

Reaproveitamento de Resíduos Agroindustriais para Síntese de Carvões: Bagaço de Malte e Glicerol como Precursores

Letícia F. L. Machado¹; Isabela P. Morgan¹; Heloísa R. da Silva¹; Andrezza da S. Ramos¹; Wagner A. Carvalho¹.

¹Centro de Ciências Naturais e Humanas - Universidade Federal do ABC. Av dos Estados, 5001, Bangú – Santo André -SP, Brasil. Email:machado.leticia@ufabc.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Materiais adsorventes de baixo custo e alto desempenho têm sido amplamente estudados como alternativas sustentáveis. Neste trabalho, carvões de bagaço de malte e glicerol, resíduos agroindustriais abundantes, foram sintetizados por duas rotas, carbonização hidrotérmica e pirólise, visando sua aplicação como adsorventes. As caracterizações por análise elementar revelaram aumento no teor de carbono para os carvões. Os difratogramas de raios X evidenciaram alterações na organização estrutural de curto alcance, passando de uma configuração típica da celulose no precursor para estruturas mais gráficas após os tratamentos térmicos. Os espectros de FTIR mostraram redução das bandas associadas aos grupos –OH, N–H e C–O. Em conjunto, esses dados reforçam a ocorrência de reações de hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e policondensação durante a formação da estrutura carbonácea.

Palavras-chave: *Materiais Carbonáceos, Carbonização Hidrotérmica, Pirólise*

ABSTRACT - Low-cost and high-performance adsorbent materials have been widely studied as sustainable alternatives. In this study, biochars from brewer's spent grain and glycerol, abundant agro-industrial residues, were synthesized through two thermal treatment routes: hydrothermal carbonization and pyrolysis, aiming at their application as adsorbents. Elemental analysis revealed an increase in carbon content for the biochars. X-ray diffraction patterns indicated changes in short-range structural organization, transitioning from a cellulose-like configuration in the precursor to more graphitic structures after thermal treatments.. FTIR spectra showed a reduction in bands associated with –OH, N–H, and C–O groups. Together, these data reinforce the occurrence of hydrolysis, dehydration, decarboxylation, aromatization, and polycondensation reactions during the formation of the carbonaceous structure.

Keywords: *Carbon Materials, Hydrothermal Carbonization, Pyrolysis*

Introdução

O biocarvão, obtido pela decomposição térmica de materiais carbonáceos, é um adsorvente de baixo custo que se destaca pela alta área superficial, porosidade e funcionalidades de superfície. Neste trabalho, carvões foram sintetizados a partir de glicerol e bagaço de malte (BSG), resíduos agroindustriais abundantes, visando a valorização desses subprodutos na produção de adsorventes (1).

O glicerol apresenta uma composição química e estrutura molecular que favorecem reações de desidratação e a formação de materiais carbonáceos (2), enquanto o bagaço de malte possui baixo teor de cinzas, o que contribui para um elevado teor de carbono (3).

Para a síntese, foram empregadas duas metodologias distintas: a carbonização hidrotérmica, realizada em temperaturas amenas, capaz de gerar carvões ricos em grupos oxigenados; e a pirólise, conduzida em temperaturas mais elevadas e em atmosfera isenta de oxigênio, na qual as ligações são rompidas, isomerizadas e polimerizadas com maior intensidade, resultando em materiais com características estruturais diferenciadas (4).

Experimental

Carbonização Hidrotérmica.

Glicerol ou Bagaço de Malte foram misturados a ácido sulfúrico na proporção 1:3 (m/m) e submetidos a 180 °C por 15 ou 30 min em autoclave de aço inox com revestimento interno de teflon. Após o resfriamento, os sólidos foram lavados com água deionizada (até teste negativo para sulfatos com BaCl₂ 0,5 mol L⁻¹) e acetona em Soxhlet para remoção do ácido residual e de compostos não carbonizados. Os carvões obtidos foram secos em estufa a 70 °C por 24 h, macerados e designados como CG-CH-180-15 e BSG-CH-180-30 (5).

Pirólise

Bagaço de malte foi pirolisado a 500 °C em barca de quartzo, sob fluxo contínuo de N₂ (50 mL min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e tempo de residência de 40 min (3). Este sólido foi identificado como BSG-P-500-40.

Resultados e Discussão

Os rendimentos mássicos foram de 50,4 % e 47,5 % para os carvões de bagaço de malte e glicerol sintetizados via carbonização hidrotérmica, e de 32,7% para o carvão de bagaço de malte obtido por pirólise. A maior retenção de massa no processo hidrotérmico está relacionada à incorporação de heteroátomos associados à formação de grupos funcionais, favorecida pelo uso de H_2SO_4 . Na pirólise, a degradação térmica intensa promove maior liberação de voláteis, reduzindo o rendimento da fração sólida (6).

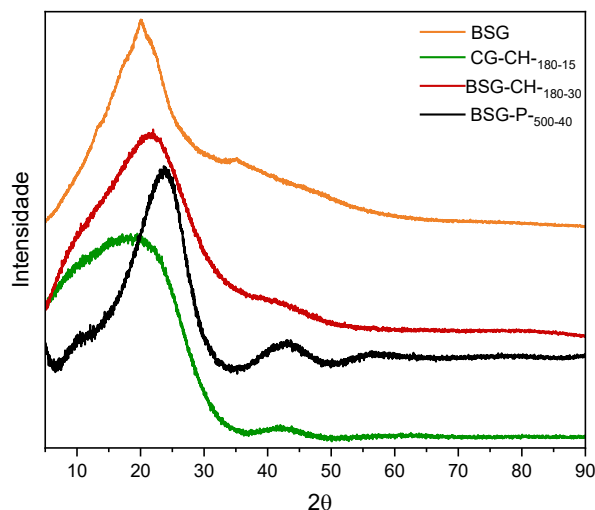
A composição elementar do bagaço de malte, avaliada por análise elementar e fluorescência de raios X, indicou a presença predominante de carbono, hidrogênio e nitrogênio, além de 1,5 % de componentes inorgânicos, como Si, P, K, S, Mg, Ca, Cl, Fe, Al e Zn. Os carvões apresentaram aumento no teor de carbono em ambas as rotas, em decorrência de reações como hidrólise, desidratação, descarboxilação e aromatização, que se intensificam com a temperatura e levam à formação de estruturas mais condensadas. Os teores de hidrogênio diminuíram nos dois processos, refletindo a remoção de grupos funcionais (-OH, -COOH). O nitrogênio diminuiu no processo hidrotérmico devido à solubilização de compostos nitrogenados na água, enquanto na pirólise foi relativamente concentrado no sólido, favorecido pela liberação de gases voláteis e formação de estruturas nitrogenadas estáveis (3).

Tabela 1. Composição química do precursor BSG e dos carvões avaliada por análise elementar

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)
BSG	46,1	6,9	1,8
BSG-CH-180-30	63,1	3,8	1,0
BSG-P-500-40	67,9	2,6	3,6
CG-CH-180-15	71,9	4,2	0

Os difratogramas dos carvões derivados de BSG e glicerol, em comparação ao BSG, mostraram que o pico alargado entre 15° a 30° (2 θ), típico da organização a curto-alcance da celulose, foi substituído por uma banda ampla entre 20° e 30°. Essa banda indica a formação de domínios aromáticos e organização carbonácea compatível com o plano (002) do grafite. Além disso, a presença de um halo secundário entre 40° e 50° está associada ao plano (101), característico de estruturas com ordenamento semelhante ao grafeno (6).

Figura 1. Perfis de difração de raios X do bagaço de malte in natura e dos carvões de BSG e glicerol.



O espectro de FTIR evidenciou, como principais diferenças entre o BSG e os carvões derivados desse precursor, a redução da banda entre 3000–3600 cm^{-1} , atribuída às vibrações dos grupos hidroxila (-OH) e amina (N-H), e a diminuição da banda em torno de 1030 cm^{-1} , relacionada às ligações C-O presentes, principalmente, na estrutura da celulose. Essas alterações indicam a ocorrência de reações de hidrólise, desidratação e descarboxilação durante os tratamentos térmicos (6).

Conclusões

A síntese de carvões a partir de bagaço de malte e glicerol por carbonização hidrotérmica e pirólise resultou em materiais com altos rendimentos e diferentes características estruturais. A carbonização gerou sólidos menos hidrofóbicos e com maior preservação de grupos superficiais oxigenados, que favorecem posteriores modificações químicas, ampliando o potencial de aplicação como adsorventes.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES, CEM-UFABC

Referências

1. X. Wu, et al., *Molecules*. **2024**, 29, 1005.
2. A. Olson, et al., *Heliyon*. **2023**, 9, e13041
3. B. Nadolny, et al., *Journal of Environmental Science and Health*. **2020**, 55, 947-956.
4. J. Yang, et al., *Sustain Chem Pharm*. **2023**, 33, 101106
5. L. Machado, et al., *ACS Omega*. **2024**, 9, 45328-45341
6. Y. Su, et al., *RSC Advances*. **2020**, 10, 45116