



CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA: PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES E CATALISADORES

MATERIALS AND ENERGY SOURCE: APPLICATIONS

PROF. PHD. SÉRGIO BOTELHO DE OLIVEIRA



SERGIO.OLIVEIRA@IFG.EDU.BR

PHD MATERIALS AND CATALYSIS

FEDERAL INSTITUTE OF GOIÁS - BRAZIL, GOIÂNIA CAMPUS

Rio de Janeiro, Brasil

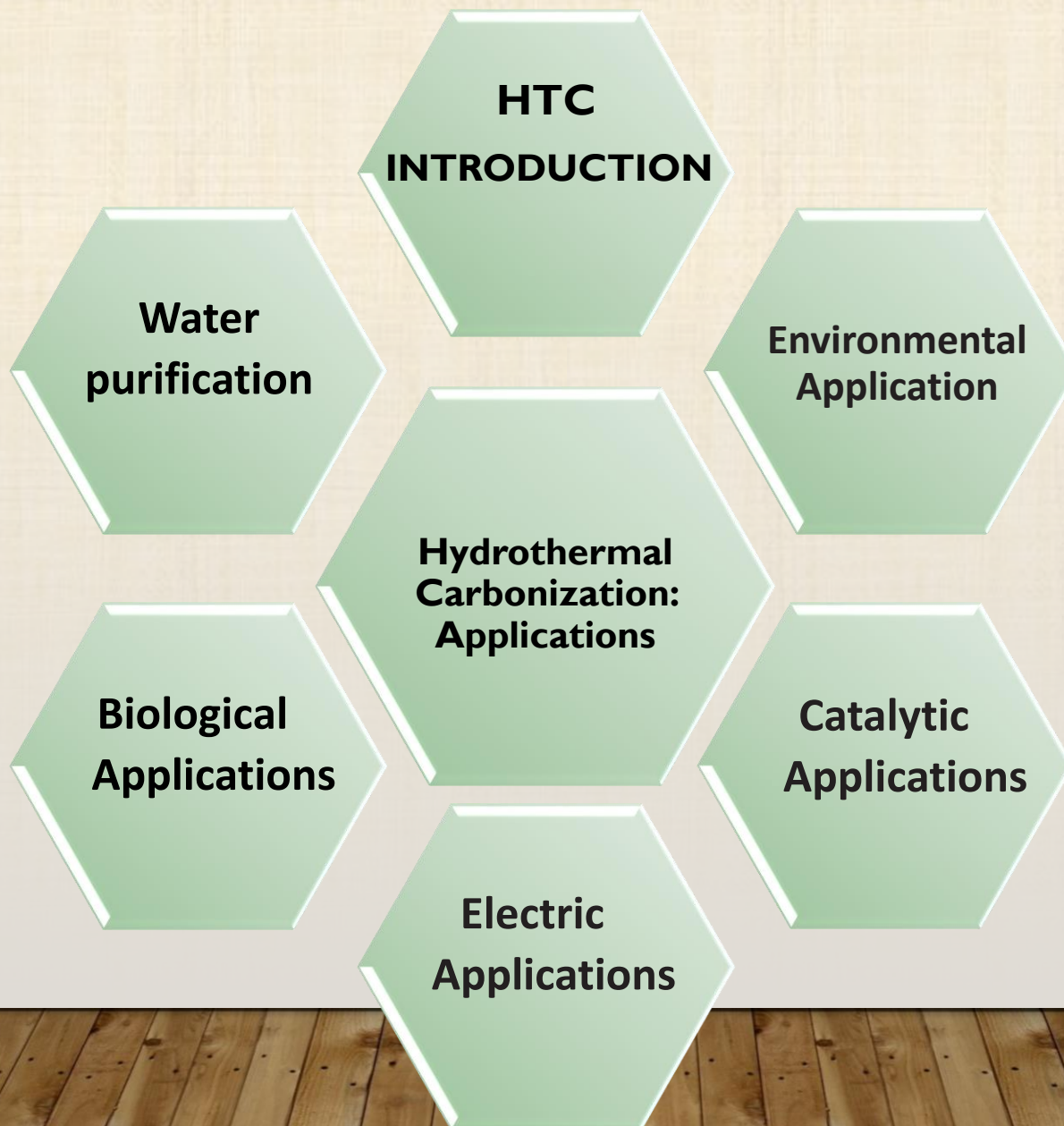
16 de novembro de 2022

Team:

- PhD. Sérgio Botelho de Oliveira, Ind. Chemistry, IFG;
- PhD. Danna Pereira Barbosa, Chemistry, PUC/UFG;
- PhD. Christian Gonçalves Alonso, Chemistry Eng., UFG;
- PhD. Thiago Soares Silva Ribeiro, Ind. Chemistry, UFG.
- PhD Sarah Silva Brum, Chemistry Eng., UNB;
- PhD Romário Victor Pacheco Antero, Chemistry, IFGoiano;
- PhD Satu Aneli Ojala, Chemistry Eng., OU
- PhD Velma Beri Kimb Yaa, Envir. Eng., OU



Presentation Topics



HTC - INTRODUÇÃO

“Teoria da formação do carvão.”: A biomassa se transforma naturalmente em carvão ou turfa, mas o processo leva de centenas (turfa) a milhões (antracito) de anos.

“Tecnologia de processo físico-químico para transformar resíduos orgânicos úmidos em um reator em baixas e médias temperaturas e pressões sob a presença de catalisadores (reação Autógena).

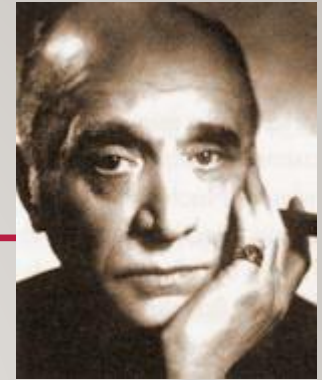
(Bergius, 1913): Transformação hidrotérmica de celulose em materiais semelhantes ao carvão



< 200 °C



< 2mPa = 20
Bars



Friedrich Bergius
1884-1949

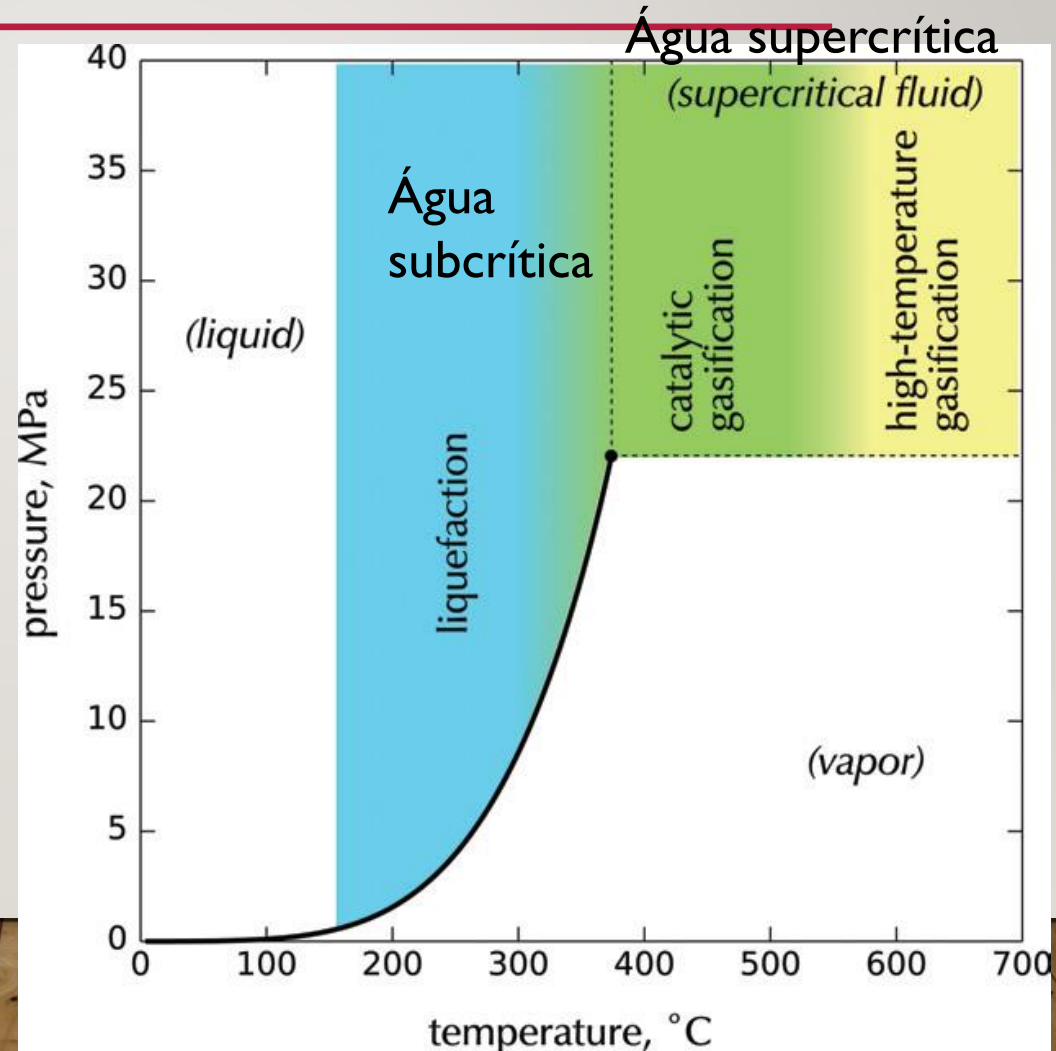
HTC foi desenvolvido
pelo químico
Friedrich Bergius em
1913

Simula a coalificação natural

Regiões de processamento hidrotérmico referenciadas ao diagrama de fases pressão-temperatura da água.

Temperatura Crítica:
374 °C: a água se
transforma de um solvente
polar para apolar como o
hexano.

Subcrítica: entre 160 e 374
°C

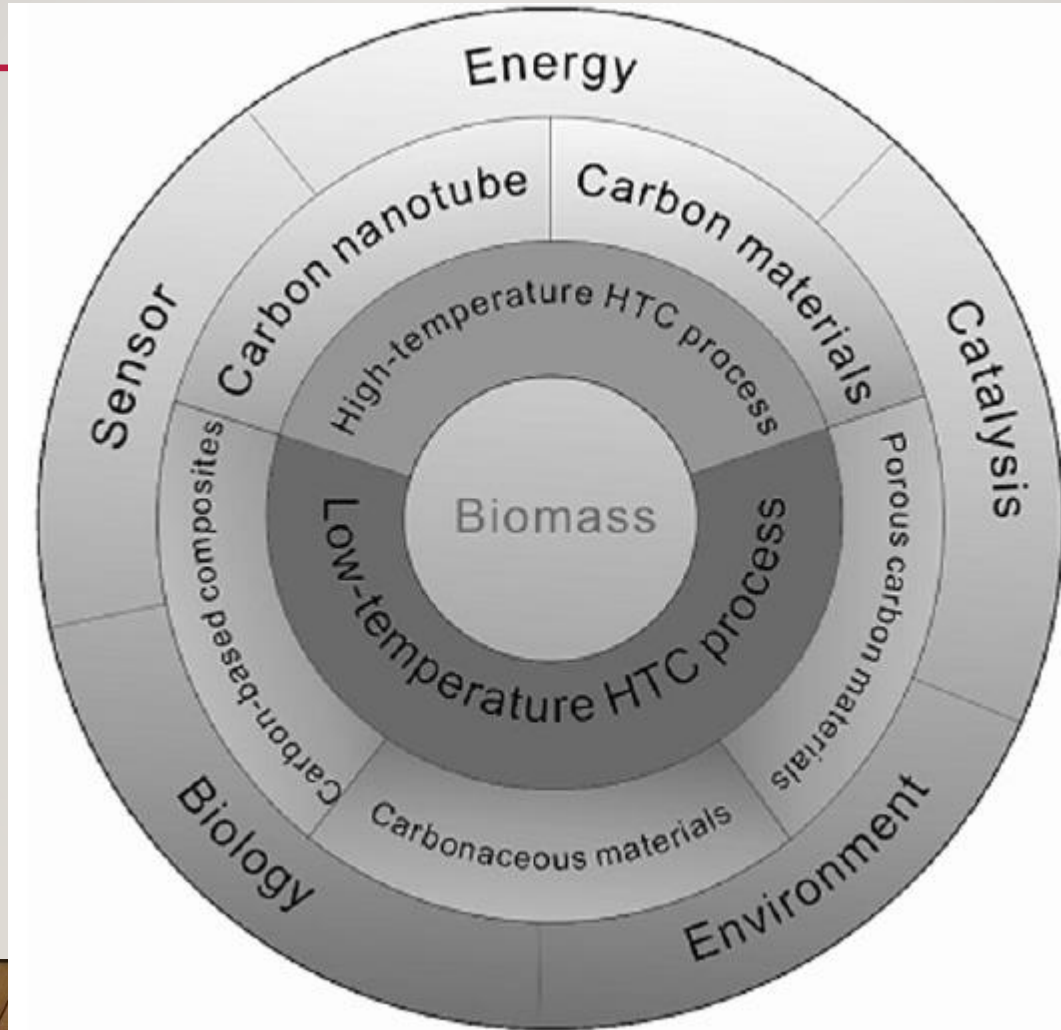


CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS FUNCIONAL A PARTIR DE BIOMASSA POR REAÇÃO AUTOGÊNICA.

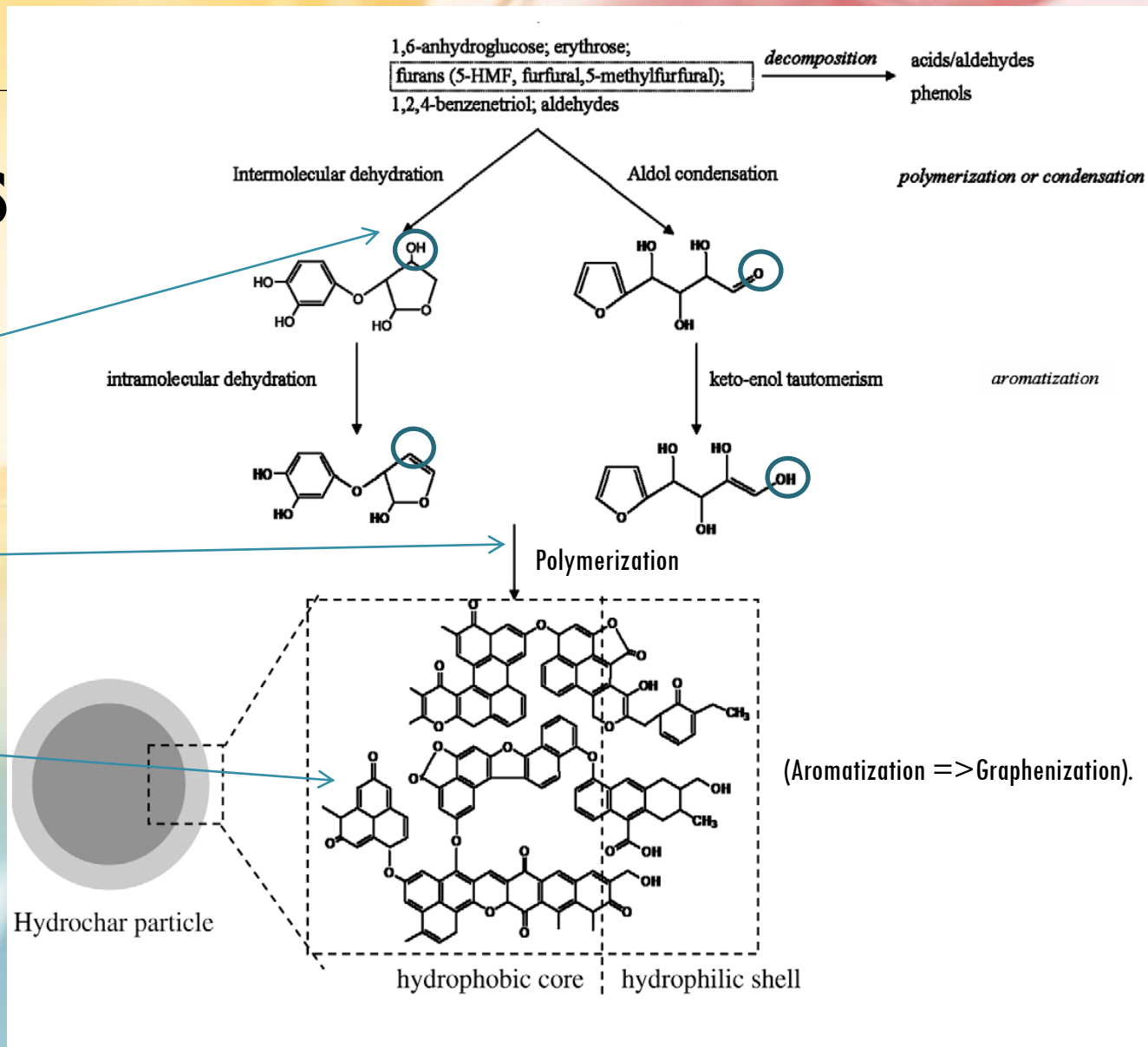
HYDROCHAR TEM MORFOLOGIAS ESPECIAIS, COMO NANOESFERAS, NANOCABOS, NANOFIBRAS, SUBMICROCABOS, SUBMICROTUBOS E ESTRUTURAS POROSAS, MAS TAMBÉM CONTÉM GRUPOS FUNCIONAIS QUE PODEM MELHORAR MUITO A HIDROFILICIDADE E A REATIVIDADE QUÍMICA DE REAÇÕES ANFIFÍLICAS.

HTC: técnica poderosa para a síntese de materiais valiosos de carbono a partir de biomassa, especialmente biomassa bruta.



HTC-TRÊS PASSOS

- (1) Desidratação do carboidrato para (hidroximetil) furfural;
- (2) Polimerização para polifuranos;
- (3) Carbonização via Desidratação intermolecular (Aromatização => Grafenização).





HTC CELULOSE – MECANISMO PROPOSTO

Resumo do mecanismo proposto para a formação de hidrochar a partir de celulose:

- (i) hidrólise de cadeias de celulose;
- (ii) desidratação e fragmentação em produtos solúveis de monômeros provenientes da hidrólise da celulose;
- (iii) polimerização ou condensação dos produtos solúveis;
- (iv) aromatização dos polímeros formados;
- (v) aparecimento de uma pequena explosão de nucleação;
- (vi) crescimento dos núcleos formados por difusão e ligação de espécies da solução à superfície dos núcleos.

Aplicações Ambientais

- HTC representa um processo fácil, verde e escalável.

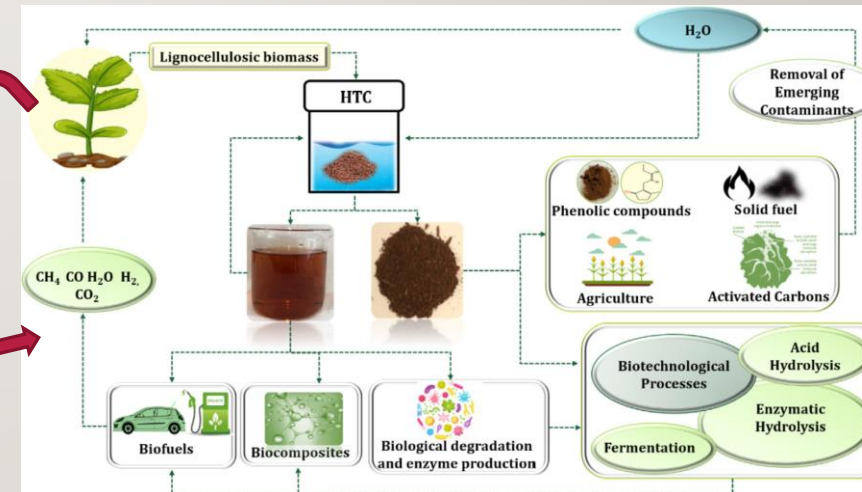
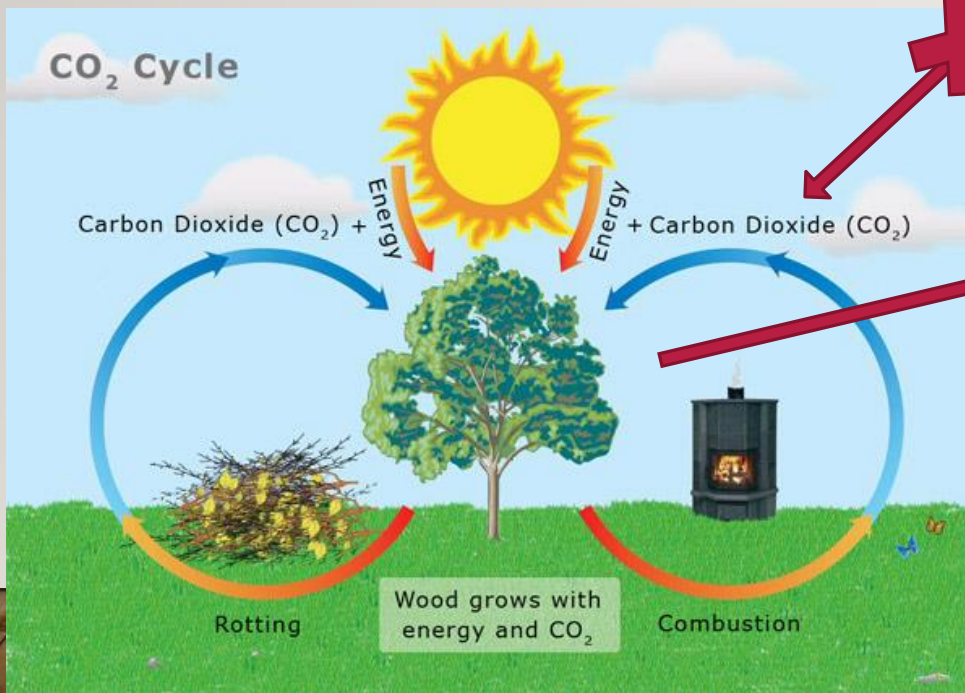
- Obtenção de várias nanoestruturas de carbono e híbridas com aplicações práticas.

Base de preços da HTC está bem abaixo de qualquer número de processos petroquímicos correspondentes.

HTC pode transformar biomassa bruta em compostos de carvão menos degradáveis, que representam um grande conversor de carbono com maior eficiência para capturar CO₂ da atmosfera.

Aplicações Ambientais

Como a HTC opera com biomassa, os produtos HTC são essencialmente sustentáveis, próximos das operações de "CO₂-neutro". Além disso, se esses produtos forem usados em longa duração o "balanço de CO₂ será negativo".

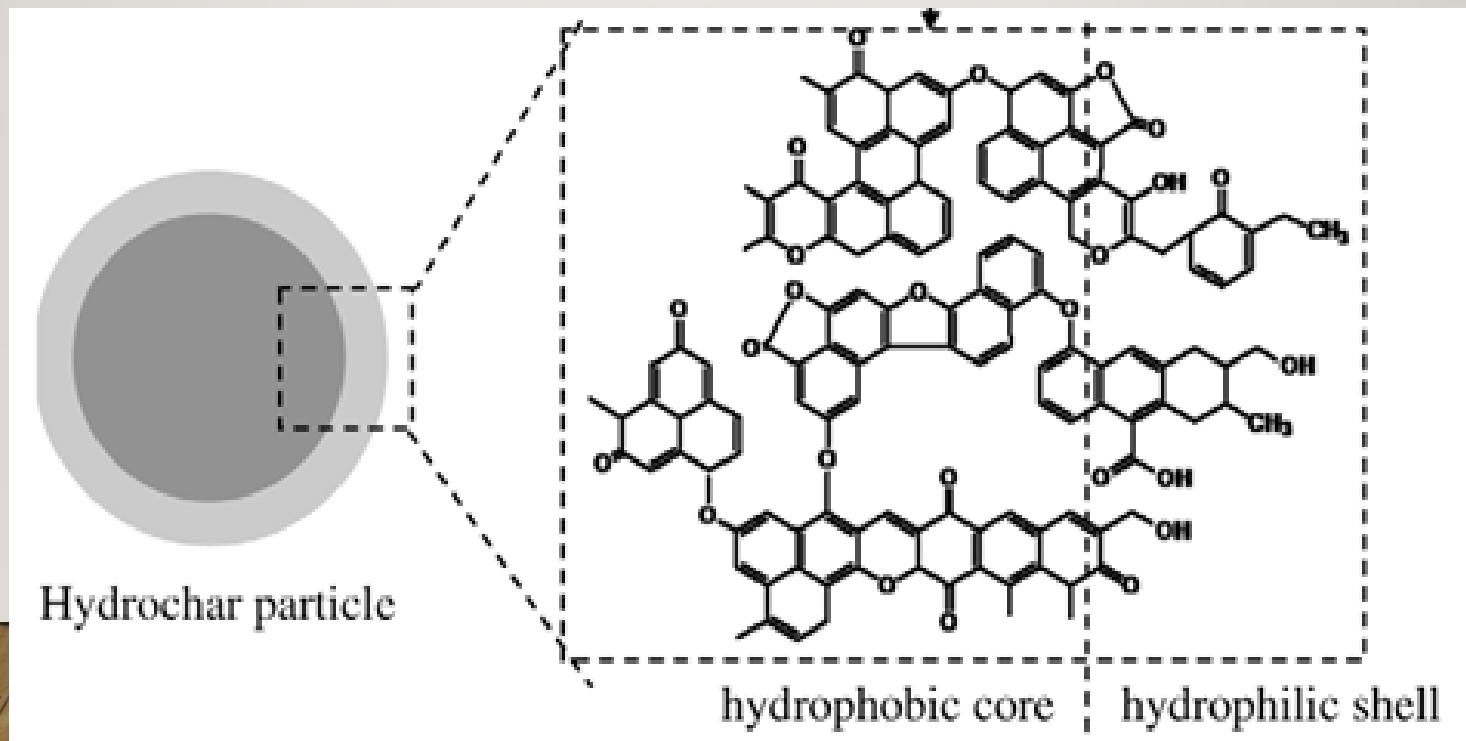


<https://www.ctsweep.com/blog/top-sweep-stories/wood-burning-and-the-carbon-footprint/>

Aplicações Ambientais

HYDROCHAR – ADSORVENTE

A superfície do Hydrochar contém muitos grupos funcionais para atuar como potenciais locais de sorção de íons de metais tóxicos, pesticidas e resíduos de drogas.



Aplicações Ambientais

HYDROCHAR – ADSORVENTE

Hydrochar-derived adsorbent for the removal of diclofenac from aqueous solution

Velma Beri Kimbi Yaah¹ · Mohamed Zbair² · Sérgio Botelho de Oliveira³ · Satu Ojala¹



Aplicações Ambientais

HYDROCHAR – ADSORVENTE

Hydrochar-derived adsorbent for the removal of diclofenac from aqueous solution

Velma Beri Kimbi Yaah¹ · Mohamed Zbair² · Sérgio Botelho de Oliveira³ · Satu Ojala¹

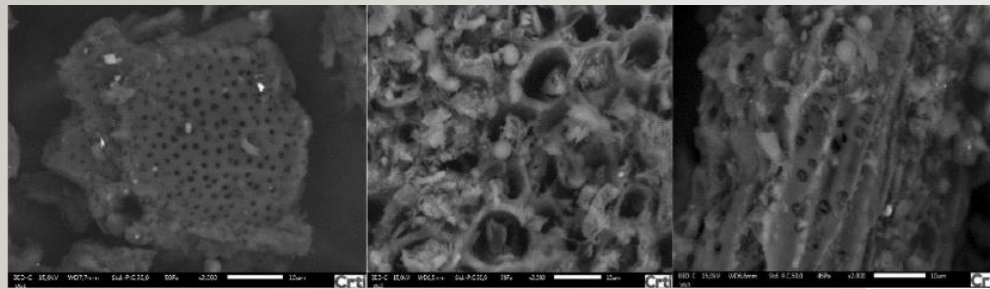
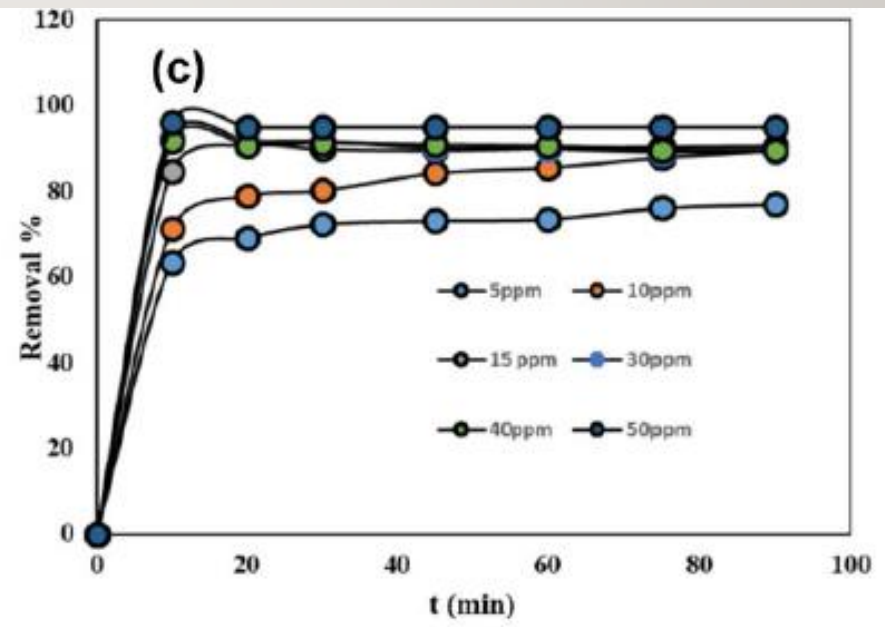


Figure 2 shows the SEM micrographs of the dried palm kernel shells (PKS), hydrochar (PKH) and hydrochar-derived adsorbent (PKC) at 2000 × magnification. It can be observed that pores are homogenously distributed on the surface of the dried palm kernel shells. After hydrothermal carbonization, the pores are widened.



Effect of adsorbent mass and contact time on the removal efficiency of DCF. Effect of DCF concentration on the removal of DCF at pH 2 (Total liquid volume 100 mL; experiments were carried out at room temperature)

Aplicações Ambientais

HYDROCHAR – CONDICIONADOR DE SOLO

O hidrocarvão contribui significativamente para as propriedades benéficas do solo, tanto física quanto quimicamente (“Terra preta do Índio”).

Experimentos de misturar solo com carvão hidrotermal e estudar seu efeito no crescimento das plantas estão bem avançados, e os resultados parecem muito promissores.

O método abre uma nova porta para a produção de materiais carbonáceos para aplicação em solo arável.

Aplicações Ambientais

HYDROCHAR – CONDICIONADOR DE SOLO

Tatiane Melo, Michael Bottlinger, Elke Schulz, Wilson Mozena, Sérgio Oliveira, Adelmo Filho, Ali El-Naggar, Nanthi Bolan, Hailong Wang, Yong Sik, Jörg Rinklebe (2019).

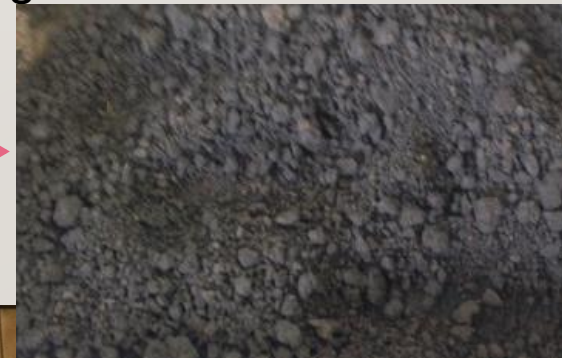
Management of biosolids-derived hydrochar (Sewchar): Effect on plant germination, and farmers' acceptance

Matéria-prima: lodo da estação de tratamento de efluentes em Goiânia/Goiás, Brasil, após processo de centrifugação.

O Sewchar foi produzido pela HTC, pH 4,5 e tempo de residência de 4 h no IFG, Brasil. Temperatura $190 \pm 4,6$ °C e pressão $12 \pm 1,7$ bar.



O uso de HYDROCHAR de lodo de esgoto como biofertilizante



Aplicações Ambientais

HYDROCHAR – CONDICIONADOR DE SOLO

Tatiane Melo, Michael Bottlinger, Elke Schulz, Wilson Mozena, Sérgio Oliveira, Adelmo Filho, Ali El-Naggar, Nanthi Bolan, Hailong Wang, Yong Sik, Jörg Rinklebe (2019).

Management of biosolids-derived hydrochar (Sewchar): Effect on plant germination, and farmers' acceptance

Conclusão Geral:

O HTC afetou as propriedades físico-químicas dos biossólidos, com promoção de desenvolvimento da estrutura dos poros.

Atividade superficial de Sewchar, com maior potencial de retenção de água e nutrientes e capacidade de troca catiônica que os biossólidos padrão.

O experimento de germinação indicou que o Sewchar, com razoável taxa de aplicação no campo, tem bom potencial como corretivo do solo.

Aplicações Catalíticas

Os materiais HYDROCHAR podem ser usados como suportes para partículas metálicas para diferentes aplicações catalíticas devido à sua alta área superficial e funcionalidade.

Uma etapa de hibridização de materiais inorgânicos funcionais na carbonização hidrotérmica de biomassa também é útil para gerar sistemas de catalisadores funcionais.

O processo HTC ocorre na presença de sais metálicos, que podem ser reduzidos in situ pelos grupos funcionais das matérias-primas, resultando em materiais de carbono carregados com nanopartículas metálicas.

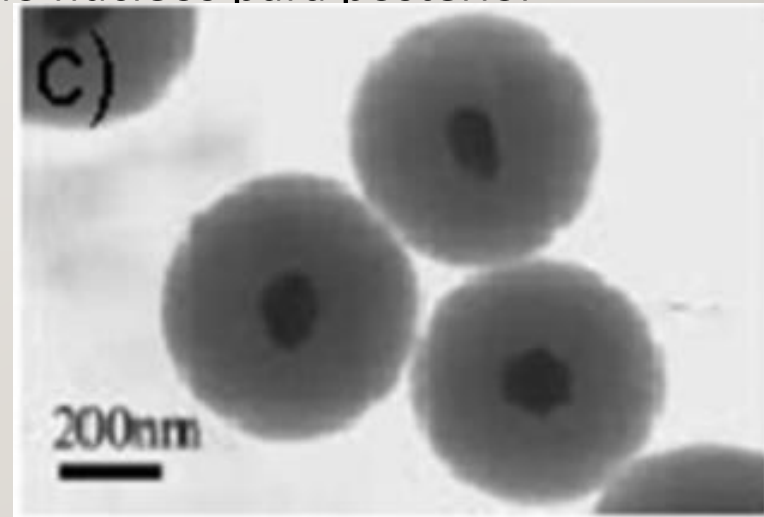
Aplicações Catalíticas

Materiais Híbridos

Li et al (2004): esferas de carbono hidrotermal obtidas a partir de glicose com nanopartículas de metais nobres.

Microesferas de carbono sintetizadas com nanopartículas de prata encapsuladas em carbono por redução hidrotérmica in situ de íons de metais nobres com glicose, ou usando nanopartículas de prata como núcleos para posterior formação de esferas de carbono.

Fig. Esferas de carbono com núcleo de prata - resultado do encapsulamento de sementes de nanopartículas de prata.

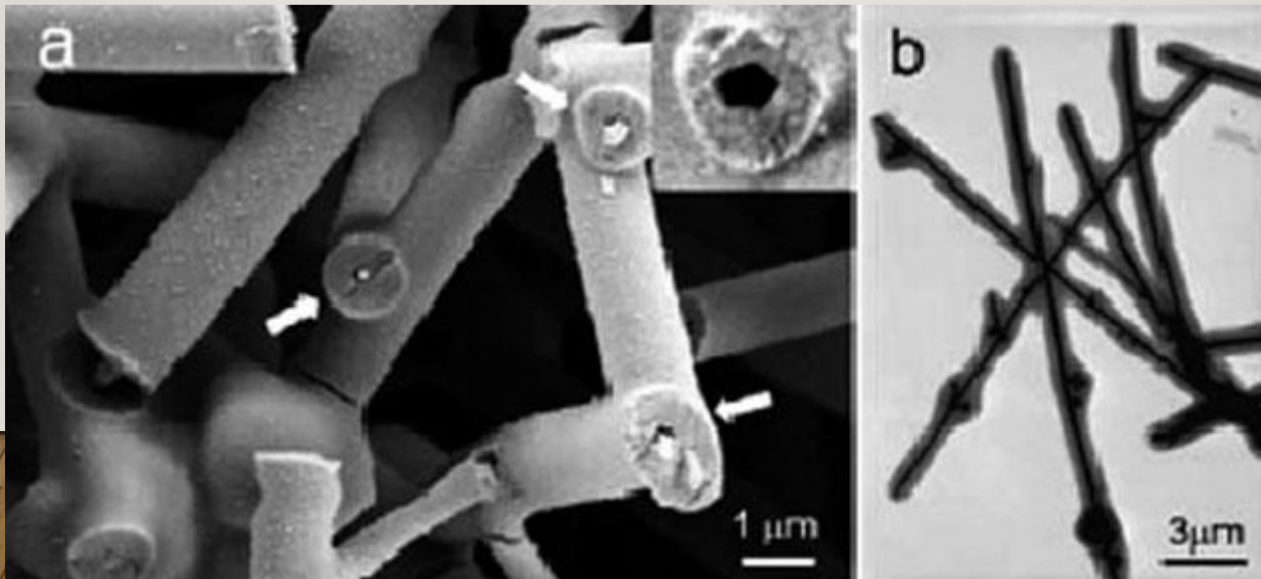


Aplicações Catalíticas

Materiais Híbridos

Yu et al (2004) produziram nanocabos Ag@carbono via HTC de amido, na presença de AgNO_3 , levando à formação de nanocabos híbridos carbono/Ag em uma única etapa.

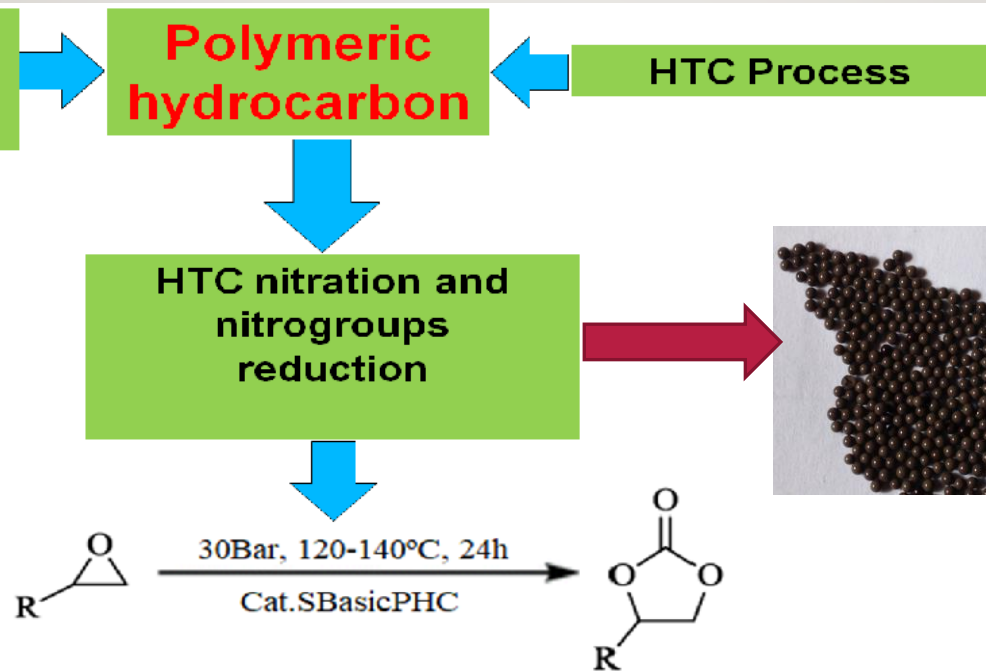
Os nanocabos de prata-carbono tiveram um comprimento de 10 μm e diâmetros totais de 1 μm com um revestimento de prata de 200–250 nm.



Aplicações Catalíticas

CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO POLIMÉRICO MESOPOROSO SUPERBÁSICO VIA CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL APLICADA NA REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO DE EPÓXIDO COM CO₂

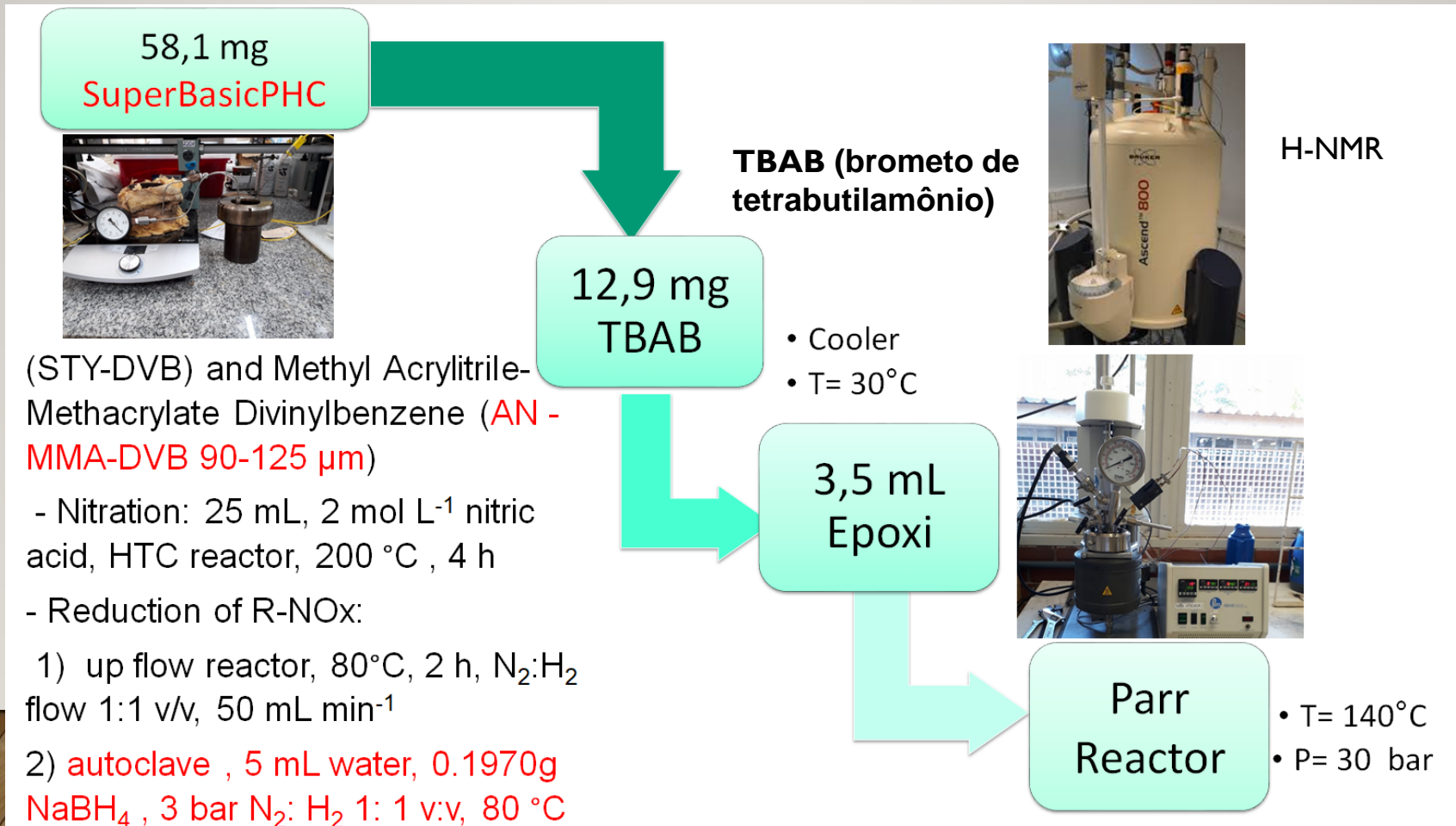
Sergio Oliveira, Hellen Faria, Danna Barbosa, Rafael Chagas, Päivi Mäki-Arvela



Aplicações Catalíticas

CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO POLIMÉRICO MESOPOROSO SUPERBÁSICO VIA CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL APLICADA NA REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO DE EPÓXIDO COM CO₂

Sergio Oliveira, Hellen Faria, Danna Barbosa, Rafael Chagas, Päivi Mäki-Arvela



Aplicações Catalíticas

CARACTERIZAÇÃO DO CARBONO POLIMÉRICO MESOPOROSO SUPERBÁSICO VIA CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL APLICADA NA REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO DE EPÓXIDO COM CO₂

Sergio Oliveira, Hellen Faria, Danna Barbosa, Rafael Chagas, Päivi Mäki-Arvela

Conclusão Geral:

O catalisador hidrocarvão superbásico (AN - MMA - DVB) mais o cocatalisador TBAB aplicado na reação de cicloadição de epóxido com CO₂ apresentou uma seletividade de 94,0% e uma conversão de 61%, superior ao catalisador TBAB, cuja seletividade foi 87,5% e a conversão 32%.

Aplicações Eletrolíticas

O material anódico convencional – grafite – tem alta eficiência coulúmbica, mas uma capacidade específica apenas moderada (372 mAhg^{-1});

Os materiais com maiores capacidades específicas teóricas como o silício são explorados como nanoestruturas.

No entanto, estes candidatos têm duas desvantagens comuns:

- baixa condutividade;
- grande mudança de volume durante o ciclo de inserção/extração de Li^+ , que causa a desintegração do material e o desaparecimento da nanoestrutura inicial otimizada, portanto levando a um desempenho cíclico muito ruim.

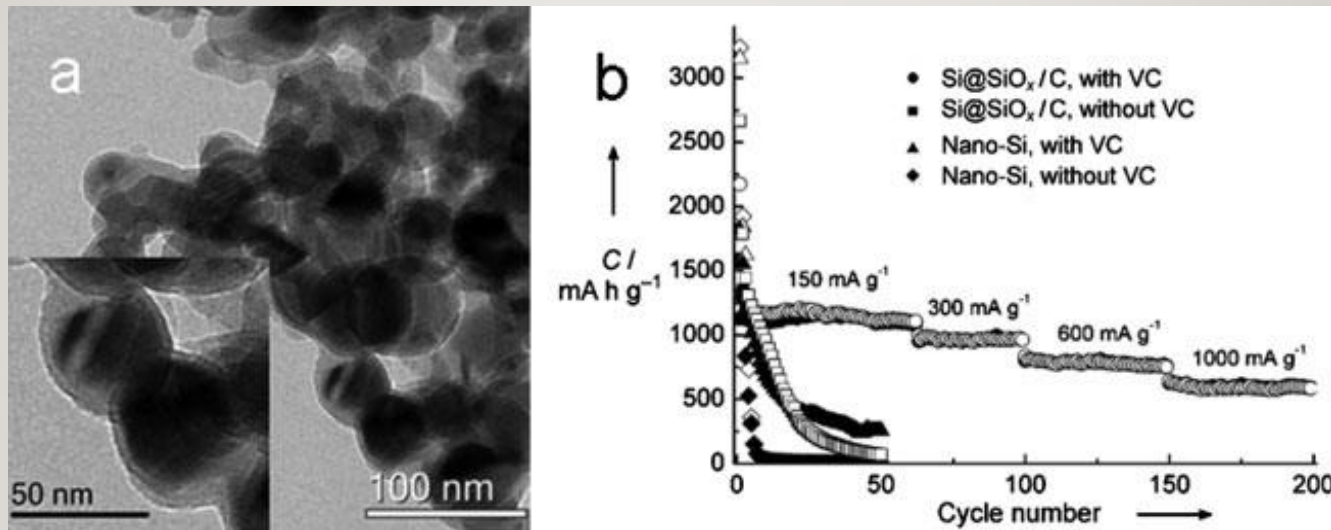
Aplicações Eletrolíticas

Para resolver esses problemas:

- Aplicar nanoestruturas ocas ou mesoporosas como eletrodo, pois o espaço vazio serve como uma boa almofada para a mudança de volume.
- Revestir uma camada de carbono flexível na superfície da partícula para aumentar a condutividade e absorver o estresse pela mudança de volume.

Aplicações Eletrolíticas

Y. S. Hu et al. (Chem. Int. Ed. 2008, 47, 1645) sintetizaram um nanocompósito $\text{Si@SiO}_x\text{-C}$ via processo HTC seguido por uma etapa de carbonização em baixa temperatura, resultando numa capacidade específica superior de armazenamento de lítio.



a) Imagens TEM do $\text{Si@SiO}_x\text{-C}$

b) Ciclagem e desempenho de taxa de eletrodos Si@SiO_x e $\text{Si@SiO}_x\text{-C}$ -nanocompósito ciclados em carbonato de vinileno (VC) livre e 1M LiPF₆ contendo VC em soluções EC/DMC (carbonato de etileno e carbonato de dimetil) (símbolos sólidos: carga; símbolos vazios: descarga)

Purificação de Água

O processo HTC produz materiais de carbono com alta carga de grupos funcionais.

Development and Characterization of Composite Carbon Adsorbents with Photocatalytic Regeneration Ability: Application to Diclofenac Removal from Water

Velma Yaah, Satu Ojala, Hamza Khallok, Tiina Laitinen, Marcin Selent, He Zhao, Rafal Sliz and Sergio Oliveira

Os compósitos foram preparados por HTC de casca de palmiste, TiO_2 e W ($200\text{ }^\circ\text{C}$) seguido de ativação a $400\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de N_2 . Para avaliar a regeneração usando luz, experimentos fotocatalíticos foram realizados sob luz UV-A, UV-B e luz visível.



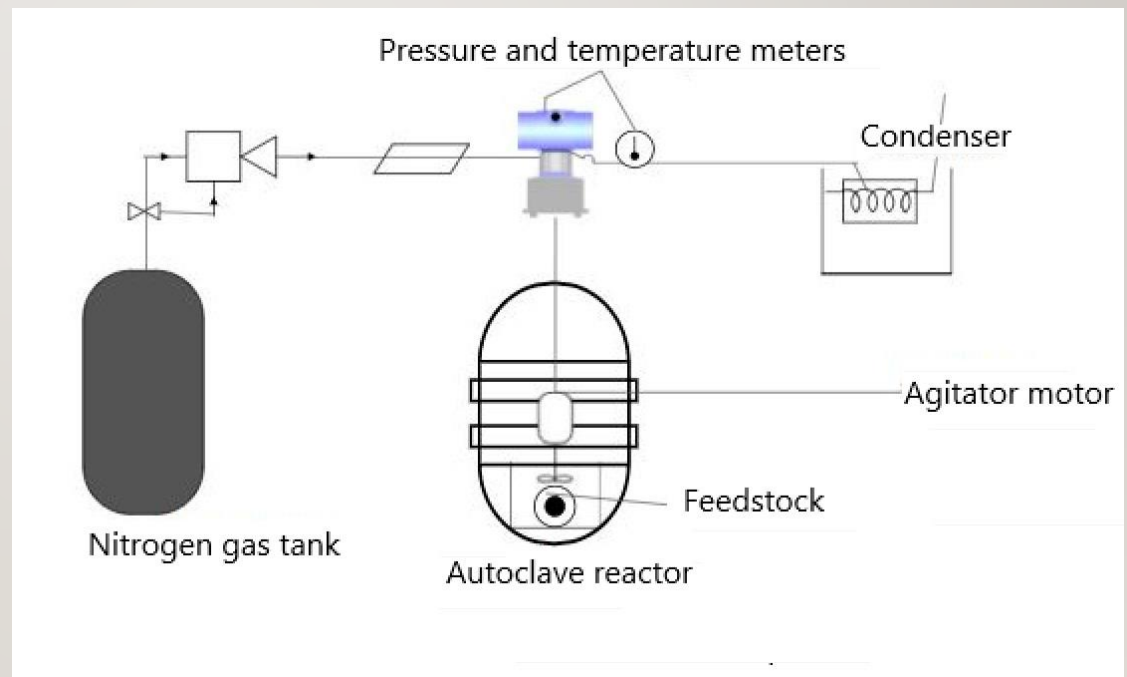
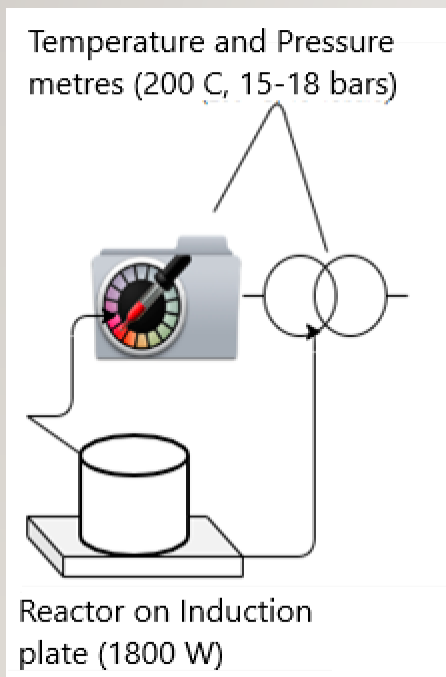
Annular batch photoreactor
Oulu University Laboratory

Purificação de Água

O processo HTC produz materiais de carbono com alta carga de grupos funcionais.

Development and Characterization of Composite Carbon Adsorbents with Photocatalytic Regeneration Ability: Application to Diclofenac Removal from Water

Velma Yaah, Satu Ojala, Hamza Khallok, Tiina Laitinen, Marcin Selent, He Zhao, Rafal Sliz and Sergio Oliveira



Esquema de (a) o reator de carbonização hidrotérmica (HTC) e (b) a configuração de ativação

Purificação de Água

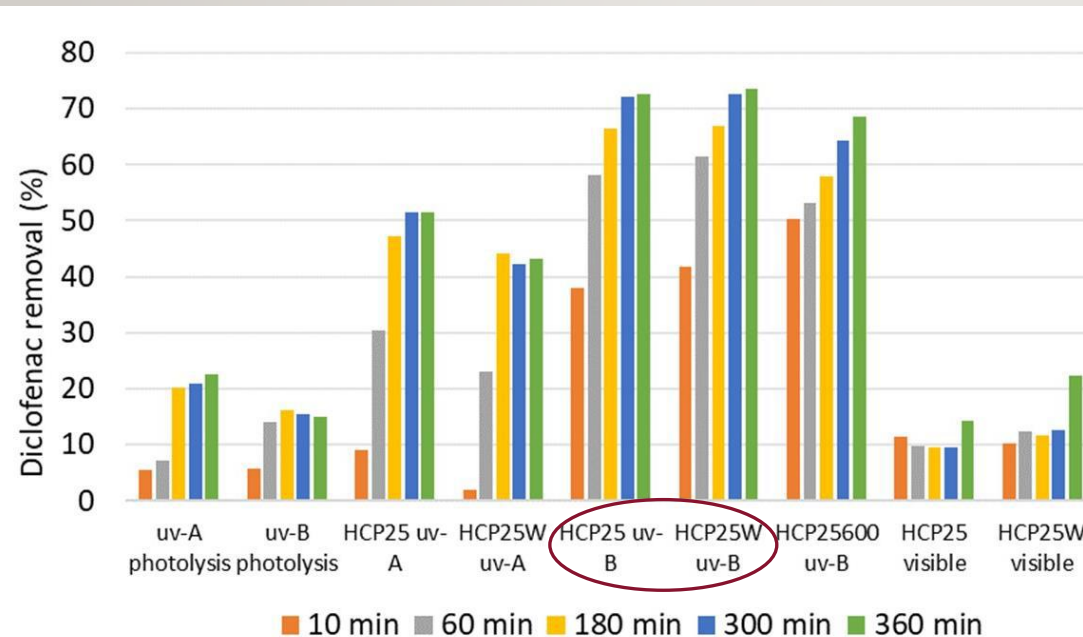
O processo HTC produz materiais de carbono com alta carga de grupos funcionais.

Development and Characterization of Composite Carbon Adsorbents with Photocatalytic Regeneration Ability: Application to Diclofenac Removal from Water

Velma Yaah, Satu Ojala, Hamza Khallok, Tiina Laitinen, Marcin Selent, He Zhao, Rafal Sliz and Sergio Oliveira

Um máximo de 74% de remoção de DCF do adsorvente foi observado com o compósito contendo TiO_2 , carbono e W (HCP25W) sob irradiação UV-B, tempo 360 min e pH não ajustado (~5).

Resultados quase semelhantes foram observados para o material sem tungstênio.



Purificação de Água

O processo HTC produz materiais de carbono com alta carga de grupos funcionais.

Development and Characterization of Composite Carbon Adsorbents with Photocatalytic Regeneration Ability: Application to Diclofenac Removal from Water

Velma Yaah, Satu Ojala, Hamza Khallok, Tiina Laitinen, Marcin Selent, He Zhao, Rafal Sliz and Sergio Oliveira

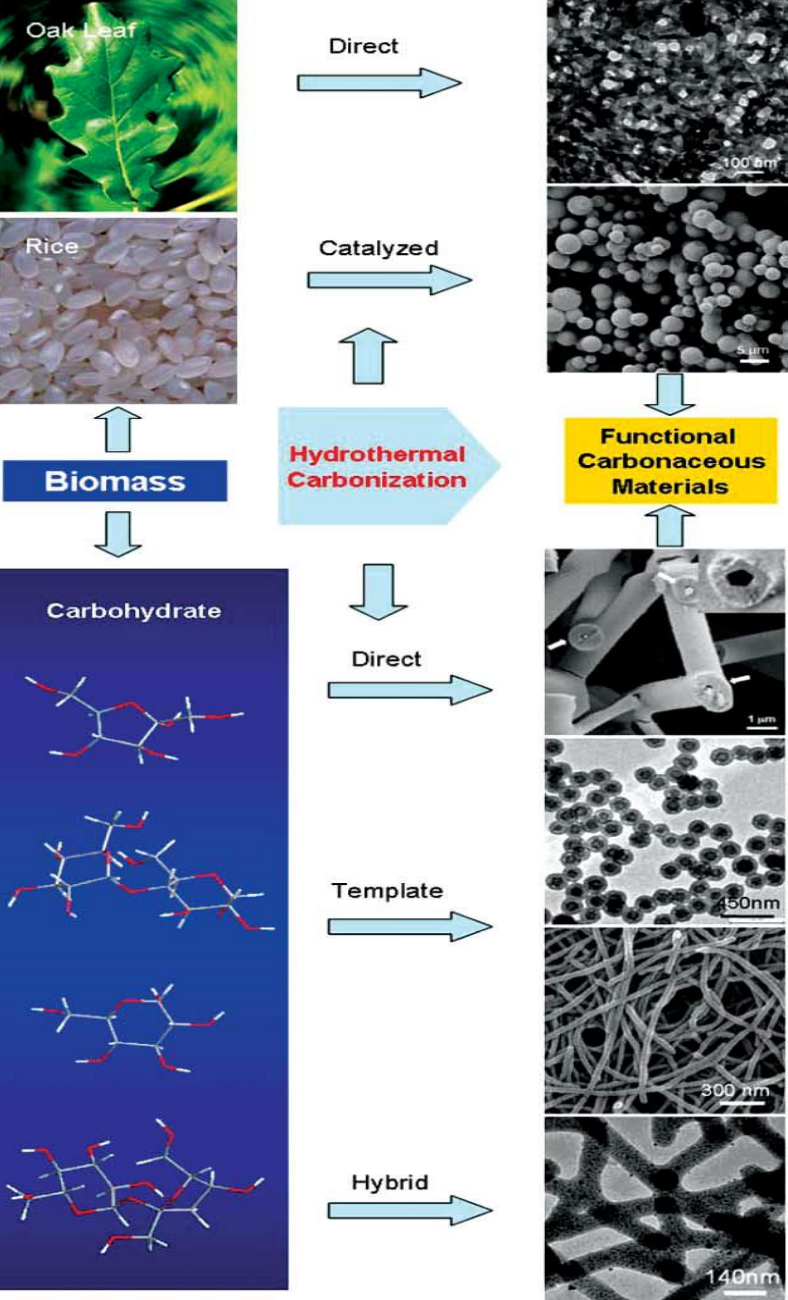
Conclusão Geral:

Os experimentos de regeneração foram realizados usando HCP25 e luz UV-B. Os resultados foram bem sucedidos e a capacidade de adsorção foi completamente recuperada.

Isso mostra o potencial deste método para reduzir os efeitos da poluição secundária de adsorventes de carbono em fim de ciclo de vida.

Referências

- Velma Yaah, Satu Ojala, Hamza Khallok, Tiina Laitinen, Marcin Selent, He Zhao, Rafal Sliz and Sergio Oliveira. Development and Characterization of Composite Carbon Adsorbents with Photocatalytic Regeneration Ability: Application to Diclofenac Removal from Water. Catalysts **2021**, 11, 173.
- Tatiane Medeiros Melo, Michael Bottlinger, Elke Schulz, Wilson Mozena Leandro, Sérgio Botelho de Oliveira, Adelmo Menezes de Aguiar Filho, Ali El-Naggarg, Nanthi Bolani, Hailong Wang, Yong Sik Ok, Jörg Rinklebe. Journal of Environmental Management Volume 237, 1 May 2019, Pages 200-214.
- Alves, Andreia Cristina Fonseca ; Antero, Romario Victor Pacheco ; De Oliveira, Sergio Botelho ; Ojala, Satu Anneli ; Scalize, Paulo Sérgio . Activated carbon produced from waste coffee grounds for an effective removal of bisphenol-A in aqueous medium. Environmental Science and Pollution Research , v. 26, p. 24850-24862, 2019.
- S. R. Guo, J.Y. Gong, P. Jiang, M. Wu, Y. Lu, S. H. Yu, Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 872.
- Y. M. Li, J. H. Li, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 14216.
- X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee, L. A. Archer, Chem. Mater. 2008, 20, 6562.
- W. M. Zhang, X. L. Wu, J. S. Hu, Y. G. Guo, L. J. Wan, Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 3941.
- Y. S. Hu, R. Demir-Cakan, M. M. Titirici, J. O. Muller, R. Schlogl,
- M. Antonietti, J. Maier, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 1645.
- R. D. Cakan, M. M. Titirici, M. Antonietti, G. L. Cui, J. Maier, Y. S. Hu, Chem. Commun. 2008, 3759.
- X. L. Li, T. J. Lou, X. M. Sun, Y. D. Li, Inorg. Chem. 2004, 43, 5442.
- S. H. Yu, X. J. Cui, L. L. Li, K. Li, B. Yu, M. Antonietti and H. Co^{II} lfen, Adv. Mater., 2004, 16, 1636.



OBRIGADO PELA ATENÇÃO