e hidrocarvões

	ÁREA SUPERFICIAL ($m^2 g^{-1}$)	DIÂMETRO DE POROS (Å)	VOLUME DE POROS ($Cm^3 g^{-1}$)
BAGAÇO DO MALTE	2,05	16,57	0,006
HCM160	2,44	16,57	0,007
HCM180	8,74	15,84	0,023
HCM200	6,78	15,84	0,018

Fonte: Autora (2022)

Os hidrocarvões sintetizados apresentaram baixa área superficial, assim como em outros trabalhos nos quais utilizaram-se resíduos agrícolas para produção de hidrocarvão. Leichtweis *et al.* (2021) utilizou bagaço de malte na síntese de hidrocarvões e obteve áreas superficiais variando de 1,8 $m^2 g^{-1}$ a 2,5 $m^2 g^{-1}$, para materiais tratados a 250 ºC por 6 h. Já Raheem *et al.* (2022) obteve hidrocarvões a partir de casca de arroz, com área superficial de 5,73 $m^2 g^{-1}$ e de palha de milho, cuja área foi de 6,36 $m^2 g^{-1}$. Em ambos os casos, a síntese foi conduzida a 180 ºC por 30 min.

Nota-se que o HCM180 apresentou a maior área superficial e maior volume de poros em relação aos demais hidrocarvões produzidos, o que não era esperado. Quando se compara este material com o HCM200, que esperava-se ser o hidrocarvão com maior área de superfície, observa-se uma pequena variação entre os dois, que pode ser justificada pelo elevado teor de cinzas presente no HCM200, conforme apontando na análise por termogravimetria. Os minerais da biomassa, principalmente os metais alcalinos (Na, K) e alcalino-terrosos (Ca, Mg), podem preencher os poros e competir com os sítios ativos, levando a uma diminuição da atividade de superfície do hidrocarvão (LUO *et al*., 2022).

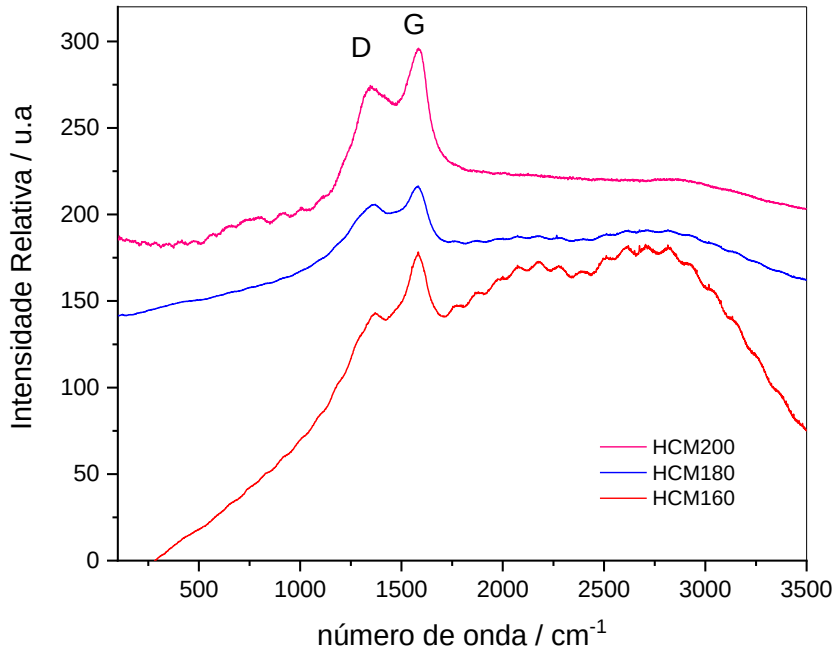
Hidrocarvões geralmente apresentam uma área superficial específica e porosidade muito baixa e isso ocorre devido à superfície do hidrocarvão ser altamente ácida, absorvendo oxigênio mais facilmente e bloqueando seus poros. Outra justificativa possível, se dá pelo fato de que há alguns produtos de decomposição na superfície do material, por isso, a importância da ativação do hidrocarvão para remoção seletiva de alguns átomos de carbono da superfície aumentando assim o volume de poros (FERNANDEZ *et al*., 2015).

5.2.4 Espectroscopia Raman

Para identificar as estruturas de carbono tanto na forma grafítica quanto desordenada, bem como o carbono amorfo, utilizou-se a Espectroscopia Raman. As estruturas de C apresentam modos vibracionais característicos que aparecem em regiões diferentes em um

espectro Raman e facilitam a caracterização de materiais contendo carbono. A Figura 25 mostra os espectros dos hidrocarvões obtidos.

Figura 25 - Espectros Raman dos hidrocarvões obtidos



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

O espectro Raman para os três hidrocarvões sintetizados apresenta sinais obtidos na faixa de 1100 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}, típicos de material que sofreu carbonização. As duas principais bandas para os hidrocarvões obtidos aparecem na região de frequência de 1100 cm^{-1} a 1470 cm^{-1} e são conhecidas como banda D e banda G. A banda D indica a presença de carbonos amorfos enquanto a banda G indica a presença de estruturas grafíticas ou carbonos mais organizados (EL KORHANI *et al.*, 2013).

A banda D com número de onda em torno de 1350 cm^{-1} para os três hidrocarvões, Tabela 6, é atribuída a vibrações da respiração do anel aromático ou anéis condensados em carbonos amorfos (parcialmente hidrogenados). A banda G em torno de 1580 cm^{-1} é atribuída ao movimento de estiramento da ligação dos carbonos do tipo sp^2 tanto de moléculas aromáticas quanto de alcenos e os espectros com bandas na faixa de 2000 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} podem estar relacionados aos alongamentos de C do tipo sp^3 de grupos $-CH_2$ e -CH (SEVILLA, MARTA; FUERTES, 2009).

Através dos valores da banda D e G é possível calcular a razão das intensidades relativas dessas bandas, denominado por I_G/I_D, que fornece como resultado a quantidade de carbono amorfo e carbono na forma grafítica presentes no material. Sendo que, quanto maior essa razão

maior é a quantidade de defeitos, portanto maior a quantidade de carbono amorfo no material (FERREIRA OLIVEIRA *et al.*, 2019).

Os resultado da razão I_G/I_D (Tabela 6) indicam que o HCM160 possui maior quantidade de carbono amorfo. Para o HCM180 e HCM200, observa-se que os valores de I_G/I_D são muito próximos, porém o HCM180 possui uma estrutura um pouco mais organizada com relação ao HCM200.

Tabela 6 - Bandas características dos hidrocarvões

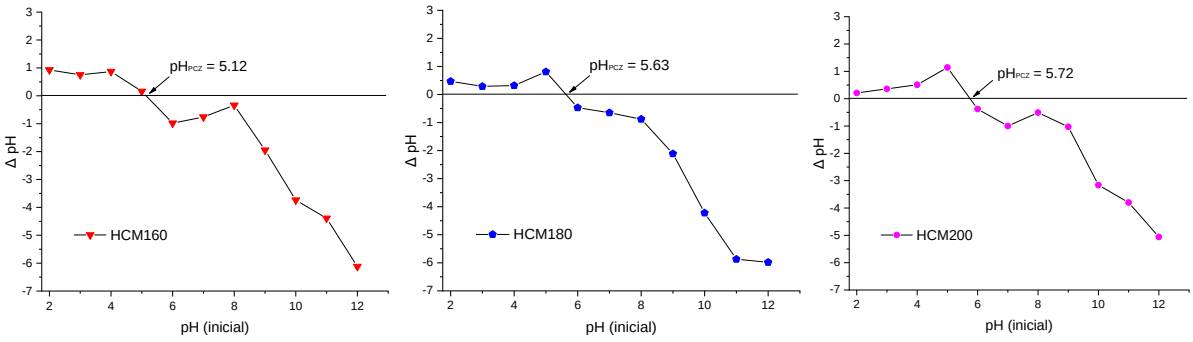
	BANDA D (cm^{-1})	**BANDA G (cm^{-1})**	**RAZÃO I_G/I_D**
HCM160	1.364	1.586	1,81
HCM180	1.353	1.582	1,20
HCM200	1.340	1.586	1,31

Fonte: Autora (2022)

5.2.1 Medidas de ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Os resultados de pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os hidrocarvões estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Gráficos de pH do ponto de carga zero para (a) HCM160, (b) HCM180 e (c) HCM200



(a) (b) (c)

Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Os hidrocarvões apresentaram valores de pH_{PCZ} de 5,12 para o HCM160, 5,63 para o HCM180 e 5,72 para o HCM200. Esses valores revelam que os hidrocarvões possuem caráter levemente ácido e à medida que a temperatura de síntese aumenta o valor do pH_{PCZ} aumenta, o que é esperado para os hidrocarvões, devido a degradação de grupos carboxílicos em maiores temperaturas (GHODAKE *et al.*, 2021). Valores baixos de pH_{PCZ} são atribuídos à presença de grupos funcionais como carbonilas, carboxilas e fenóis. Quanto menor o pH_{PCZ} maior o número

de grupos funcionais ácidos na composição do hidrocarvão (HE; GIANNIS; WANG, 2013). A presença desses grupos funcionais ácidos nos hidrocarvões foi evidenciada por meio de suas caracterizações por FTIR, cujos espectros apresentaram estiramentos de ligações de -C=O, grupamento característico de compostos ácidos.

Comparando os resultados obtidos com valores de pH_{PCZ} encontrados na literatura – para biomassas lignocelulósica utilizadas na produção de hidrocarvão – que variaram na faixa de 3,36 a 6,00 (ANDRADE *et al.*, 2022; FERNANDEZ *et al.*, 2015; SU *et al.*, 2020), nota-se que os resultados de pH_{PCZ} para os hidrocarvões encontram-se dentro dos valores relatados na literatura.

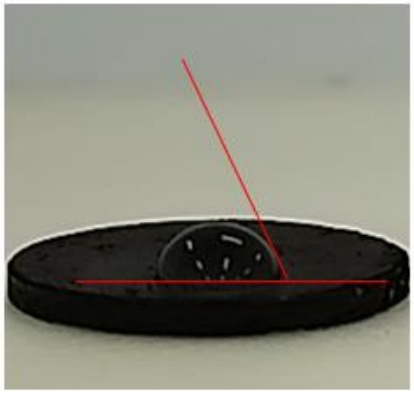
Conforme exposto no item 5.1.4 sobre a influência do pH_{PCZ} no processo de adsorção, em soluções onde o pH é maior que o pH_{PCZ} dos hidrocarvões, a superfície dos hidrocarvões estará carregada negativamente, favorecendo a adsorção de compostos catiônicos. Portanto, espera-se que na adsorção de azul de metileno, os hidrocarvões consigam adsorvê-lo.

Para a enrofloxacina, espera-se que a adsorção seja pouco favorável, uma vez que o fármaco apresenta pH = 7,14 em solução aquosa. Nessa condição, pH > 7,00, a enrofloxacina existe na sua forma aniônica, dificultando assim a sua adsorção pelos hidrocarvões que apresentam superfície com carga negativa (WANG, WEN *et al*., 2019).

5.2.2 Ângulo de contato

Para verificar a hidrofobicidade da superfície dos hidrocarvões foram realizadas medidas do ângulo de contato, em triplicata. Para exemplificar como ocorreu a medição, a Figura 27 mostra a pastilha de HCM200 e a gota de água em sua superfície com o traçado das retas formando o ângulo de contato.

Figura 27 - Medida do ângulo de contato para o HCM200



Fonte: Autora (2023)

A hidrofobicidade do material está relacionada com a forma com que o líquido se acomoda na superfície do material. Maior ângulo de contato corresponde a um maior nível de hidrofobicidade. Admite-se que quanto mais próximo o ângulo de contato for de 90º mais hidrofóbico é o material (SANTANA, 2004).

Os hidrocarvões apresentaram resultados médios de 65,5º ± 0,7º para o HCM160, 69,0º ± 1,4º para o HCM180 e 73º ± 2,0º para o HCM200. Desta maneira infere-se que os hidrocarvões possuem uma hidrofobicidade que aumenta conforme o aumento da temperatura de síntese, que pode ser observado pelo aumento do ângulo de contato. Isso acontece porque em elevadas temperaturas, ocorre a degradação de grupos funcionais oxigenados na superfície dos hidrocarvões, resultado em uma estrutura formada predominantemente por cadeias carbônicas aromáticas, que são altamente hidrofóbicas (HE; GIANNIS; WANG, 2013).

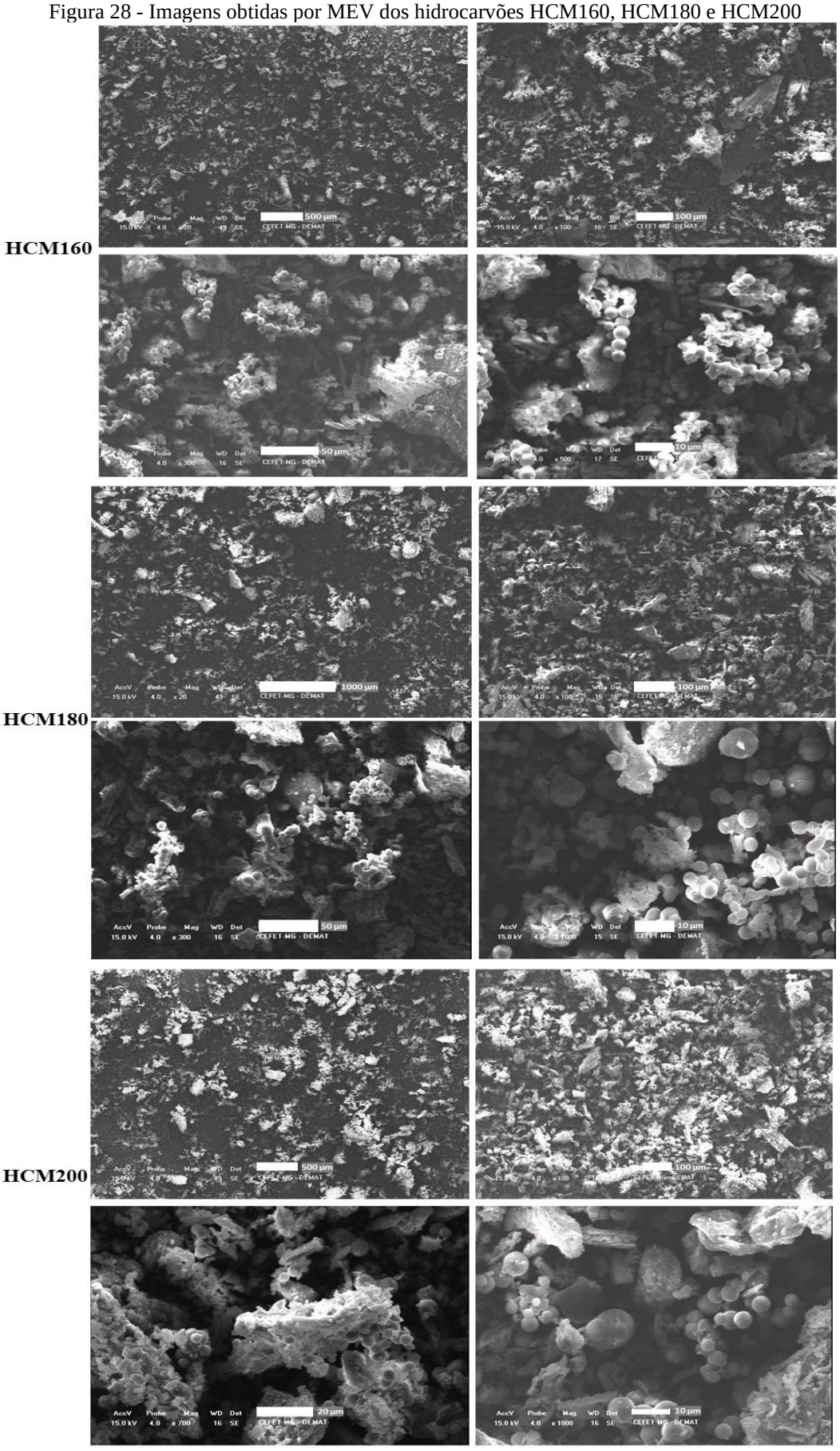
A importância de avaliar a hidrofobicidade dos hidrocarvões está relacionada a eficiência da sua reação de transformação dos componentes lignocelulósicos em hidrocarvões (ZHANG, ZHIKUN *et al.*, 2019). Quando se obtêm hidrocarvões com alta hidrofobicidade, afirma-se que houve uma alta conversão de biomassa em hidrocarvão. Isso posse ser constatado também através de outras técnicas de caracterização como: FTIR, MEV e pH_{PCZ}.

Através do espectro de absorção do infravermelho, por meio dos estiramentos da ligação de -OH, constatou-se que o HCM200 é o mais hidrofóbico, assim como evidenciou-se pela medida do ângulo de contato. Maiores valores de pH_{PCZ} indicam maior hidrofobicidade, já que em pH mais elevado a quantidade de grupos funcionais oxigenados, responsáveis pela acidez, é menor (ZENG *et al.*, 2021). Em hidrocarvões mais hidrofóbicos, a quantidade de grupos funcionais oxigenados também é menor. Portanto, observa-se que os resultados obtidos nas técnicas utilizadas até o momento corroboram com as medidas do ângulo de contato.

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

As características morfológicas dos hidrocarvões podem ser determinadas por MEV, cujas imagens, obtidas nas amplificações de 20, 100, 300, 500, 700 e 1000 vezes estão apresentadas na Figura 28. A análise pontual realizada por EDS está apresentada na Figura 29.

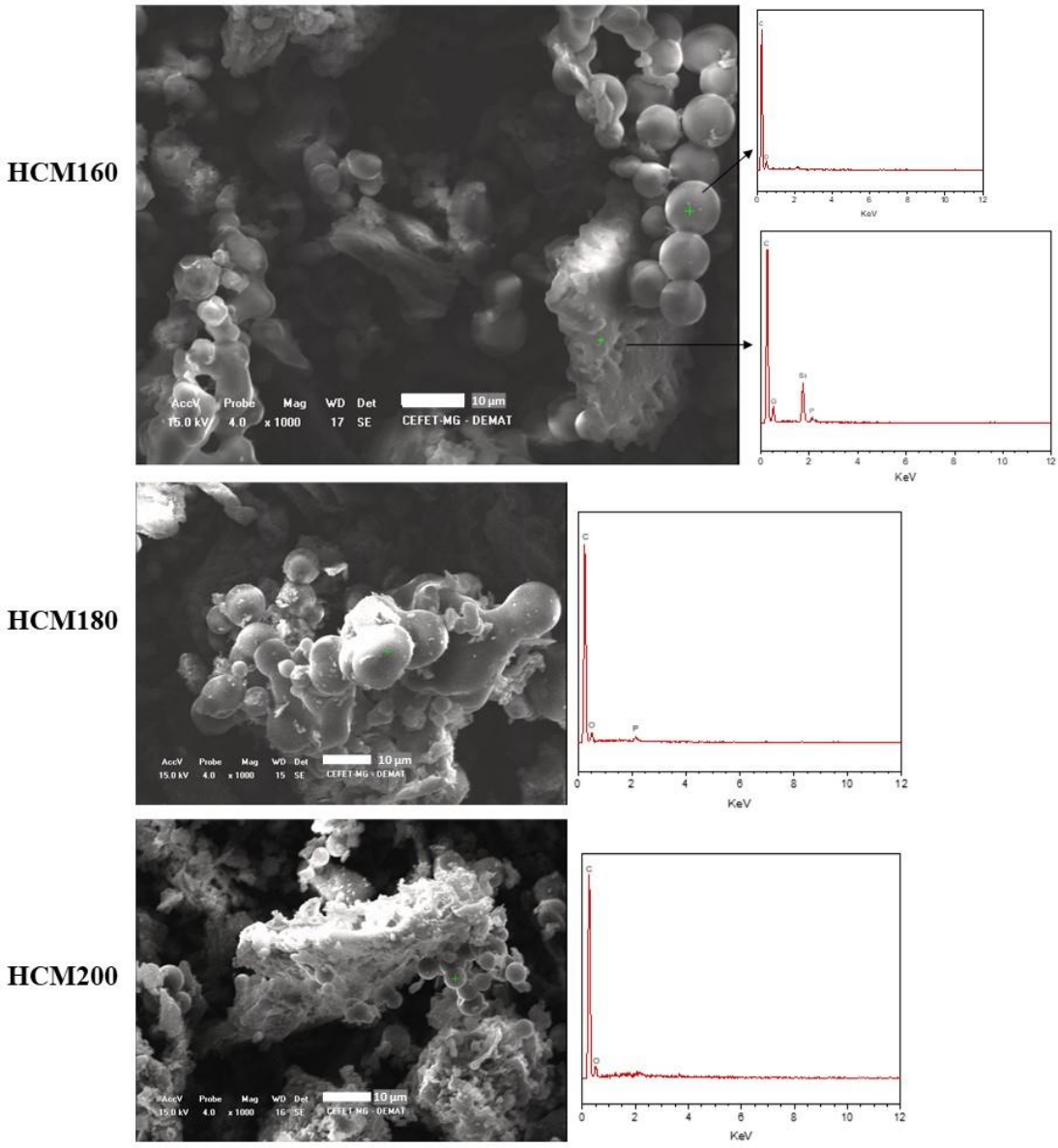
Figura 28 - Imagens obtidas por MEV dos hidrocarvões HCM160, HCM180 e HCM200



Fonte: Autora (2023)

Por meio das imagens obtidas por MEV é possível observar que a morfologia dos hidrocarvões continua apresentando uma superfície irregular já que ainda se nota a presença de componentes fibrosos do resíduo do malte. Porém, observam-se agregados constituídos de microesferas que são estruturas típicas dos hidrocarvões, conforme relatado na literatura (EL KORHANI *et al*., 2013; FANG *et al*., 2018; SEVILLA, M.; FUERTES, 2009). A formação das microesferas, estrutura dos hidrocarvões, já é perceptível desde o HCM160, porém observam-se mudanças morfológicas conforme se aumenta a temperatura de síntese. No HCM200 é possível observar uma maior formação de aglomerados de microesferas, indicando que, a 200 ºC a conversão do resíduo em hidrocarvão é melhor.

Figura 29 - Análise pontual obtida por EDS do HCM160, HCM180 e HCM200



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018® para plotagem dos gráficos

As análises pontuais por EDS foram realizadas sobre as microesferas de todos os hidrocarvões a fim de constatar a presença de carbono e oxigênio. Para o HCM160, o EDS foi realizado na matriz da microesfera para analisar se os elementos químicos encontrados no bagaço permanecem nos hidrocarvões. Conforme esperado, as análises por EDS revelaram que as microesferas são constituídas essencialmente de C e O, resultantes da polimerização do Furfural (ZHANG, ZHIKUN *et al.*, 2019).

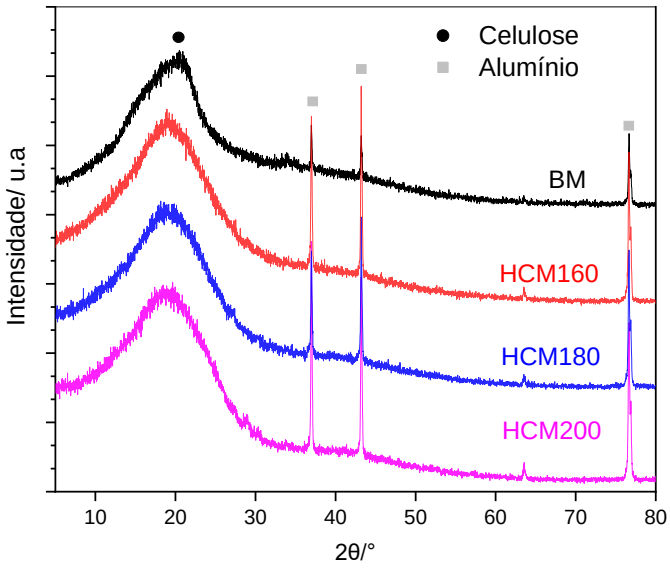
Para o HCM160, nota-se que as microesferas ainda estão muito associadas ao resíduo do malte, o que pode ser constatado pela análise por EDS, que indica a presença de Si e P, também encontrados no resíduo. No HCM180, a análise por EDS foi realizada em uma esfera ainda em formação e a presença de P na sua superfície indica que esse e outros minerais são lixiviados conforme o hidrocarvão vai se estruturando. No HCM200, as microesferas encontram-se encobertas, mas bem distribuídas na matriz sólida. A análise por EDS sobre as microesferas mostra elevado teor de C, reforçando a formação de hidrocarvões.

No geral os resultados para MEV/EDS evidenciam a formação dos hidrocarvões a partir do resíduo do malte, que variam sua morfologia conforme aumenta-se a temperatura de síntese. A melhor conversão se dá para hidrocarvões formados em maiores temperaturas conforme, abordado na literatura (MASOUMI *et al.*, 2021).

5.2.4 Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de Raios-X para os hidrocarvões, HCM160, HCM180 e HCM200 estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Padrões de difração dos hidrocarvões HCM160, HCM180 e HCM200



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Os picos contidos nos padrões de difração para os hidrocarvões foram identificados com auxílio do *software XPowder*®. Para os três hidrocarvões, HCM160, HCM180 e HCM200, foi possível observar picos com maior intensidade em 2θ = 19°, 37°, 43° e 76°. Foi atribuído ao pico alargado em 2θ = 19° a fração amorfa da celulose, conforme card 030192, e os demais picos foram atribuídos ao porta amostra de alumínio, onde foram realizadas as análises.

Através do resultado obtido, nota-se que a reação hidrotermal contribuiu para a formação de uma estrutura carbonácea mais organizada, que pode ser constatada pelo aumento da intensidade do pico 2θ = 19°, inferindo que as reações de polimerização foram efetivas, fornecendo um bom rendimento na conversão da biomassa em hidrocarvão (ANTERO *et al.*, 2019). Nesta análise não foi possível observar mudanças significativas entre as temperatura de síntese e a organização cristalina nos carbonos.

5.3 Síntese e Caracterização dos Hidrocarvões Modificados

Após a caracterização dos hidrocarvões produzidos em diferentes temperaturas, foi selecionado um hidrocarvão para modificá-lo e avaliar o seu desempenho no processo de adsorção de contaminante. O hidrocarvão escolhido foi o HCM200 por ter uma matriz carbonácea mais estruturada conforme mostraram as análises realizadas (Tabela 7).

Tabela 7 - Resumo dos resultados obtidos para o HCM200

PARÂMETRO	RESULTADO	COMENTÁRIO
TG	Hemicelulose: 1.4% Celulose: 16.6% Lignina:26.1%	Decréscimo nos teores de celulose e hemicelulose indicando formação da matriz carbonácea; teor mais elevado da lignina confere uma maior estabilidade estrutural ao hidrocarvão.
FTIR	Estiramentos de -C-H, -C=O e -C=C	Confirmam a presença de carbonos aromáticos que compõem a principal estrutura dos hidrocarvões e grupamentos oxigenados que favorecem a adsorção por troca catiônica.
MEV	Presença de microesferas	Apresentou maior distribuição e formação de microesferas
pH_{PCZ}	5,72	Caráter levemente ácido; em relação aos outros hidrocarvões possui menor quantidade de grupos funcionais oxigenados, indicado melhor conversão da biomassa em hidrocarvão
ÂNGULO DE CONTATO	73º ± 2,0º	Ângulo de contato próximo a 90º indica alta hidrofobicidade, correspondendo a hidrocarvão mais estruturado, devido a predominância de cadeias carbônicas aromáticas, altamente hidrofóbicas, que indicam uma carbonização mais completa do material.

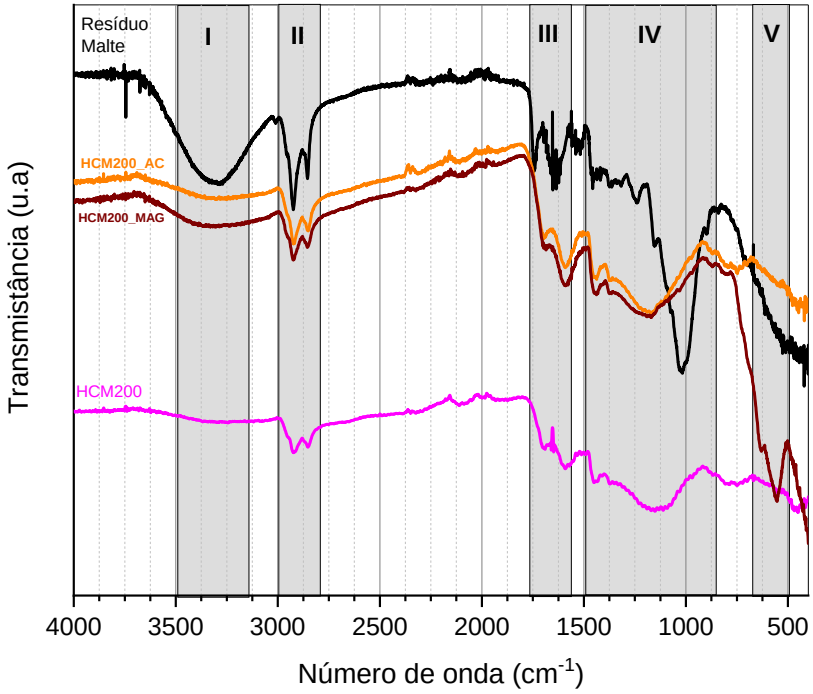
Fonte: Autora (2023)

Desta maneira, o HCM200 passou pela ativação ácida (HCM200_AC) e magnetização (HCM200_MAG). Posteriormente, os novos materiais foram caracterizados por FTIR, MEV/EDS e pH_{PCZ}, finalizando com o estudo da capacidade adsortiva na presença do fármaco enrofloxacina (ENR) e azul de metileno (AM). A utilização do AM teve como objetivo a análise preliminar do comportamento do hidrocarvão na presença de uma molécula de natureza catiônica.

5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A caracterização por FTIR foi realizada em modo ATR e os espectros obtidos para os hidrocarvões funcionalizados, HCM200_AC e HCM200_MAG, podem ser observados na Figura 31.

Figura 31 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos hidrocarvões HCM200_AC e HCM200_MAG e do resíduo de malte



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Na região I do espectro, apresentado na Figura 31, a banda em 3305 cm^{-1}, que aparece no resíduo do malte, está relacionada ao estiramento da ligação O-H presente em grupos hidroxila (LEICHTWEIS *et al.*, 2021). No HCM200, essa banda é inexistente, indicando que esse hidrocarvão é o mais desidratado. Para os hidrocarvões produzidos a partir dele,

HCM200_AC e HCM200_MAG, nota-se que a banda é levemente alterada, indicado uma pequena hidratação do material.

Na região II, que é constituída de duas bandas, uma em 2923 cm^{-1} e outra em 2861 cm^{-1}, que correspondem as vibrações de alongamento das ligações C–H de grupos -CH, $-CH_2$ e $-CH_3$ (AMEEN *et al*., 2022), observa-se que essas bandas para o bagaço do malte são mais intensas, devido ao fato de o bagaço ser rico em componentes celulósicos. À medida que o HCM200 é formado, verifica-se uma diminuição desses grupos funcionais. Para o hidrocarvão funcionalizado em meio ácido, HCM200_AC, nota-se que a vibração desses estiramentos de C-H torna-se mais intensa quando comparada ao HCM200, sugerindo que esses grupos são oriundos da quebra de ligações do ácido cítrico utilizado na funcionalização do HCM200_AC.

As bandas localizadas na região III, em 1700 cm^{-1}, correspondem às vibrações de estiramento de -C=O associada a grupos carbonila presentes na lignina ou carboxílicos da hemicelulose (KHAN *et al.*, 2019) e, em 1590 cm^{-1}, ao estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos. Nota-se que a banda correspondente ao estiramento de -C=O possui vibração mais intensa para o resíduo do malte e vai perdendo intensidade quando se forma o HCM200, permanecendo praticamente com a mesma intensidade vibracional para os hidrocarvões HCM200_AC e HCM200_MAG. Com relação ao estiramento da ligação -C=C, nota-se que a vibração desse estiramento é mais intensa nos hidrocarvões funcionalizados, indicando maior hidrofobicidade.

Na região IV, a banda situada em 1447 cm^{-1} está associada ao estiramento de ligação de $-CH_2$ proveniente da celulose e da lignina, a banda em 1165 cm^{-1} é atribuída a grupos -C=C de compostos aromáticos e a banda em torno de 1017 cm^{-1} está relacionada a estiramentos da ligação de -C-O-C e -C-O oriundos de éter alifático e álcoois (LEICHTWEIS *et al*., 2021). Com relação a banda associada a ligação de $-CH_2$ nota-se que ela se apresenta sem muita alteração nos hidrocarvões, HCM200, HCM200_AC e HCM200_MAG indicando a presença de lignina ainda na estrutura desses produtos. A banda associada a ligação -C=C está presente nos três hidrocarvões e ausente no bagaço, sugerindo a formação de mais compostos aromáticos, graças à condensação e polimerização do furfural, principal intermediário de reação na produção de hidrocarvão (SEVILLA, M.; FUERTES, 2009). Quanto à presença da banda referente às ligações de -C-O-C e -C-O, constata-se que ela se apresenta somente no espectro do resíduo do malte, indicando que os grupos metoxil ($-OCH_3$) dos compostos lignocelulósicos foram decompostos, transformando-se em carbonos insaturados para compor estruturas aromáticas dos hidrocarvões (ZHANG *et al*., 2019).

Como mostrado por outros autores Liu, Tao *et al.* (2021) e Zeng *et al.* (2021), a banda situada na região V em 558 cm^{-1} está relacionada com a vibração de estiramento de ligações de Fe-O, provenientes das partículas de Fe_3O_4 que se depositaram na superfície do hidrocarvão HCM200_MAG, já que ele foi funcionalizado para adquirir propriedades magnéticas. Os resultados obtidos nesta caracterização foram resumidos no Quadro 4.

Quadro 4 - Resumo dos resultados obtidos por FTIR para os hidrocarvões modificados

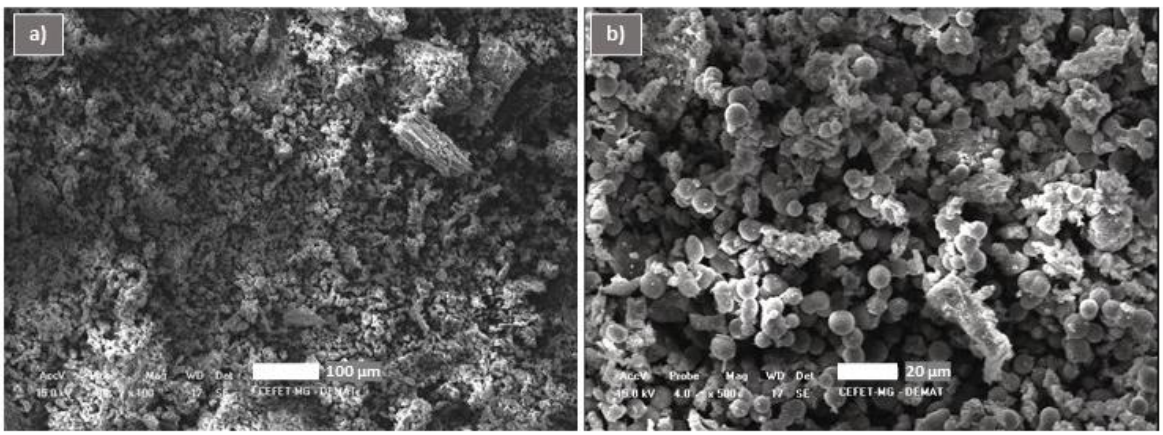
Região	Número de Onda (cm^{-1})	Descrição
I	3305	δ-OH
II	2923 e 2861	δ-CH
III	1700	δ-C=O
III	1590	δ-C=C
IV	1447	δ-CH_2
IV	1165	δ-C=C
IV	558	δ-Fe-O

Fonte: Autora (2023)

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

As características morfológicas do HCM200_MAG determinadas por MEV, nas amplificações de 100 e 500 vezes estão apresentadas na Figura 32. A análise realizada por EDS está apresentada na Figura 33. Para o HCM200_AC não foi realizado MEV/EDS porque o material não havia sido sintetizado durante a execução da análise, conforme relatado no item 5.3.

Figura 32 - Imagens obtidas por MEV do hidrocarvão HCM200_MAG



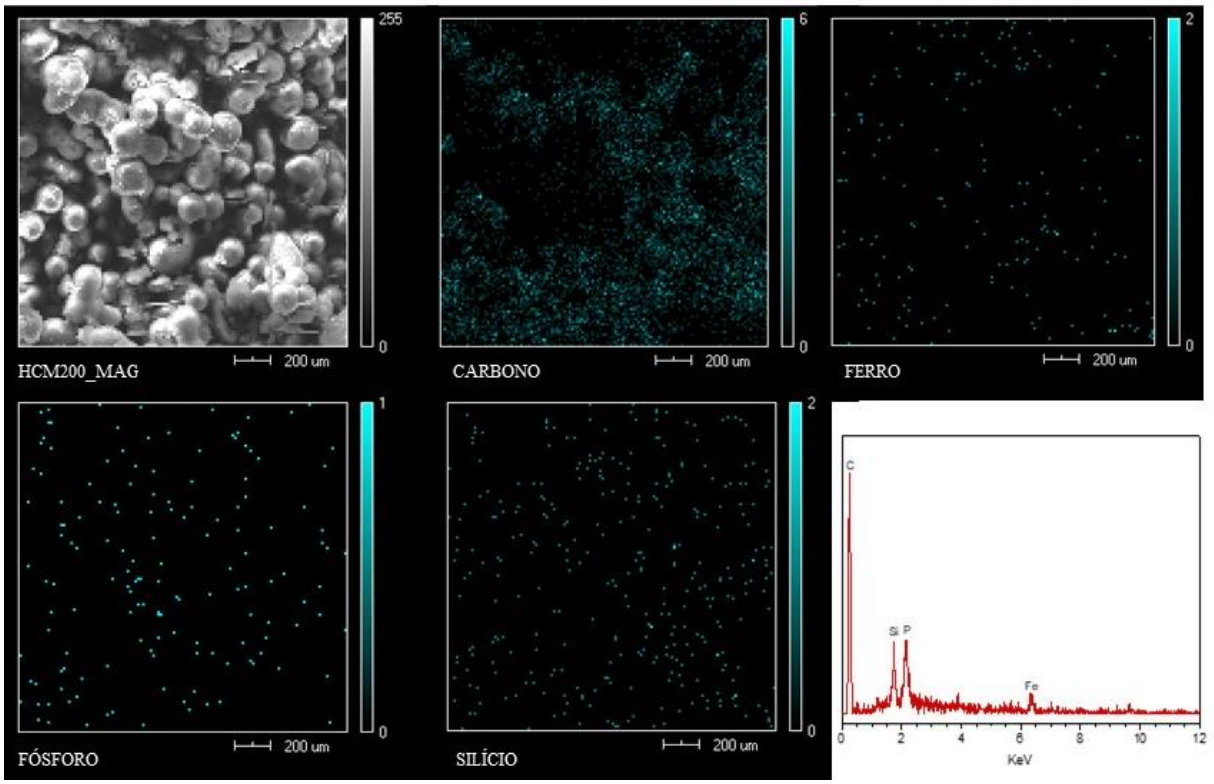
Fonte: Autora (2023)

Nas imagens obtidas por MEV para o HCM200_MAG (Figura 32) é perceptível que a matriz carbonácea, tendo como precursor o hidrocarvão HCM200, é constituída de numerosos aglomerados de microesferas, indicando que o resíduo do malte foi, em grande parte, convertido em hidrocarvão, ressaltando que as microesferas são originárias do hidrocarvão precursor e não proveniente da magnetização.

Análise por EDS, através de mapeamento químico, conforme mostrado na Figura 33, revela que o HCM200_MAG possui partículas de ferro, que provavelmente estão na forma de óxido, situadas na superfície das microesferas do hidrocarvão (LIU *et al.*, 2021). Essa partículas encontram-se bem dispersas mostrando uma distribuição homogênea na matriz. O carbono continua apresentando-se em maior quantidade, conforme esperado e a presença de P e Si são oriundos do resíduo do malte, que durante a síntese hidrotermal foram parcialmente lixiviados.

Devido à grande quantidade de microesferas aliadas a presenta de óxido de ferro na sua fase magnética, acredita-se que o HCM200_MAG é um material com boa aplicação na adsorção de fármacos, principalmente no que diz respeito a facilidade de separação desse material devido suas propriedades magnéticas como já relato na literatura (RATTANACHUESKUL *et al.*, 2017).

Figura 33 - Mapeamento químico obtido pela análise EDS do hidrocarvão HCM200_MAG



Fonte: Autora (2023)

A fim de avaliar a propriedade magnética do hidrocarvão HCM200_MAG um teste utilizando um ímã externo foi realizado e em segundos o material foi atraído pelo ímã (Figura 34), comprovando assim a propriedade magnética do material.

Figura 34 - Sequência fotográfica do HCM200_MAG sendo atraído por um imã



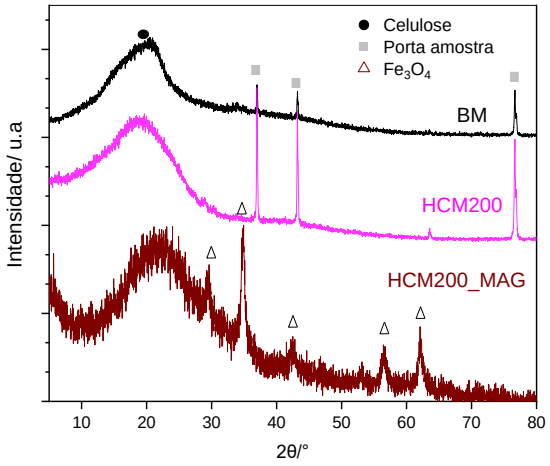
Fonte: Autora (2023)

Em suma, observa-se que as modificações, ácida e magnética, propostas para o hidrocarvão HCM200, de fato ocorreram e podem ser constatadas pelas análises por FTIR quando apresentou bandas: da ligação C-H mais intensas, para o HCM200_AC, devido à quebra de ligações do ácido cítrico usado na ativação ácida e banda da ligação Fe-O, para o HCM200_MAG, devido à presença de óxidos de ferro. As análises por MEV/EDS para o HCM200_MAG mostraram que houve uma distribuição de ferro bem homogênea ao redor das microesferas.

5.3.3 Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de Raios-X para os hidrocarvões modificados e HCM200_MAG estão apresentados na Figura 35.

Figura 35 – Padrões de difração dos hidrocarvões HCM200_AC e HCM200_MAG



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

Os picos para o hidrocarvão magnético foram identificados com auxílio do *software XPowder* ®, onde foi possível observar picos de difração em 2θ = 29°, 34°, 42°, 56° e 62°, atribuídos aos planos cristalinos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1) e (4 0 0) de Fe_3O_4 magnético, conforme *card* 030862 (PENG *et al.*, 2019).

Através do resultado obtido é possível afirmar, pela presença de fases cristalinas de Fe_3O_4, que o hidrocarvão sofreu modificação em sua superfície, comprovando sua propriedade magnética. Nota-se também que a matriz carbonácea do hidrocarvão magnético continua por volta de 2θ = 20°.(LEICHTWEIS *et al.*, 2021). O padrão de difração de DRX para a amostra HCM200_AC está em andamento.

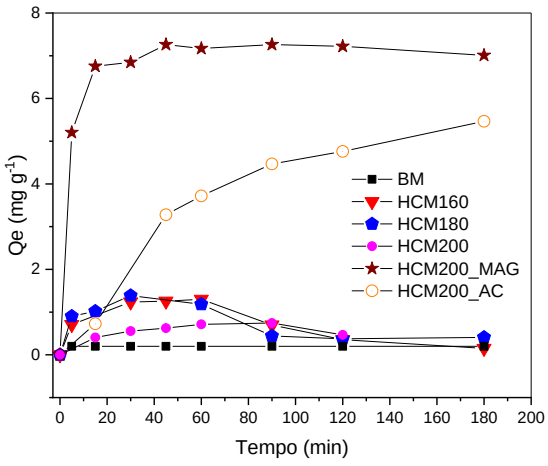
5.4 Aplicação dos Hidrocarvões

O desempenho dos hidrocarvões modificados foi avaliado por meio de testes de remoção através de adsorção de duas moléculas, um fármaco, a enrofloxacina (ENR) e um corante, o azul de metileno (AM). A aplicação dos materiais na adsorção de AM foi realizada para verificar o comportamento dos hidrocarvões na presença de uma molécula catiônica, visto que o fármaco utilizado possui propriedade anfiprótica. Desta maneira, estudar o comportamento dos materiais frente a moléculas de naturezas diversas contribuiu para o melhor entendimento de como ocorre a adsorção e quais mecanismos estão envolvidos nesse processo.

5.4.1 Capacidade adsortiva da enrofloxacina pelos hidrocarvões

Na Figura 36 estão apresentados os resultados dos testes de adsorção, considerando a quantidade de ENR (10 mg L^{-1}) adsorvida por grama de hidrocarvão.

Figura 36 - Avaliação da quantidade, em massa, de enrofloxacina adsorvida pelos hidrocarvões obtidos



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

A Figura 36 mostra a relação da quantidade de enrofloxacina adsorvida, em massa, por grama de hidrocarvão. Observa-se, também, que no equilíbrio o HCM160 adsorveu 0,35 mg g^{-1}, o HCM180, 0,44 mg g^{-1}, o HCM200_AC, 5,4 mg g^{-1} e o HCM200_MAG, 7,2 mg g^{-1}. Para o bagaço do malte, nota-se que a adsorção do fármaco não foi favorável.

Os resultados apresentados revelaram que, para o bagaço do malte (BM), não houve boa interação do adsorvente com a molécula do fármaco. Nos hidrocarvões não modificados, as maiores remoções ocorrem nos primeiros 60 min de contato, sendo atingido o equilíbrio em 120 min para o HCM160 e aos 90 min para o HCM180 e HCM200. Para HCM160 e HCM180, o maior percentual de remoção foi de 13% e para o HCM200, 10%, indicando que mudanças na temperatura de síntese não impactaram na quantidade de fármaco adsorvido.

A baixa interação do bagaço de malte e dos hidrocarvões com o fármaco pode ser justificada pelo fato de a solução de ENR apresentar pH igual a 7,14 e, nessa condição, a enrofloxacina existir na sua forma aniônica. Como os valores de pH no ponto de carga zero para BM, HCM160, HCM180 e HCM200 são, respectivamente, 4,87; 5,12; 5,63 e 5,72, em solução com pH igual a 7,14, a superfície dos hidrocarvões estará negativamente carregada, dificultando a adsorção de uma espécie aniônica (WANG, WEN *et al*., 2019).

Para os hidrocarvões, nota-se que a modificação, tanto ácida como magnética, influenciou positivamente na capacidade adsortiva dos materiais, sendo o HCM200_MAG o sistema que apresentou uma capacidade de adsorção para a ENR 20 vezes maior quando comparado ao hidrocarvão de menor desempenho adsortivo, HCM160.

Para o HCM200_AC, nota-se remoção de até 54% de ENR em 180 min, com uma tendência a atingir o equilíbrio. Quando comparado aos hidrocarvões não modificados, nota-se que este hidrocarvão adsorve uma maior quantidade de fármaco. Esse resultado não era esperado, já que a ENR está na sua forma aniônica e o HCM200_AC possui caráter ácido, indicando a presença de grupos oxigenados na sua superfície. Um outro trabalho também revelou esse mesmo comportamento para um biocarvão acidificado (WANG, WEN *et al*., 2019). O biocarvão apresentou maior taxa de adsorção de enrofloxacina quando comparados a biocarvões não modificados.

Para o HCM200_MAG, o equilíbrio se estabeleceu em 45 min, apresentando o maior percentual de remoção, 72%, configurando-se como o melhor hidrocarvão na adsorção de ENR. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato das interações entre o hidrocarvão e a enrofloxacina ocorrerem por meio de ligações de hidrogênio ou atração iônica entre os grupos funcionais carboxílicos ou piperazina, que são os dois sítios de ligação de prótons desse fármaco (PENG *et al.*, 2019). Ainda pelo fato do HCM200_MAG apresentar propriedades magnéticas,

houve uma facilidade na sua separação da solução, levando à sua remoção do sistema por meio de imã.

Com relação aos dados obtidos na literatura quanto a adsorção de ENR utilizando carvões (Quadro 5), nota-se que a ativação ácida e a magnetização em carvão podem proporcionar um aumento nas quantidades de fármaco adsorvido. No estudo feito por Wang, Wen *et al* (2019), a funcionalização ácida aumentou a quantidade de ENR adsorvida, comparada ao seu precursor, na mesma proporção que foi obtido neste trabalho. Já no estudo feito por Li *et al* (2018), a magnetização do seu biocarvão forneceu a mesma quantidade de fármaco adsorvido pelo hidrocarvão neste trabalho.

Quadro 5 – Dados da literatura relacionando a quantidade de ENR adsorvida por diferentes biocarvões

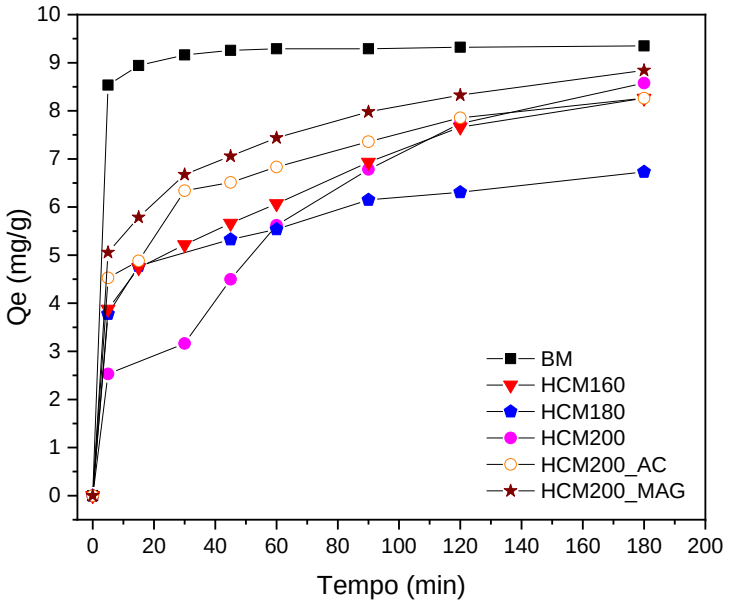
Adsorvente	**Condições de Síntese**	**Fármaco**	**Condições do Teste de Adsorção**	**Qe (mg g^{-1})**	**Referência**
Biocarvão de espiga de milho funcionalizado com H_3PO_4	Biocarvão produzido a 500 ºC por 3 h	ENR	50 mg de adsorvente em 20 mL de solução de ENR a 200 mg L^{-1}	30,6	(WANG, WEN *et al.*, 2019)
	Funcionalização com H_3PO_4 ocorreu a 105 ºC por 24 h	ENR		34,8	(WANG, WEN *et al.*, 2019)
Biocarvão de caules e folhas de batata com $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ + NaCl	Biocarvão produzido a 500 ºC por 5 h e 35 min	ENR	50 mg de adsorvente em 25 mL de solução de ENR a 10 mg L^{-1}	4,4	(LI, RUINING *et al.*, 2018)
	Biocarvão + $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ + NaCl a 80 ºC	ENR		7,2	(LI, RUINING *et al.*, 2018)
Carvão vegetal ativado	Fornecido por Chemivall	ENR	10 mg de adsorvente em 100mL de solução de ENR a 50 mg L^{-1}	74,6	(BERGES *et al.*, 2021)

Fonte: Autora (2023)

5.4.2 Capacidade adsortiva do azul de metileno pelos hidrocarvões

Na Figura 37 estão apresentados os resultados dos testes de adsorção realizados com solução de azul de metileno (AM) a 10 mg L^{-1}, considerando a quantidade de AM adsorvida por grama de hidrocarvão.

Figura 37 - Avaliação da quantidade em massa de AM adsorvida pelos hidrocarvões obtidos



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o programa OriginPro2018®

A Figura 37 mostra a relação da quantidade em massa que cada 1g de hidrocarvão adsorveu de azul de metileno e observa-se que, no equilíbrio, o bagaço do malte (BM) adsorveu 9,35 mg g^{-1}, o HCM160, 8,26 mg g^{-1}, o HCM180, 6,73 mg g^{-1}, o HCM200, 8,57 mg g^{-1}, o HCM200_AC, 8,26 mg g^{-1} e o HCM200_MAG, 8,84 mg g^{-1}. De acordo com os resultados obtidos, nota-se que o bagaço do malte atinge o equilíbrio em 30 min, com um percentual de remoção de 93%. Nos hidrocarvões HCM160, HCM180 e HCM200, o equilíbrio ainda não chegou a ser atingido, verificando-se, após 180 min de adsorção, que o HCM160 adsorveu 83% de AM, o HCM180, 67% e o HCM200, 86%. Nos hidrocarvões modificados HCM200_AC e HCM200_MAG, o equilíbrio também não chega a ser atingindo nos 180 min de teste e os materiais apresentam percentual de remoção de 83% para o hidrocarvão ácido e 88% para o magnético.

De modo geral, o bagaço apresenta-se com um bom bioadsorvente de corantes. Considerando o neolan preto WA com concentração 100 mg L^{-1}, o biocarvão apresentou capacidade adsortiva de 16,9 mg g^{-1} (FRANCISKIEVICZ; NICOLIN; SOUZA, 2020). Já para o corante laranja solimax TGL a 50 mg L^{-1}, observou-se uma capacidade adsortiva de 23,4 mg g^{-1} (FONTANA, KLAIANI B. *et al.*, 2016). Para o azul de metileno, verificou-se uma remoção de 26,75 mg por grama de biocarvão (VELOSO ALMEIDA *et al.*, 2022). Portanto, comparado aos hidrocarvões não funcionalizados, já se esperava que o bagaço apresentasse melhores

resultados, devido a solução de AM apresentar pH maior que que o pH_{PCZ} do bagaço, condição que facilita a adsorção de compostos catiônicos (TIZZIANI, 2021).

Nos hidrocarvões não modificados, aparentemente não houve uma relação entre a quantidade de AM adsorvido com a temperatura de síntese dos hidrocarvões, embora estudos mostrem que um aumento na temperatura de síntese diminui a taxa de adsorção do corante AM (FANG *et al.*, 2015).

Quanto aos hidrocarvões modificados, HCM200_AC e HCM200_MAG, nota-se que as modificações aumentaram a quantidade de corante adsorvido, chegando próximo da adsorvida pelo bagaço, material que apresentou melhor desempenho. Porém, é importante destacar que mesmo que o bagaço seja um bom bioadsorvente, sua remoção do sistema pode ser um problema. Isso faz com que o hidrocarvão magnético seja o material mais indicado na adsorção de AM, já que ele pode ser facilmente removido da solução com auxílio de um imã.

Comparando o hidrocarvão magnetizado e os demais hidrocarvões, observa-se que o HCM200_MAG apresentou melhor capacidade adsortiva tanto em relação ao HCM200_AC quanto aos materiais não modificados, fato também observado no trabalho realizado com hidrocarvões magnetizados obtidos a partir de lama da estação de água subterrânea. Neste estudo, o melhor resultado de adsorção, para uma solução de AM a 10 mg L^{-1}, foi 186,0 mg g^{-1} (ZENG *et al*., 2021).

De modo geral, o processo de adsorção para o AM não está relacionado ao valor da área superficial, mas às interações que ocorrem entre a superfície do adsorvente, carregada negativamente em função dos grupos oxigenados, e o contaminante catiônico (AM). Estes resultados sugerem que os mecanismos envolvidos nessa adsorção superficial ocorrem por meio de interação simultâneas, envolvendo interações eletrostática, ligações de hidrogênio e interação π-π (FERNÁNDEZ-SANROMÁN *et al.*, 2021)

6 CONCLUSÕES

O resíduo do malte apresentou-se como uma biomassa favorável para a produção de hidrocarvões. Por meio das técnicas de caracterização utilizadas, foi possível observar as mudanças estruturais do resíduo até formação do hidrocarvão, por meio da carbonização hidrotermal.

Na termogravimetria, notou-se a transformação dos hidrocarvões por meio da perda de massa de celulose e hemicelulose, que são os principais precursores do intermediário de reação mais importante na formação dos hidrocarvões, o furfural. Houve pouca perda de massa de lignina nos hidrocarvões, indicando que possuem estruturas carbonáceas mais estáveis.

Na análise por FTIR, observou-se que a hidrofobicidade dos hidrocarvões aumenta em temperaturas de síntese mais elevadas, já que há um favorecimento de formação de estruturas aromáticas, que podem ser constatadas pelo aparecimento de bandas da ligação -C=C. Nota-se, também, que a superfície dos hidrocarvões são oxigenadas devido à presença de bandas da ligação -C=O e -C-O. Verificou-se a hidrofobicidade do material também através da medição do ângulo de contato, que é um importante indicador da eficiência da reação na formação de hidrocarvão a partir de biomassa.

Ainda que os resultados dos parâmetros de superfície para os hidrocarvões apresentem uma área superficial baixa, a sua aplicação na adsorção de fármacos e corantes não é comprometida, já que a adsorção pode ocorrer por meio de interações entre os grupos funcionais presentes na superfície do hidrocarvão, estabelecendo a adsorção por meio de interações intermoleculares, ligações de hidrogênio e interações π-π. A formação e distribuição de microesferas, que são estruturas características dos hidrocarvões, foi comprovada através das imagens de MEV.

As modificações superficiais, tanto a ativação ácida quanto a magnetização do hidrocarvão, mostraram-se satisfatórias e este fato pôde ser comprovado através dos testes de adsorção, nos quais os materiais modificados apresentaram maior capacidade adsortiva de enrofloxacina e azul de metileno. Porém, o hidrocarvão com propriedades magnéticas ganhou ainda mais destaque, pois, além de se mostrar eficiente na remoção tanto do fármaco como do corante, pôde ser facilmente removido do sistema aquoso, evitando contaminação do próprio meio.

Como perspectivas futuras, sugere-se a realização das isotermas de adsorção dos hidrocarvões, a fim de se obter a quantidade máxima adsorvida de cada contaminante, bem como testes de reuso dos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, Z.; ALI, S.; RIZWAN, M.; ZAHEER, I. E.; MALIK, A.; RIAZ, M. A.; SHAHID, M. R.; REHMAN, M. Z. ur; AL-WABEL, M. I. A critical review of mechanisms involved in the adsorption of organic and inorganic contaminants through biochar. **Arabian Journal of Geosciences**, vol. 11, nº 16, 2018. https://doi.org/10.1007/s12517-018-3790-1.

ABDULYEKEEN, K. A.; UMAR, A. A.; PATAH, M. F. A.; DAUD, W. M. A. W. Torrefaction of biomass: Production of enhanced solid biofuel from municipal solid waste and other types of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 150, 2021. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111436.

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil . 2020. Disponível em: https://abrelpe.org.br/panorama/. Acessado em: 18 ago. 2022.

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil . 2021. Disponível em: https://abrelpe.org.br/panorama/. Acessado em: 18 ago. 2022.

ALQATTAN, N.; ACHEAMPONG, M.; JAWARD, F. M.; ERTEM, F. C.; VIJAYAKUMAR, N.; BELLO, T. Reviewing the potential of Waste-to-Energy (WTE) technologies for Sustainable Development Goal (SDG) numbers seven and eleven. **Renewable Energy Focus**, vol. 27, 2018. https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.09.005.

AMEEN, M.; ZAMRI, N. M.; MAY, S. T.; AZIZAN, M. T.; AQSHA, A.; SABZOI, N.; SHER, F. Effect of acid catalysts on hydrothermal carbonization of Malaysian oil palm residues (leaves, fronds, and shells) for hydrochar production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, vol. 12, nº 1, 2022. https://doi.org/10.1007/s13399-020-01201-2.

ANDRADE, J. G. da S.; PORTO, C. E.; MOREIRA, W. M.; BATISTELA, V. R.; SCALIANTE, M. H. N. O. PRODUÇÃO DE HIDROCARVÕES DE Eucalyptus grandis PARA BIOSSORÇÃO DE AZUL DE METILENO. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, vol. 11, 2022. https://doi.org/10.19177/rgsa.v11e02022256-271.

ANTAR, M.; LYU, D.; NAZARI, M.; SHAH, A.; ZHOU, X.; SMITH, D. L. Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 139, 2021. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110691.

ANTERO, R. V. P.; DOMINGOS, M. E. G. R.; SUZUKI, L. L.; OLIVEIRA, S. B. de; OJALA, S. A.; MENDONÇA, A. R. V.; BRUM, S. S. Obtenção de hydrochar a partir de carbonização hidrotérmica de cascas do fruto de Magonia pubescens A. St. Hil. Sapindaceae: Caracterização e avaliação em processo de adsorção. **Matéria (Rio de Janeiro)**, vol. 24, nº 2, 2019. https://doi.org/10.1590/s1517-707620190002.0693.

ANUKAM, A.; BERGHEL, J. Biomass Pretreatment and Characterization: A Review. **Biotechnological Applications of Biomass**. [*S. l.*: *s. n.*], 2021. https://doi.org/10.5772/intechopen.93607.

BERGES, J.; MOLES, S.; ORMAD, M. P.; MOSTEO, R.; GÓMEZ, J. Antibiotics removal from aquatic environments: adsorption of enrofloxacin, trimethoprim, sulfadiazine, and amoxicillin on vegetal powdered activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 28, nº 7, 2021. https://doi.org/10.1007/s11356-020-10972-0.

BORTOLI, B. F.; BACHMANN, S. A. L.; BELTRAME, T. F. Preliminary study on the characterization of in natura malt residue from a brewery for potential use as an adsorbent in removing Reactive red 120 from aqueous solution. **Ciência e Natura**, vol. 44, p. e5, 18 abr. 2022. https://doi.org/10.5902/2179460X68813.

BRUM, S.; ANTERO, R. V. P.; DOMINGOS, M. E. G. R.; SUZUKI, L.; LUDUVICE, S. SÍNTESE DE MATERIAIS CARBONÁCEOS VIA CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL. Fortaleza, set. 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/333810554.

CAVALI, M.; LIBARDI JUNIOR, N.; MOHEDANO, R. de A.; BELLI FILHO, P.; DA COSTA, R. H. R.; DE CASTILHOS JUNIOR, A. B. Biochar and hydrochar in the context of anaerobic digestion for a circular approach: An overview. **Science of the Total Environment**, vol. 822, 2022. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153614.

CERVBRASIL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CERVEJA. Anuário 2021. 2022. Disponível em: http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/http-www-cervbrasil-org-br-novo_site-wp-content-uploads-2022-09-anuario-da-cerveja-2021-pdf/. Acessado em: 8 set. 2022.

CONTESCU, C.; ADHIKARI, S.; GALLEGO, N.; EVANS, N.; BISS, B. Activated Carbons Derived from High-Temperature Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **C**, vol. 4, nº 3, 2018. https://doi.org/10.3390/c4030051.

DEBIAGI, P.; GENTILE, G.; CUOCI, A.; FRASSOLDATI, A.; RANZI, E.; FARAVELLI, T. A predictive model of biochar formation and characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 134, 2018. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.06.022.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, vol. 129, 2018. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035.

DIAS, M. **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA ENROFLOXACINA EM SOLUÇÃO AQUOSA POR MEIO DE PROCESSOS FOTO-OXIDATIVOS**. 2013. Dissertação – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

EL KORHANI, O.; ZAOUK, D.; CERNEAUX, S.; KHOURY, R.; KHOURY, A.; CORNU, D. Synthesis and performances of bio-sourced nanostructured carbon membranes elaborated by hydrothermal conversion of beer industry wastes. **Nanoscale Research Letters**, vol. 8, nº 1, 2013. https://doi.org/10.1186/1556-276x-8-121.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional 2022 - Relatório Síntese Ano Base 2021. 2022. Disponível em: https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2022. Acessado em: 31 jul. 2022.

FANG, J.; GAO, B.; CHEN, J.; ZIMMERMAN, A. R. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. **Chemical Engineering Journal**, vol. 267, 2015. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.026.

FANG, J.; ZHAN, L.; OK, Y. S.; GAO, B. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 57, 2018. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026.

FARTO, C.; JÚNIOR, G.; SENA, R.; ROSENHAIM, R. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, vol. 18, nº 1, 2021. https://doi.org/10.21168/rega.v18e6.

FERNANDEZ, M. E.; LEDESMA, B.; ROMÁN, S.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential

adsorbents for emerging organic contaminants. **Bioresource Technology**, vol. 183, 2015. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.035.

FERNÁNDEZ-SANROMÁN, Á.; LAMA, G.; PAZOS, M.; ROSALES, E.; SANROMÁN, M. Á. Bridging the gap to hydrochar production and its application into frameworks of bioenergy, environmental and biocatalysis areas. **Bioresource Technology**, vol. 320, 2021. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124399.

FERREIRA OLIVEIRA, A. E.; PEREIRA, A. C.; BETTIO, G. B.; TEIXEIRA TARLEY, C. R. Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural da Redução Térmica e com Hidrazina do Óxido de Grafeno por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho. **Revista Virtual de Quimica**, vol. 11, nº 3, 2019. .

FISCHER, A.; TER LAAK, T.; BRONDERS, J.; DESMET, N.; CHRISTOFFELS, E.; VAN WEZEL, A.; VAN DER HOEK, J. P. Decision support for water quality management of contaminants of emerging concern. **Journal of Environmental Management**, vol. 193, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.002.

FONSECA, J. Polo de produção das artesanais em BH vai dobrar de tamanho até meados de 2023. 3 set. 2022. **Jornal Hoje em Dia**. Disponível em: https://www.hojeemdia.com.br/economiaefinancas/polo-de-produc-o-das-artesanais-em-bh-vai-dobrar-de-tamanho-ate-meados-de-2023-1.918884. Acessado em: 3 out. 2022.

FONTANA, I. B.; CECHINEL, M. A. P. **Utilização de resíduo da indústria cervejeira na biossorção de íons metálicos presentes em águas subterrâneas e superficiais**. 2016. TCC – UNESC, 2016. Disponível em: http://repositorio.unesc.net/handle/1/5021. Acessado em: 19 abr. 2023.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol. 124, p. 329–336, 1 fev. 2016. https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2015.11.012. Acessado em: 17 maio 2023.

FRANCISKIEVICZ, A. C.; NICOLIN, D. J.; SOUZA, F. B. de. Reaproveitamento do bagaço de malte na biossorção do corante têxtil neolan preto WA. **Revista Tecnologia e Sociedade**, vol. 16, nº 41, 2020. https://doi.org/10.3895/rts.v16n41.11751.

FURTADO, D. F. **BIOSSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL AZUL MARINHO DIRETO 251 UTILIZANDO BAGAÇO DE MALTE: CINÉTICA, EQUILÍBRIO E DESSORÇÃO**. 2018. DISSERTAÇÃO – UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ , TOLEDO, 2018.

GHODAKE, G. S.; SHINDE, S. K.; KADAM, A. A.; SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; KUMAR, M.; PALEM, R. R.; AL-SHWAIMAN, H. A.; ELGORBAN, A. M.; SYED, A.; KIM, D. Y. Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: State-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy. **Journal of Cleaner Production**, vol. 297, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126645.

GIACOMNI, F.; MENEGAZZO, M. A. B.; DA SILVA, M. G.; DA SILVA, A. B.; DE BARROS, M. A. S. D. Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Revista Materia**, vol. 22, nº 2, 2017. https://doi.org/10.1590/S1517-707620170002.0159.

HE, C.; GIANNIS, A.; WANG, J. Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. **Applied Energy**, vol. 111, 2013. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.084.

ISLAM, M. T.; SULTANA, A. I.; CHAMBERS, C.; SAHA, S.; SAHA, N.; KIRTANIA, K.; REZA, M. T. Recent Progress on Emerging Applications of Hydrochar. **Energies**, vol. 15, nº 24, 2022. https://doi.org/10.3390/en15249340.

JUELA, D. M. Promising adsorptive materials derived from agricultural and industrial wastes for antibiotic removal: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, vol. 284, 2022. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120286.

JÚNIOR, S. V.; SOARES, I. P. Análise química da biomassa-uma revisão das técnicas e aplicações. **Quimica Nova**, vol. 37, nº 4, 2014. https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140111.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 45, 2015. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050.

KHAN, M. A.; ALQADAMI, A. A.; OTERO, M.; SIDDIQUI, M. R.; ALOTHMAN, Z. A.; ALSOHAIMI, I.; RAFATULLAH, M.; HAMEDELNIEL, A. E. Heteroatom-doped magnetic

hydrochar to remove post-transition and transition metals from water: Synthesis, characterization, and adsorption studies. **Chemosphere**, vol. 218, 2019. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.210.

LEICHTWEIS, J.; SILVESTRI, S.; STEFANELLO, N.; CARISSIMI, E. Degradation of ramipril by residues from the brewing industry: A new carbon-based photocatalyst compound. **Chemosphere**, vol. 281, 2021. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130987.

LEWANDOWSKI, W. M.; RYMS, M.; KOSAKOWSKI, W. Thermal biomass conversion: A review. **Processes**, vol. 8, nº 5, 2020. https://doi.org/10.3390/PR8050516.

LI, M.; LIU, H.; CHEN, T.; DONG, C.; SUN, Y. Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium(VI) adsorption. **Science of the Total Environment**, vol. 651, 2019. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.259.

LI, R.; WANG, Z.; ZHAO, X.; LI, X.; XIE, X. Magnetic biochar-based manganese oxide composite for enhanced fluoroquinolone antibiotic removal from water. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 25, nº 31, 2018. https://doi.org/10.1007/s11356-018-3064-1.

LIU, T.; CHEN, Z.; LI, Z.; FU, H.; CHEN, G.; FENG, T.; CHEN, Z. Preparation of magnetic hydrochar derived from iron-rich Phytolacca acinosa Roxb. for Cd removal. **Science of the Total Environment**, vol. 769, 2021. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145159.

LUO, Z.; YAO, B.; YANG, X.; WANG, L.; XU, Z.; YAN, X.; TIAN, L.; ZHOU, H.; ZHOU, Y. Novel insights into the adsorption of organic contaminants by biochar: A review. **Chemosphere**, vol. 287, 2022. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132113.

MA, Y.; LI, M.; LI, P.; YANG, L.; WU, L.; GAO, F.; QI, X.; ZHANG, Z. Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal. **Bioresource Technology**, vol. 319, 2021. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124199.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. e A. Anuário da Cerveja 2021. 2022. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/arquivos/anuario-da-cerveja-2021.pdf. Acessado em: 3 out. 2022.

MARAFON, A. C.; SANTIAGO, A. D.; AMARAL, A. F. C.; BIERHALS, A. N.; PAIVA, H. L.; GUIMARÃES, V. dos S. Uso da Biomassa para a Geração de Energia. 2016. **EMBRAPA**. Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1063559/uso-da-biomassa-para-a-geracao-de-energia. Acessado em: 19 ago. 2022.

MARSARIOLI, M. **IDENTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE GERAÇÃO DE RESÍDUOS EM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CERVEJA EM MICROCERVEJARIA E PROPOSIÇÃO DE REUTILIZAÇÃO**. Lajeado, RS: [*s. n.*], 2019.

MASOUMI, S.; BORUGADDA, V. B.; NANDA, S.; DALAI, A. K. Hydrochar: A review on its production technologies and applications. **Catalysts**, vol. 11, nº 8, 2021. https://doi.org/10.3390/catal11080939.

MATHIAS, T. R. S.; MELLO, P. P. M. de; SERVULO, E. F. C. CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS CERVEJEIROS. 2015. [*S. l.*: *s. n.*], 2015. https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0668-24515-175166.

MAZETTO, I. A.; PARLADORE, D. F. S.; ZAPELÃO, K.; LIMA, R. C. A.; ANSCHAU, A. CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS DE UVA-DO-JAPÃO E BAGAÇO DE MALTE COMO ADSORVENTES ATRAVÉS DA ANÁLISE DO PONTO DE CARGA ZERO. 2017. [*S. l.*: *s. n.*], 2017. https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2017-293.

MITCHELL, M. A. Enrofloxacin. **Journal of Exotic Pet Medicine**, vol. 15, nº 1, 2006. https://doi.org/10.1053/j.jepm.2005.11.011.

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y. S.; PITTMAN, C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. **Bioresource Technology**, vol. 160, 2014. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quimica Nova**, vol. 40, nº 9, 2017. https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para Análise Lignocelulósica. 2010. **EMBRAPA**. Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-

de-publicacoes/-/publicacao/900898/procedimento-para-analise-lignocelulosica. Acessado em: 19 ago. 2022.

ONU. World Population Prospects 2019. 2019. **https://population.un .org/wpp/Publications/**. Disponível em: https://population.un .org/wpp/Publications/. Acessado em: 27 mar. 2022.

PADHYE, L. P.; BANDALA, E. R.; WIJESIRI, B.; GOONETILLEKE, A.; BOLAN, N. Hydrochar: A Promising Step Towards Achieving a Circular Economy and Sustainable Development Goals. **Frontiers in Chemical Engineering**, vol. 4, 2022. https://doi.org/10.3389/fceng.2022.867228.

PENG, G.; LI, T.; AI, B.; YANG, S.; FU, J.; HE, Q.; YU, G.; DENG, S. Highly efficient removal of enrofloxacin by magnetic montmorillonite via adsorption and persulfate oxidation. **Chemical Engineering Journal**, vol. 360, 2019. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.190.

POPP, J.; KOVÁCS, S.; OLÁH, J.; DIVÉKI, Z.; BALÁZS, E. Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand. **New Biotechnology**, vol. 60, 2021. https://doi.org/10.1016/j.nbt.2020.10.004.

RAHEEM, A.; HE, Q.; DING, L.; DASTYAR, W.; YU, G. Evaluating performance of pyrolysis and gasification processes of agriculture residues-derived hydrochar: Effect of hydrothermal carbonization. **Journal of Cleaner Production**, vol. 338, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130578.

RATTANACHUESKUL, N.; SANING, A.; KAOWPHONG, S.; CHUMHA, N.; CHUENCHOM, L. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**, vol. 226, 2017. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.024.

ROSA, N. A.; AFONSO, J. C. A Química da Cerveja. **Química Nova na Escola**, vol. 37, nº 2, 2015. https://doi.org/10.5935/0104-8899.20150030.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, vol. 47, nº 9, 2009. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026.

SEVILLA, Marta; FUERTES, A. B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. **Chemistry - A European Journal**, vol. 15, nº 16, 2009. https://doi.org/10.1002/chem.200802097.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. **3º Encontro de Energia no Meio Rural**, 2003. .

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, vol. 57, nº 4, p. 603–619, 1 jan. 1985. https://doi.org/10.1351/pac198557040603.

SINIR. Sistema Nacional de Informação sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos. 2022. Disponível em: https://sinir.gov.br/informacoes/tipos-de-residuos/residuos-solidos-urbanos/. Acessado em: 14 ago. 2022.

SIVABALAN, K.; HASSAN, S.; YA, H.; PASUPULETI, J. A review on the characteristic of biomass and classification of bioenergy through direct combustion and gasification as an alternative power supply. 1831., 2021. **Journal of Physics: Conference Series** [...]. [*S. l.*: *s. n.*], 2021. vol. 1831, . https://doi.org/10.1088/1742-6596/1831/1/012033.

SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Determination of Extractives in Biomass**. [*S. l.*: *s. n.*], 2008. Disponível em: https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42619.pdf. Acessado em: 12 maio 2022.

SOUZA RIBEIRO, J.; KLEYTON DOS SANTOS VIEIRA, A.; BARCELLOS LEITE DA SILVA, L.; NERES DA SILVA, M.; LEONARDO ANDRE GENIER, H.; PACHECO FRANCISCO FELIPETTO, R. CARVÃO ATIVADO A BASE LIGNINA EXTRAÍDA DE RESÍDUOS CERVEJEIROS. **Revista Ifes Ciência**, vol. 7, nº 1, 2021. https://doi.org/10.36524/ric.v7i1.1129.

SU, Y.; BÖHM, W.; WENZEL, M.; PAASCH, S.; ACKER, M.; DOERT, T.; BRUNNER, E.; HENLE, T.; WEIGAND, J. J. Mild hydrothermally treated brewer’s spent grain for efficient removal of uranyl and rare earth metal ions. **RSC Advances**, vol. 10, nº 73, 2020. https://doi.org/10.1039/d0ra08164g.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, vol. 125, 2015. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.

TAPPI. T 211 om-02 Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. , p. 1–2, 2007. Disponível em: https://www.tappi.org/content/sarg/t211.pdf. Acessado em: 16 ago. 2022.

TEODORO, L.; PARABOCZ, C. R. B.; ROCHA, R. D. C. da. Caracterização da argila vermiculita expandida: avaliação dos padrões físico-químicos e mineralógicos para aplicação como adsorvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, vol. 25, nº 4, 2020. https://doi.org/10.1590/s1517-707620200004.1151.

TIZZIANI, I. M. **AVALIAÇÃO DA SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE PARA APLICAÇÃO COMO BIOSSORVENTE**. 2021. MONOGRAFIA – UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, FRANCISCO BELTRÃO, 2021.

TURSI, A. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. **Biofuel Research Journal**, vol. 6, nº 2, 2019. https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3.

VEIGA, T. R. L. A.; LIMA, J. T.; DESSIMONI, A. L. de A.; PEGO, M. F. F.; SOARES, J. R.; TRUGILHO, P. F. Caracterização de diferentes biomassas vegetais para produção de biocarvões. **Cerne**, vol. 23, nº 4, 2017. https://doi.org/10.1590/01047760201723042373.

VELOSO ALMEIDA, M. E.; BRANDÃO, A. P.; NETO, J. L. V.; SANTOS, K. G. DOS. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO BAGAÇO DE MALTE E DA FIBRA DE COCO NA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO DE EFLUENTES. Vol. XL-2022., 2022. [*S. l.*: *s. n.*], 2022. vol. Vol. XL-2022, . https://doi.org/10.17648/enemp-2022-159173.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 227, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282.

WANG, W.; MA, X.; SUN, J.; CHEN, J.; ZHANG, J.; WANG, Y.; WANG, J.; ZHANG, H. Adsorption of enrofloxacin on acid/alkali-modified corn stalk biochar. **Spectroscopy Letters**, vol. 52, nº 7, 2019. https://doi.org/10.1080/00387010.2019.1648296.

YADAV, D.; RANGABHASHIYAM, S.; VERMA, P.; SINGH, P.; DEVI, P.; KUMAR, P.; HUSSAIN, C. M.; GAURAV, G. K.; KUMAR, K. S. Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches. **Chemosphere**, vol. 272, 1 jun. 2021. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129492.

ZENG, H.; QI, W.; ZHAI, L.; WANG, F.; ZHANG, J.; LI, D. Magnetic biochar synthesized with waterworks sludge and sewage sludge and its potential for methylene blue removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9, nº 5, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105951.

ZHANG, M.; KAMAVARAM, V.; REDDY, R. G. New Electrolytes for Aluminum Production: Ionic Liquids. **JOM**, vol. 55, nº 11, 2003. https://doi.org/10.1007/s11837-003-0211-y.

ZHANG, Z.; ZHU, Z.; SHEN, B.; LIU, L. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, vol. 171, 2019. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.035.