

PRODUÇÃO DE HIDROCARVÕES DE *Eucalyptus grandis* PARA BIOSSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

PRODUCTION OF HYDROCHARS FROM *Eucalyptus grandis* FOR METHYLENE BLUE BIOSORPTION

João Gabriel da Silva Andrade¹; Carlos Eduardo Porto²; Wardleison Moreira Martins¹;
Vagner Roberto Batistela²; Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante¹

1. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, Bloco D90 - CEP 87020-900 - Maringá - PR.

2. Departamento de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá. Avenida Ângelo Moreira da Fonseca, 1800 - CEP 87506-370 - Umuarama - PR.

RESUMO

Embora o Brasil se destaque na produção de eucalipto (*Eucalyptus grandis*) ainda não há uma destinação totalmente sustentável para resíduos, ocorrendo geração de milhões de toneladas de resíduos advindos do setor madeireiro. Dessa forma, este trabalho objetiva produzir hidrocarvões por carbonização hidrotérmica de biomassa de eucalipto para aplicações como biossorventes. O preparo dos hidrocarvões foi realizado em meio ácido (EUC-A) e básico (EUC-B) a 200 ou 240 °C, por 12 ou 24 h. Neste estudo, os hidrocarvões apresentaram rendimento variável, sendo a melhor condição a de 200 °C e 24 h. Verificou-se a presença de grupos funcionais correspondentes à celulose, hemicelulose e lignina nas bandas dos espectros de ATR-FTIR. O pH 11,0 apresentou as maiores porcentagens de adsorção, sendo 95% para os hidrocarvões EUC-A e 97% para o hidrocarvões EUC-B. Dessa forma, a hidrocarbonização dos resíduos de eucalipto apresenta grande potencial de destinação como biossorventes, promovendo assim maior sustentabilidade neste setor.

PALAVRAS-CHAVE

Eucalipto; Adsorção; Hidrocarvão; Corante; Adsorbente.

ABSTRACT

*Although Brazil stands out in the production of eucalyptus (*Eucalyptus grandis*) there is still no fully sustainable destination for the residues, with the generation of millions of tons of residues from the wood sector. Thus, this work aims to produce hydrocarbons by hydrothermal carbonization of eucalyptus biomass for applications as biosorbents. The preparation of hydrocarbons was carried out in acidic (EUC-A) and basic (EUC-B) media at 200 or 240 °C, for 12 or 24 h. In this study, the hydrochars showed variable yield, the best condition being 200 °C and 24 h. It was verified the presence of functional groups corresponding to cellulose, hemicellulose and lignin in the bands of the ATR-FTIR spectra. The pH 11.0 presented the highest percentages of adsorption, being 95% for EUC-A hydrochars and 97% for EUC-B hydrochars. Thus, the hydrocarbonization of these residues has great potential for disposal as biosorbents, thus promoting greater sustainability in this sector.*

KEY WORDS

Eucalyptus; Adsorption; Hydrochar; Dye; Adsorbent.

INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca pela grande quantidade de plantações de madeira de reflorestamento, como a de Eucalipto (*Eucalyptus grandis*). Essa espécie é muito utilizada devido as inúmeras vantagens, como o baixo custo de produção, facilidade de transporte e menor custo de revenda ao ser comparada com outras espécies. Segundo EMBRAPA (2017), a produção madeireira brasileira tem destaque também nas culturas de Pinus (*Pinus elliottii*), Cedro (*Cedrela fissilis*), dentre outras.

O eucalipto tem grande importância comercial na economia brasileira e, segundo a Indústria Brasileira de Árvores, são 5,5 milhões de hectares plantados com este gênero, com uma produtividade média de madeiras de $39 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (EMBRAPA, 2019). O eucalipto possui plantações comerciais com área mundial em torno de 20 milhões de hectares devido principalmente à sua rápida adaptabilidade, às diferentes condições climáticas e seu fácil uso em programas de melhoramento genético (FERNÁNDEZ *et al.*, 2018). Seu tronco é alto e reto, com casca lisa, em cor cinzenta ou castanha. As folhas são persistentes e têm forma e aspecto variável, conforme a fase de crescimento da árvore. As folhas jovens são ovaladas e com coloração verde enquanto que as adultas são alternadas, longas e mais brilhantes (EMBRAPA, 2019).

A madeira do eucalipto é utilizada pela indústria de celulose, papel ou moveleira, com as outras partes da árvore (galhos, cascas e folhas) tratadas como resíduos da exploração florestal. E, atualmente, ocorre a geração de milhões de toneladas de resíduos advindos do setor madeireiro. Devido ao Brasil ser considerado uma potência neste ramo, conseqüentemente, é também um dos maiores geradores de resíduos agroflorestais do mundo. Esse alto volume está concentrado principalmente nas perdas no desdobro e nos cortes de serragem de madeira de reflorestamento, podendo chegar entre 20% a 40% de perdas das toras processadas pelas madeiras (CERQUEIRA *et al.*, 2012). Tais resíduos, por sua vez, são empregados em usinas de energia como biocombustível, com o objetivo de geração de energia elétrica ou térmica, devido à sua constituição com celulose, hemicelulose e lignina (PÉREZ *et al.*, 2020).

Uma possível aplicação de resíduos lignocelulósicos é para a produção de biossorventes (SANTOS *et al.*, 2021; PONCE *et al.*, 2021). Estes materiais são obtidos a partir de fontes vegetais para a adsorção de poluentes tais como corantes, metais pesados, fármacos, hormônios, etc. (WANG *et al.*, 2020, CHOWDHURY *et al.*, 2020). Esses resíduos podem ser utilizados tanto *in natura*, tratados quimicamente quanto na forma de carvão ativado, obtido por meio do processo de hidrocarbonização. A obtenção de carvão ativado a partir da hidrocarbonização consiste em um processo que utiliza água subcrítica em temperaturas entre 160 a 350 °C e pressões entre 2 a 15 MPa (REF). O hidrocarvão, principal produto do processo de carbonização

hidrotérmica, apresenta grandes funcionalidades para serem utilizados como adsorventes (LEE e PARK, 2020; KE *et al.*, 2020).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar os hidrocarvões obtidos por carbonização hidrotérmica de biomassa de eucalipto e estudar seu potencial de aplicabilidade como biossorvente do corante Azul de metileno, utilizado como composto modelo para estudos de adsorção (CEMIN *et al.*, 2021, HAN *et al.*, 2020). Com isso, espera-se obter uma forma alternativa de destinação sustentável para resíduos de indústria madeireira como biossorventes eficientes e de baixo custo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Pré-tratamento dos resíduos de madeira

Os resíduos de madeira *Eucalyptus grandis* foram cedidos por uma madeireira da Região do município de Umuarama/PR, triturados no Laboratório de Marcenaria do Instituto Federal do Paraná (IFPR - Campus Umuarama). Posteriormente, essas amostras foram peneiradas selecionando-se a fração entre 0,50 mm e 1,18 mm e acondicionados em embalagens plásticas protegidas de umidade e calor.

2.2 Reator de hidrocarbonização

Os processos de hidrocarbonização foram realizados em reator de Teflon®, externamente revestido por cilindro de aço inoxidável. Na Figura 1, apresenta-se o aspecto externo do reator (Fig. 1A) e seus componentes internos (Fig. 1B).

Figura 1 - A) Reator completo; B) Reator aberto com suas partes desmontadas.



2.3. Preparo de hidrocarbões

O preparo de hidrocarbões foi realizado em meio ácido e também em meio básico. Colocou-se no interior do reator 5,000 g de madeira triturada junto com 40 mL de solução de HCl 0,10 mol/L, na síntese ácida, ou 40 mL de solução de NaOH 0,10 mol/L (na síntese básica). O reator foi então colocado em estufa (Quimis, modelo Q317M-53) a 200 ou 240 °C, por 12 ou 24 h, conforme o planejamento experimental, apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento experimental de produção de hidrocarbões a partir de resíduos de *Eucalyptus grandis* em diferentes temperaturas, tempos de aquecimento e meio ácido ou básico.

Biossorvente	T (°C)	t (h)	Meio
EUC-200-12-A	200	12	Ácido
EUC-200-24-A	240	12	Ácido
EUC-240-12-A	200	24	Ácido
EUC-240-24-A	240	24	Ácido
EUC-200-12-B	200	12	Básico
EUC-200-24-B	240	12	Básico
EUC-240-12-B	200	24	Básico
EUC-240-24-B	240	24	Básico

Ao fim de cada processo, as amostras foram filtradas, lavadas com água deionizada e secas em estufa à 105 °C durante 24 h.

Para o cálculo do rendimento da síntese dos hidrocarbões foi utilizada a equação (1):

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{\text{Massa de Hidrocarbão}}{\text{Massa de Madeira}} \right) * 100 \quad (1)$$

As superfícies de respostas e os gráficos de Pareto, baseados nos planejamentos experimentais apresentados na Tabela 1, foram obtidos com o software Statística® 7.0, utilizando o rendimento percentual como fator de resposta.

2.4 Análises de Caracterização

2.4.1 Análise ATR-FTIR

Os espectros ATR-FTIR dos hidrocarbões foram obtidos com o espectrofotômetro ATR-FTIR (Agilent Cary, 630), com módulo de platina e cristal de diamante para reflexão total atenuada, de 400 a 4000 cm^{-1} .

2.4.2 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Para avaliar a carga superficial dos hidrocarbões utilizou-se a relação apresentada pela equação (2).

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

Em que pH_{pcz} é o pH da solução de KCl de 1,00 mol L⁻¹ e pH_{H₂O} é o pH da solução aquosa, de ambas as amostras obtidas após filtração. O pH das soluções filtradas foi medido usando um medidor de pH (Quimis, Q-400MT).

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos biossorbentes foi estimado pela equação (3) (BATISTELA *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2019):

$$\text{pH}_{\text{pcz}} = 2 \cdot \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

Os gráficos de Pareto e as superfícies de respostas, baseados nos planejamentos experimentais apresentados na Tabela 1, com os valores de pH_{pcz} foram obtidos com o software Statística 7.0.

2.6 Estudos de Adsorção

Os ensaios de adsorção do azul de metileno (MB, NEON, MW = 319,85 g mol⁻¹) foram realizados em tubos do tipo falcon de 50 mL, com diferentes valores iniciais de pH (3,0, 5,0, 7,0, 9,0 e 11,0), mantendo-se constante as massas de adsorbentes (10 mg), a concentração de corante (30 mg L⁻¹) e volume de solução (10,0 mL). Os valores iniciais de pH das soluções MB foram ajustados com pequenos volumes de soluções de HCl ou NaOH concentrados, monitorados com pHmetro (Quimis).

Para os estudos de adsorção, monitorou-se as absorvâncias iniciais da solução de MB a 665 nm em espectrofotômetro (Femto, 700 Plus). As amostras foram preparadas com 10,0 mL de cada solução de MB com a massa do respectivo hidrocarvão a 25,0 °C por 180 min e 180 rpm, em agitador de incubadora agitadora (Marconi, modelo 830/A). Em seguida, as amostras foram centrifugadas, separadas e a absorvância final (Abs_{final}) foi medida a 665 nm. Os valores de redução percentual da absorvância, equivalente ao percentual de adsorção do corante (% Ads), foram calculados por meio da equação (4):

$$\%Ads = \left(\frac{Abs_{Inicial} - Abs_{final}}{Abs_{Inicial}} \right) * 100\% \quad (4)$$

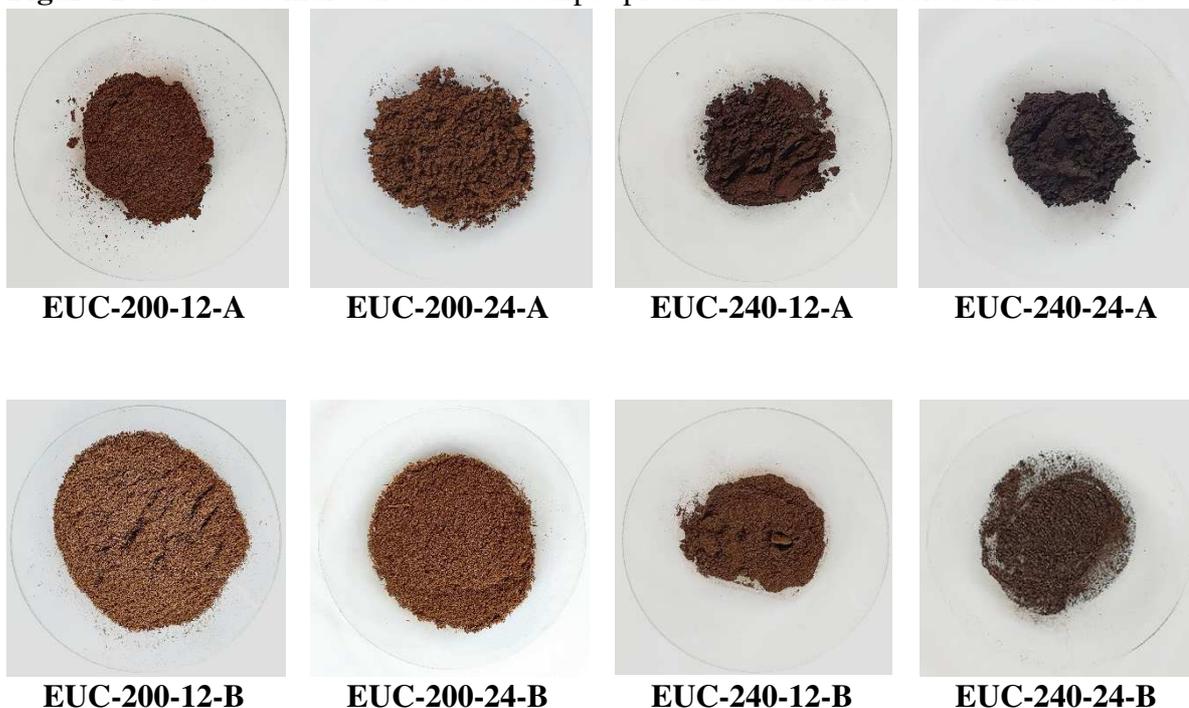
Em que: $Abs_{inicial}$ é a absorvância em 665 nm no tempo zero e a Abs_{final} é a absorvância em 665 nm, após o equilíbrio de adsorção (180 min).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Preparo dos hidrocarvões e rendimento percentual

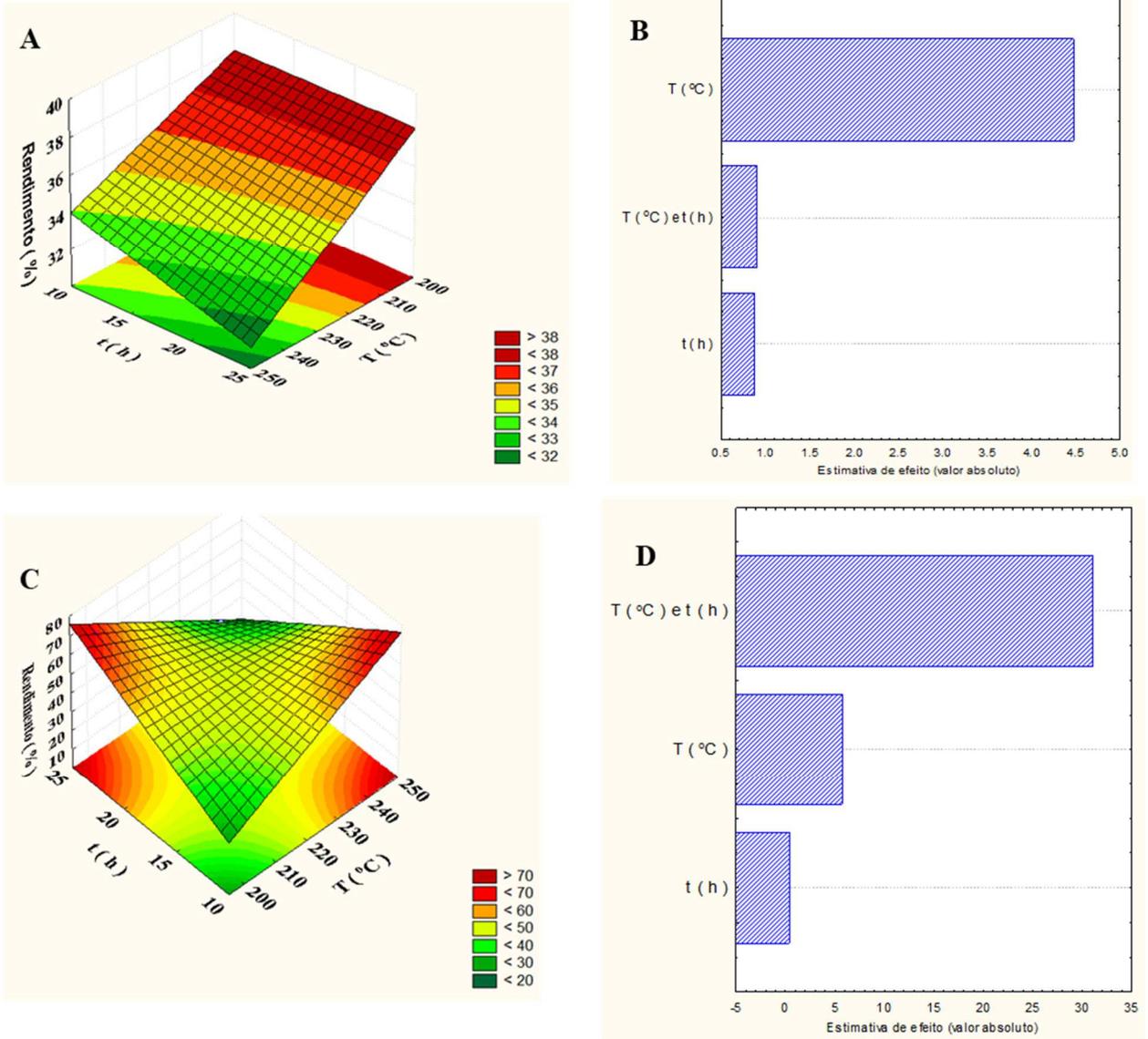
As fotos de cada um dos hidrocarvões estão mostradas na Figura 2. Como se visualiza, de forma geral, há escurecimento do hidrocarvão à medida que aumenta a temperatura e o tempo de hidrocarbonização.

Figura 2 - Fotos dos hidrocarvões de eucalipto produzidos em meio ácido e meio básico.



As superfícies de resposta e os gráficos de Pareto contendo resultados de rendimento percentual para os hidrocarbônios obtidos em meios ácidos e básicos estão apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Rendimento percentual de hidrocarbônios obtidos em meio ácido: A) Superfície de Resposta. B) Gráfico de Pareto. Rendimento percentual de hidrocarbônios obtidos em meio básico: C) Superfície de Resposta. D) Gráfico de Pareto.



Para ambas superfícies, é possível observar que quanto menor o tempo e temperatura, maior é o rendimento percentual. Mesmo efeito foi verificado nos trabalhos de Azaare *et al.* (2021) na produção de hidrocarbônios à base de casca de abacaxi e melancia e de Román *et al.* (2012), com hidrocarbônios à base de casca de noz e caule de girassol. A diminuição do rendimento, devido ao aumento do tempo e da temperatura, é devida ao processo de

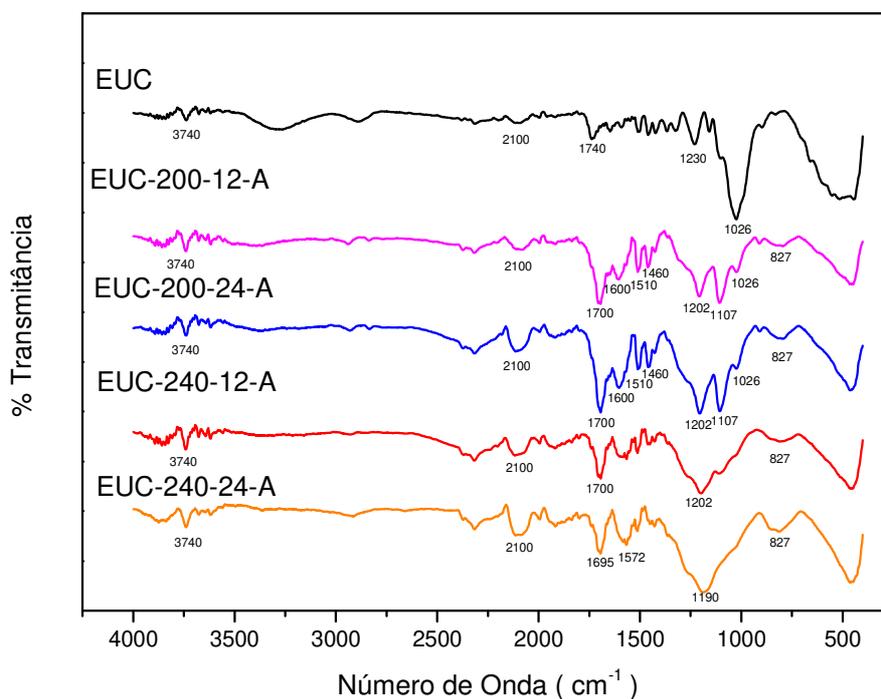
desidratação, remoção de oxigênio e hidrogênio em decorrência da alta temperatura e do alto tempo de residência do processo de hidrocarbonização.

Para hidrocarbonização em meio ácido, foi calculado o ponto máximo da superfície em 200 °C e 24 h, obtendo 38,05% de rendimento (Figura 3A). De acordo com o gráfico de Pareto, observa-se que a temperatura é a variável mais significativa no processo de obtenção dos hidrocarbões em meio ácido. Adicionalmente, em meio básico foi calculado o ponto máximo da superfície em 200 °C e 24 h, obtendo 67,86% de rendimento (Figura 3B). De acordo com o gráfico de Pareto, é possível observar que a combinação das variáveis temperatura e tempo foi bastante significativa no processo de obtenção dos hidrocarbões, indicando efeito sinérgico entre as variáveis.

3.2 Análises ATR-FTIR

Na Figura 4 estão apresentados os espectros ATR-FTIR do resíduo de madeira de eucalipto *in natura* (EUC) e dos hidrocarbões preparados em meio ácido.

Figura 4 - Espectros de ATR-FTIR dos hidrocarbões de *Eucalyptus grandis* preparados em meio ácido



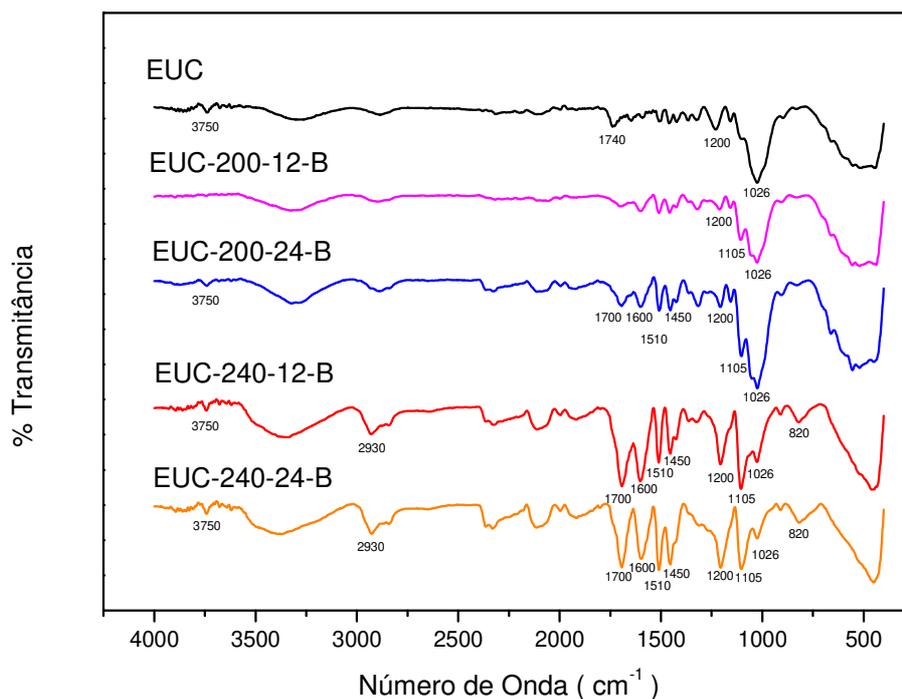
As principais bandas do resíduo eucalipto *in natura* EUC são as de: 3740, 1740, 1230 e 1026, cm^{-1} , atuando como material de referência. Os hidrocarbões EUC-200-12-A e EUC-200-24-A (Figura 4) apresentam bandas em 3740, 1700, 1600, 1510, 1460, 1202, 1107, 1026 e 827 cm^{-1} . Em comparação ao *in natura*, foi observado nos dois hidrocarbões o surgimento das

bandas 827, 1026, 1107, 1202, 1460, 1510, 1600, 1700 cm^{-1} e o aumento da intensidade da banda de 3740 cm^{-1} . Dessa forma, como os espectros são semelhantes, tem-se indícios de que estes hidrocarbões preparados em meio ácido a 200 °C apresentam a mesma constituição química, independente do tempo de reação.

Os hidrocarbões EUC-240-12-A e EUC-240-24-A (Figura 4) apresentam bandas semelhantes em 827 e 3740 cm^{-1} e pequena diferença na banda em 1700 e 1202 cm^{-1} . No EUC-240-24-A, estas bandas se deslocam para 1695 e 1190 cm^{-1} . Em comparação dos hidrocarbões EUC-240-12-A e EUC-240-24-A em relação ao *in natura*, houve o aparecimento das bandas 827, 1202, 1700, 3740 cm^{-1} e 827 e 3740 cm^{-1} . Nos adsorventes preparados em 240 °C nota-se ausência da banda em 1026 cm^{-1} , referente ao alongamento C - O de celulose e lignina, indicando decomposição destes constituintes.

Na Figura 5 estão apresentados os espectros ATR-FTIR do EUC e dos hidrocarbões preparados em meio básico.

Figura 5 - Espectros de ATR-FTIR dos hidrocarbões de *Eucalyptus grandis* em meio básico



Comparando o espectro do hidrocarbão EUC-200-12-B com o *in natura* foi observado o surgimento das bandas em 1105 e 1200 cm^{-1} . Ao se comparar, o espectro do o EUC-200-24 B em relação ao *in natura* foi observado o surgimento das bandas 1105, 1200, 1450, 1510, 1600, 1700 cm^{-1} . Já em comparação dos hidrocarbões EUC-240-12-B e EUC-240-24-B em relação ao *in natura*, houve o aparecimento das bandas 820, 1026, 1105, 1200, 1450, 1510, 1600, 1700 e 3750 cm^{-1} . Os hidrocarbões EUC-200-24-B, EUC-240-12-B e EUC-240-24-B

apresentam bandas semelhantes em 3750, 1700, 1600, 1510, 1450, 1200, 1105 e 1026 cm^{-1} . Dessa forma, tem-se indícios que os hidrocarbões preparados em meio básico a 240 °C apresentam constituição química semelhante, independentemente do tempo de reação.

Por meio das bandas apresentadas nos espectros da Figura 4 e 5, atribuiu-se os grupos funcionais de acordo com a constituição por celulose, hemicelulose e lignina (SHARMA et al., 2020). As bandas encontradas nos espectros do resíduo *in natura* e nos hidrocarbões foram atribuídas como: 827 cm^{-1} , deformação angular fora do plano C - H (celulose); 1026 cm^{-1} , alongamento de C - O (celulose e lignina); 1230 cm^{-1} , alongamento C - O, C - fenol-éter na lignina (lignina); 1107 cm^{-1} , estiramento de ligações β -glicosídicas (celulose); 1202 cm^{-1} , flexão de OH no plano de celulose do tipo I e II, (celulose); 1460 cm^{-1} , alongamento de deformação CH_2 , vibrações de flexão H - C - H, O - C - H (no plano), deformação C - H (lignina e hemicelulose); 1510 cm^{-1} , alongamento C - C no ciclo aromático; vibrações esqueléticas aromáticas em anéis de guaiacil (lignina); 1600 cm^{-1} , estiramento de aldeídos / cetonas / ésteres livres; alongamento assimétrico C = C ou C - O, (aromáticos); 1700 cm^{-1} , estiramento de aldeídos / cetonas / ésteres livres; alongamento assimétrico C = C ou C - O (lignina); 1740 cm^{-1} , estiramento de CO em carbonila, cetona não conjugada e grupos alifáticos xilano; C = O vibração em cetonas e aldeídos em hemicelulose, ésteres em lignina (hemicelulose e lignina); 3740 cm^{-1} , O-H de estiramento (lignina).

3.3 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Na Tabela 4 estão apresentados os valores de pH das soluções de água, KCl, ΔpH e o pH_{pcz} das suspensões dos hidrocarbões sintetizados em meio ácido e básico.

Tabela 2 - Valores de pH, ΔpH e pH_{pcz} para os hidrocarbões de *Eucalyptus grandis*

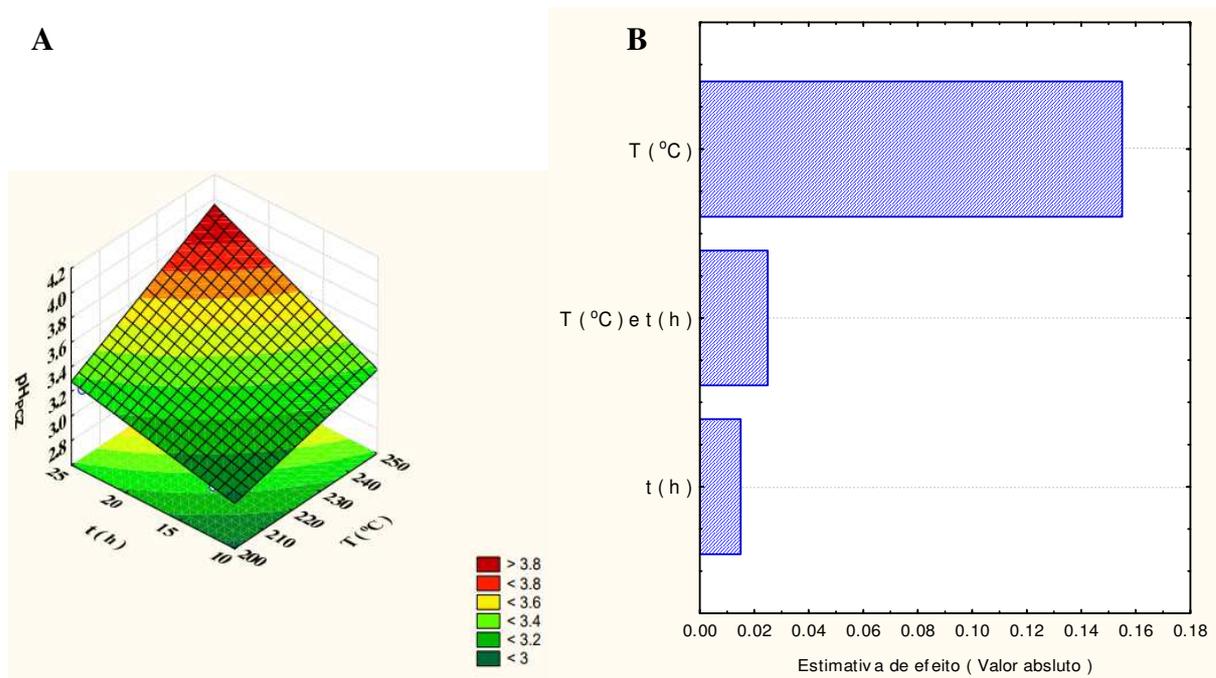
Biossorvente	pH_{KCl}	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	ΔpH	pH_{pcz}
EUC	5,35	5,73	-0,38	4,97
EUC-200-12-A	4,21	5,02	-0,81	3,40
EUC-200-24-A	4,23	5,10	-0,87	3,36
EUC-240-12-A	3,97	4,72	-0,75	3,22
EUC-240-24-A	3,97	4,71	-0,74	3,23
EUC-200-12-B	4,96	5,31	-0,35	4,61
EUC-200-24-B	4,94	5,20	-0,26	4,68
EUC-240-12-B	5,44	5,85	-0,41	5,03
EUC-240-24-B	5,65	6,14	-0,49	5,16

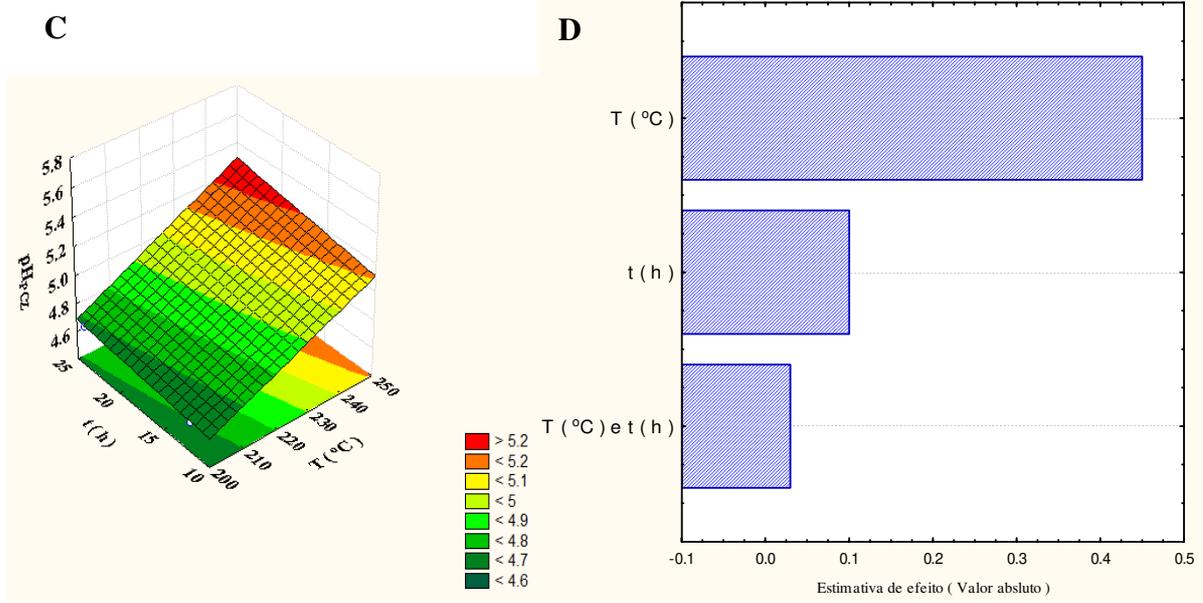
De acordo com a Tabela 2, os carvões apresentaram valores de pH_{pcz} variando 3,22 a 5,16. Observa-se que para os hidrocarvões obtidos por meio de síntese ácida o pH_{pcz} diminui à medida que a temperatura e o tempo aumentam. De forma contrária, os valores de pH_{pcz} para os hidrocarvões preparados em meio básico aumenta de acordo com a temperatura e o tempo. Os biossorventes apresentaram valores para ΔpH negativos, indicando a preferência desses materiais em acumular carga negativa.

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) informa o pH no qual a superfície do hidrocarvão está eletricamente neutra (BATISTELA *et al.*, 2017), permitindo avaliar as interações eletrostáticas entre os hidrocarvões e o meio em que está inserido. Abaixo do seu respectivo pH_{pcz} , o hidrocarvão apresenta a superfície eletricamente carregadas positivamente e, acima desses valores, a superfície está eletricamente negativa. Em pH 7,0, por exemplo, todos os hidrocarvões apresentam carga superficial negativa indicando alto favorecimento pela adsorção de espécies positivas (catiônicas).

A partir da Tabela 2, foram elaborados as superfícies de resposta e os gráficos de Pareto, utilizando como resposta o ponto de carga zero, pH_{pcz} .

Figura 6 - Valores de pH_{pcz} de hidrocarvões obtidos em meio ácido: A) Superfície de Resposta. B) Gráfico de Pareto. Valores de pH_{pcz} de hidrocarvões obtidos em meio básico: C) Superfície de Resposta. D) Gráfico de Pareto.



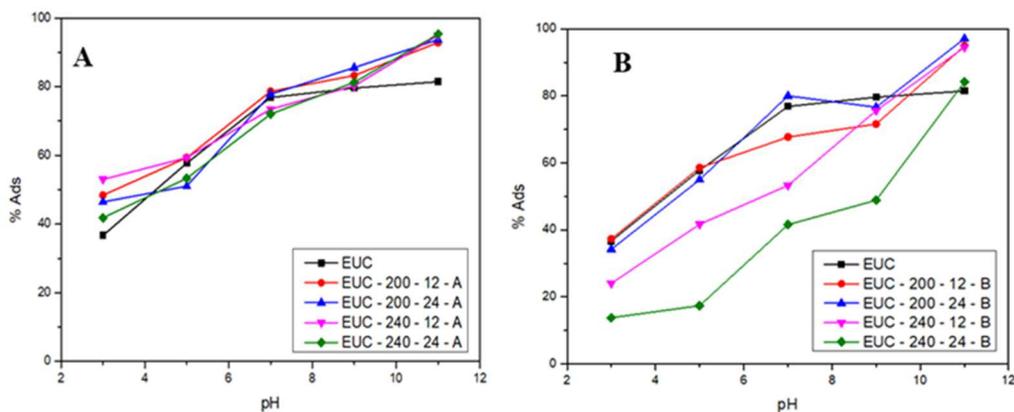


Para hidrocarbonização em meio ácido, o ponto máximo da superfície foi de 200 °C e 12 h, correspondente ao pH_{PCZ} = 3.40 (Figura 6A). Para a hidrocarbonização em meio básico, o ponto máximo foi de 240 °C e 24 h, obtendo o pH_{PCZ} = 5.16 (Figura 6B). De acordo com os gráficos de Pareto, observa-se que, nas duas condições de síntese (ácida e básica), a variável mais significativa é a temperatura.

3.4 Estudos de Adsorção

Uma vez que o pH é um parâmetro que influencia significativamente no processo de adsorção, avaliou-se a adsorção do corante MB em ampla faixa de pH, como pode ser visto pela Figura 7.

Figura 7 - Porcentagens de adsorção do corante MB nos hidrocarbões A) Preparados em meio ácido. B) Preparados em meio básico. Condições: massa de adsorventes (10 mg), a concentração de corante (30 mg L⁻¹) e volume de solução (10,0 mL), a 180 rpm por 3 h e 25,0 °C.



De acordo com Figura 7, verifica-se que o aumento do pH promove aumento da porcentagem de adsorção do corante MB nos hidrocarvões. Para todos os adsorventes, o pH 11,0 foi o que proporcionou maiores valores de remoção do corante. A adsorção do corante catiônico MB está correlacionada aos valores de pH_{pcz} dos hidrocarvões, detalhada a seguir.

Para os hidrocarvões obtidos em meio ácido (Figura 7A), o pH_{pcz} obtido variou entre 3,2 a 3,4. Portanto, em uma solução com pH inferior a esses valores de pH, a superfície dos hidrocarvões está carregada positivamente, o que prejudica a adsorção do MB, devido à repulsão eletrostática entre a superfície e a corante. Neste caso, foi observado que o valor de adsorção foi o menor em pH 3,0, variando de 35 a 55%. Por outro lado, em pH 11,0 a adsorção atingiu cerca de 95% de eficiência, pois neste pH a superfície dos hidrocarvões apresentam grande quantidade de cargas negativas, o que favorece a adsorção eletrostática do MB. De forma análoga, para os hidrocarvões obtidos em meio básico (Figura 7B), o pH_{pcz} obtido variou entre 4,61 a 5,16 e o valor de adsorção no pH 3,0 variou entre 13,77% a 37,25%, com valores máximos de até 97% de eficiência no pH 11,0.

Resultados semelhantes foram obtidos na adsorção de MB com carvão ativado obtido a partir das folhas de *Moringa oleífera* em que o aumento do pH de 4,0 para 7,0 resultou no aumento da eficiência percentual de adsorção de 94,6 para 97,1% (DO *et al.*, 2021). Ainda, carvões ativados produzidos da casca de amendoim, proporcionaram aumento de remoção de 75,32% para 92,45% à medida que o pH da solução aumentou de 2,0 para 8,0 (AHMAD *et al.*, 2021). Também, hidrocarvões produzidos a base de madeira de pinho e tratados com oxona, resultaram no aumento da capacidade de adsorção de 19,5 mg/g para 30 mg/g com o aumento do pH da solução de 2,0 para 9,0 (QIAN *et al.*, 2018; MADDURI; ELSAYED e HASSAN, 2020).

4. CONCLUSÃO

Os hidrocarvões preparados em meio básico apresentaram maiores rendimentos que os preparados em meio ácido e a condição de 200 °C e 24 h foi a que proporcionou o maior rendimento em cada meio, obtendo-se 67,86% em meio básico e 38,05% em meio ácido.

Ao se observar as bandas obtidas por ATR-FTIR no resíduo *in natura* e nos hidrocarvões, verificou-se a presença de grupos funcionais correspondentes à celulose, hemicelulose e lignina. As porcentagens de adsorção foram maiores em pH mais elevados, em

coerência com os valores de pH_{pcz}. O pH 11,0 foi aquele que apresentou as maiores porcentagens de adsorção, 95% para o hidrocarvão preparado em meio ácido e 97% para o hidrocarvão preparado em meio básico. Para valores de pH menores que 11,0, notou-se que os hidrocarvões em meio ácido foram mais eficientes que os preparados em meio básico.

Dessa forma, a hidrocarbonização em meio ácido e básico dos resíduos gerados da indústria madeireira apresenta grande potencial para o tratamento dos materiais como biossorventes, promovendo assim maior sustentabilidade neste setor. Em destaque, considera-se o meio básico o mais promissor por proporcionar maior rendimento de obtenção dos hidrocarvões.

AGRADECIMENTOS

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível (CAPES) e ao Instituto Federal do Paraná - Umuarama / PR pelas análises do ATR-FTIR.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

João Gabriel da Silva Andrade: Conceituação, análise formal, metodologia, validação de resultados, redação da minuta (1^a versão); Carlos Eduardo Porto: Conceituação, análise formal, redação; Wardleison Moreira Martins: metodologia e supervisão; Vagner Roberto Batistela: supervisão, revisão e edição; Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante: supervisão, revisão e edição.

DECLARAÇÃO DE CONFLITO DE INTERESSES

Os autores declaram não ter conhecimento financeiro, concorrentes, interesses ou relações pessoais que possam ter parecido influenciar o trabalho relatado neste artigo.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, Mohd Azmier et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by peanut shell based activated carbon. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], mar. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.789>.
- AZAARE, Louis et al. Co-hydrothermal carbonization of pineapple and watermelon peels: effects of process parameters on hydrochar yield and energy content. **Bioresource Technology Reports**, [S.L.], v. 15, set. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100720>.

BATISTELA, Vagner Roberto et al. ZnO supported on zeolites: photocatalyst design, microporosity and properties. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 513, p. 20-27, jan. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.023>.

CEMIN, Alexandra et al. Characterization and use of a lignin sample extracted from Eucalyptus grandis sawdust for the removal of methylene blue dye. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 170, p. 375-389, fev. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.155>.

CERQUEIRA, Pedro Henrique Alcântara de *et al.* Análise dos resíduos madeireiros gerados pelas serrarias do município de Eunápolis-BA. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 4, p. 506-510, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2012.051>.

CHOWDHURY, Arif et al. Activated 270arbone loaded with Ni-Co-S nanoparticle for superior adsorption capacity of antibiotics and dye from wastewater: kinetics and isotherms. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 125868-0, nov. 2020. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125868](http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125868)

DO, Tra Huong et al. Study on methylene blue adsorption of activated carbon made from Moringa oleifera leaf. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 38, p. 3405-3413, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.834>.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA (Brasil) (org.). **Eucalipto**. 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/florestas/transferencia-de-tecnologia/eucalipto>. Acesso em: 21 dez. 2020.

FERNÁNDEZ, Manuel *et al.* Eucalyptus x urograndis biomass production for energy purposes exposed to a Mediterranean climate under different irrigation and fertilisation regimes. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 111, p. 22-30, abr. 2018. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.01.020](http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.01.020).

HAN, Qiaoning et al. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. **Powder Technology**, [S.L.], v. 366, p. 239-248, abr. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.013>.

KE, Chuncheng *et al.* The volatilization of heavy metals during combustion of polyvinyl chloride after hydrothermal carbonization. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], p. 124825, out. 2020. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124825](http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124825).

LEE, Jongkeun; PARK, Ki Young. Conversion of heavy metal-containing biowaste from phytoremediation site to value-added solid fuel through hydrothermal carbonization. **Environmental Pollution**, p. 116127, nov. 2020. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116127](http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116127).

MADDURI, Sunith; ELSAYED, Islam; HASSAN, El Barbary. Novel oxone treated hydrochar for the removal of Pb(II) and methylene blue (MB) dye from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 260, p. 127683, dez. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127683>.

OLIVEIRA, André Vinícius Bueno de *et al.* Physicochemical modifications of sugarcane and cassava agro-industrial wastes for applications as biosorbents. **Bioresource Technology Reports**, [S.L.], v. 7, set. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100294>.

PÉREZ, S. et al. Residual biomass in Eucalyptus globulus plantations according to stand quality. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 141, p. 105699, out. 2020. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105699](http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105699).

PONCE, Julia *et al.* Alkali pretreated sugarcane bagasse, rice husk and corn husk wastes as lignocellulosic biosorbents for dyes. **Carbohydrate Polymer Technologies And Applications**, [S.L.], v. 2, dez. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100061>.

QIAN, Wei-Cong *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 157, p. 300-306, ago. 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.088>.

ROMÁN, S. et al. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 103, n. 10, p. 78-83, nov. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.009>.

SANTOS, Luciana Nunes dos *et al.* Peach palm and cassava wastes as biosorbents of tartrazine yellow dye and their application in industrial effluent. **Scientia Plena**, [S.L.], v. 17, n. 5, 1 jul. 2021. Associação Sergipana de Ciência. <http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2021.054201>.

SHARMA, Vishal et al. On the rapid and non-destructive approach for wood identification using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. **Vibrational Spectroscopy**, [S.L.], v. 110, p. 103097, set. 2020.

WANG, Huifeng et al. Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: experiments, characterization and advanced modelling. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], p. 128116, dez. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.128116>.