



EFEITO DO TEOR DE CLORETO DE COBRE (II) NA FUNCIONALIZAÇÃO IN SITU DE HYDROCHAR DO BAGAÇO DE CANA PARA CAPTURA DE CO₂

Evandro A. C. Duarte^{1,2}, Shuhan Xu², Zhenyu Kang², Shuang Wang², Leonardo M. dos Santos¹, Lei Li³, Bin Gao², Franciele L. Bernard¹.

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PGETEMA; Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 90619-900, Brasil.

²Departamento de Engenharia Civil e Meio Ambiente; Rensselaer Polytechnic Institute – RPI, Troy, NY, 12180, EUA.

³Departamento de Química, Western Kentucky University, Bowling Green, KY, 42101, EUA.

e-mail: evandro.duarte@acad.pucrs.br

Palavras-Chave: Carbonização hidrotérmica, catálise, adsorção.

Introdução

O aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂), principal gás do efeito estufa, emitido a atmosfera e a necessidade de reduzir as emissões associadas as atividades industriais têm gerado buscas por tecnologias capazes de mitigar esse problema (Afuye and Tolios 2026). Paralelamente, o gerenciamento de resíduos agroindustriais, como o bagaço de cana-de-açúcar, maior resíduo em volume gerado no Brasil, com cerca de 56 milhões de toneladas ano (Aruna et al. 2026). Este volume tem despertado o interesse para uma série de reaproveitamentos, incluindo a produção de bioenergia, biocombustível de segunda geração, produtos bioquímicos e fertilizantes (Abdul Razak et al. 2022).

Esses dois desafios apresentam potencial sinérgico para solucionar problemas em comum. O bagaço da cana-de-açúcar, é uma biomassa que tem a capacidade de ser convertida em materiais carbonáceos, como o hydrochar, um material produzido por meio de carbonização hidrotérmica (HTC), que converte a biomassa em biocarvão através do uso de água, temperatura e pressão, gerando maior valor agregado ao bagaço e contribuindo para estratégias de valorização dos resíduos da indústria sucroalcooleira (Aruna et al. 2026; Chen et al. 2026).

O hydrochar é um material que apresenta características de adsorventes, capaz de capturar poluentes em meio aquoso e gasoso, sendo assim, possível aplicá-lo em métodos capazes de capturar o CO₂ (Lilian et al. 2025).

Apesar dessas vantagens, hydrochars obtidos por carbonização hidrotérmica geralmente apresentam baixa área superficial específica e desenvolvimento limitado de porosidade, o que pode restringir sua aplicação como adsorventes para captura de CO₂. Dessa forma, estratégias de modificação podem ser utilizadas para alterar simultaneamente a estrutura e a química



superficial do material (Lilian et al. 2025). A utilização de sais metálicos durante o processo de carbonização é uma alternativa particularmente interessante, uma vez que esses compostos podem atuar como catalisadores das reações de conversão da biomassa, favorecendo processos de desidratação, descarboxilação, aromatização durante a reações de carbonização (Dang et al. 2023; F. Li et al. 2020). Estudos anteriores demonstram que cloretos metálicos podem modificar as características dos hydrochars, porém ainda são necessários estudos que relacionem o teor do sal empregado durante a carbonização hidrotérmica com as propriedades texturais e a capacidade de sorção de CO_2 do material obtido (Durak, Yarbay, and Türkmen 2026).

Neste trabalho, investigou-se o efeito da concentração de cloreto de cobre (II) (CuCl_2) empregado in situ durante a carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar sobre as características estruturais e a capacidade de sorção de CO_2 dos hydrochars. Com o objetivo de estabelecer uma relação entre a concentração de CuCl_2 empregada na HTC, as modificações promovidas na estrutura do hydrochar e seu desempenho para captura de CO_2 .

Material e Métodos

Para a produção dos hydrochars utilizou-se o bagaço de cana-de-açúcar (obtido na Florida Crystals, South Bay, Flórida, EUA), como fonte de biomassa, água deionizada e cloreto de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\geq 99.0\%$, fisher Science).

As sínteses se basearam nos estudos de (Ravi et al. 2024; Xia et al. 2019; Yang et al. 2023). No qual, o bagaço de cana-de-açúcar passou primeiramente por um moinho de bancada Zhejiang Horus Appliance HR-50B, para aumento de área de contato entre os reagentes. O bagaço de cana-de-açúcar pulverizado foi pesado em uma proporção de 1 : 6, biomassa : água deionizada, e depositado em um reator hidrotérmico de autoclave de 500 ml com câmara de PTFE, em uma manta aquecedora com agitador magnético, a 220°C , por 2 horas. Após esse período o reator foi resfriado a temperatura ambiente, as amostras foram lavadas abundantemente e secas em uma estufa a 80°C durante a noite.

O hydrochar preparadas apenas com água como solvente foram chamadas de HC. O hydrochar preparado com soluções de CuCl_2 , ao invés de água deionizada pura, com a mesma metodologia, porém com concentração de 0,14M de CuCl_2 , foi chamado de HC-Cu_0.14 e na concentração de 0,28M, foi chamado de HC-Cu_0.28.

Utilizou-se para caracterização estrutural dos hydrochars as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Hitachi SU 8020, Japão) e uma câmera com lente dupla 12 MP (grande-angular com abertura f/1.8 e ultra-angular com 120° de visão), para análise da morfologia dos materiais. O espectrômetro FTIR PerkinElmer Spectrum Two, equipado com um sensor de Reflectância Total Atenuada Universal (UATR), na faixa de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 12 varreduras por amostra, foi utilizado para determinação dos



grupos funcionais presentes na superfície das amostras. Utilizou-se o Belsorp mini X da Microtrac MRB, para determinação da área superficial específica dos materiais desenvolvidos, utilizando o método de adsorção volumétrica de gás e os valores calculados através da teoria de BET (Brunauer-Emmett-Teller), após a análise das isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Com um analisador elementar CHNS ThermoScientific FlashSMART, determinou-se a composição elementar dos hydrochars, carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S), o oxigênio (O) foi determinado pela equação 1, após a análise do teor de cinzas, na qual, adicionou-se 1g de amostra em um cadinho e calcinou-se a 550°C, por 2 horas, os testes foram realizados em triplicadas e feitos os cálculos por diferença de massa inicial e final.

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%Cinzas) \quad (\text{Equação 1})$$

Os testes de sorção de CO₂ foram realizados em uma célula de equilíbrio sólido-gás, pelo método de decaimento de pressão, a 25°C e pressões variadas, em um período de 30 minutos, conforme descrito no estudo de (Bernard et al. 2018). Os testes foram realizados em triplicatas.

Resultados e Discussão

As morfologias dos hydrochars apresentados na Figura 1, indicam que os materiais apresentaram diferentes comportamentos com as diferentes concentrações de CuCl₂. A amostra HC, apresenta uma coloração muito próxima à da biomassa, e quando analisado por MEV, nenhuma porosidade nítida foi observada, indicando uma baixa carbonização do material. A amostra HC-Cu_0.14, apresenta uma coloração marrom avermelhada, com uma estrutura com uma série de fissuras quando analisado no MEV. Já a amostra HC-Cu_0.28, apresentou uma coloração marrom opaca e estrutura com características porosa, conforme observado por MEV. Além disso, a presença de esferas, características na formação de hydrochar por meio das reações de carvão secundário, indicam uma possível intensificação das reações provocadas pela concentração mais elevada de CuCl₂ (Y. Li et al. 2021).

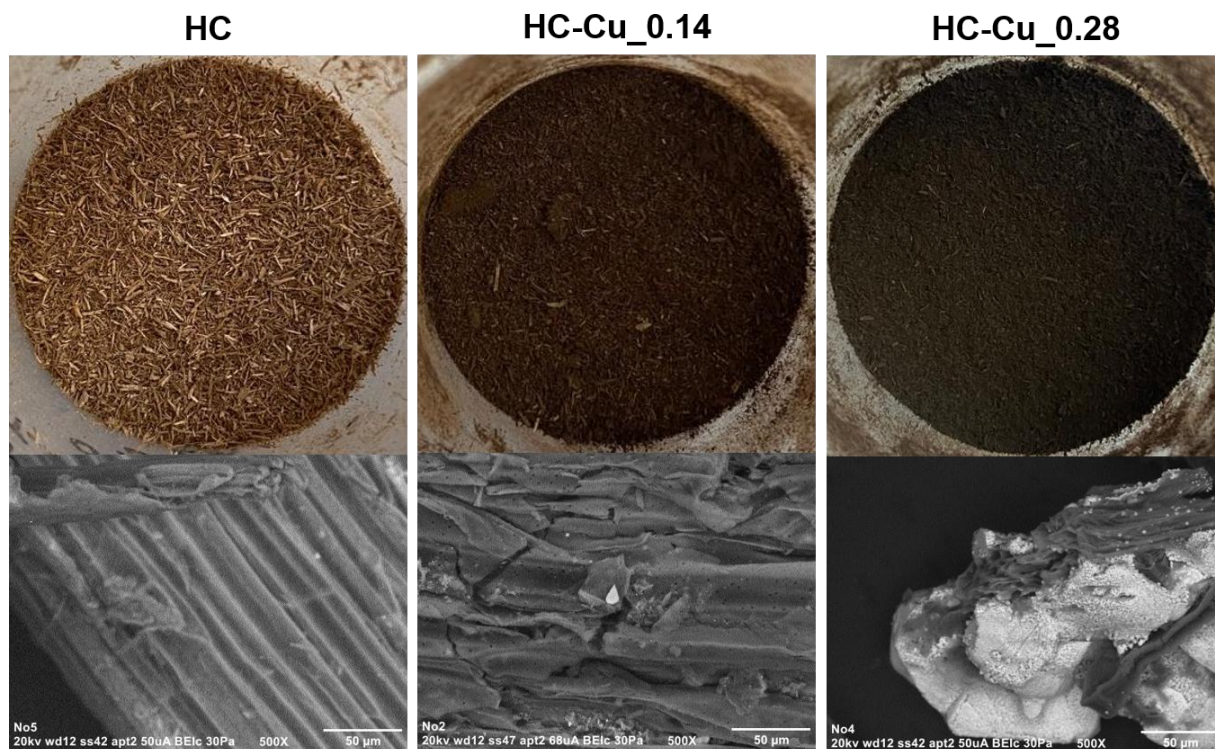


Figura 1. Morfologia das amostras HC, HC-Cu_0.14 e HC-Cu_0.28 na lente Visível e MEV de 50 µm.

Os espectros de FTIR, apresentados na Figura 2, demonstram a modificação das estruturas dos hidrochars com o aumento da concentração das soluções de CuCl_2 . Os grupos funcionais dos materiais carbonáceos oriundos de bagaço de cana-de-açúcar apresentaram as vibrações dos grupos funcionais característicos, O-H ($\sim 3340 \text{ cm}^{-1}$), C-H alifático (~ 2890 e 1365 cm^{-1}), C=O aromático ($\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$), C-H aromático ($\sim 1600, 830$ e 660 cm^{-1}), C=C aromático ($\sim 1461 \text{ cm}^{-1}$), C-O fenóis ($\sim 1217 \text{ cm}^{-1}$) e C-O aromático (~ 1200 a 1000 cm^{-1}) (Calucci and Forte 2023; Lilian et al. 2025). A superfícies dos materiais carbonáceos tiveram atenuação mais acentuada na área das bandas associadas aos grupos funcionais O-H, C-H alifático e C-O aromático, com o aumento da concentração de solução de CuCl_2 , indicando a otimização do processo de conversão da biomassa em hidrochar. A redução da área das bandas associadas a esses grupos funcionais pode estar relacionada ao favorecimento das reações de químicas desidratação, descarboxilação e aromatização, que degradam grupos funcionais superficiais como carboxila e hidroxilas (Dang et al. 2023).

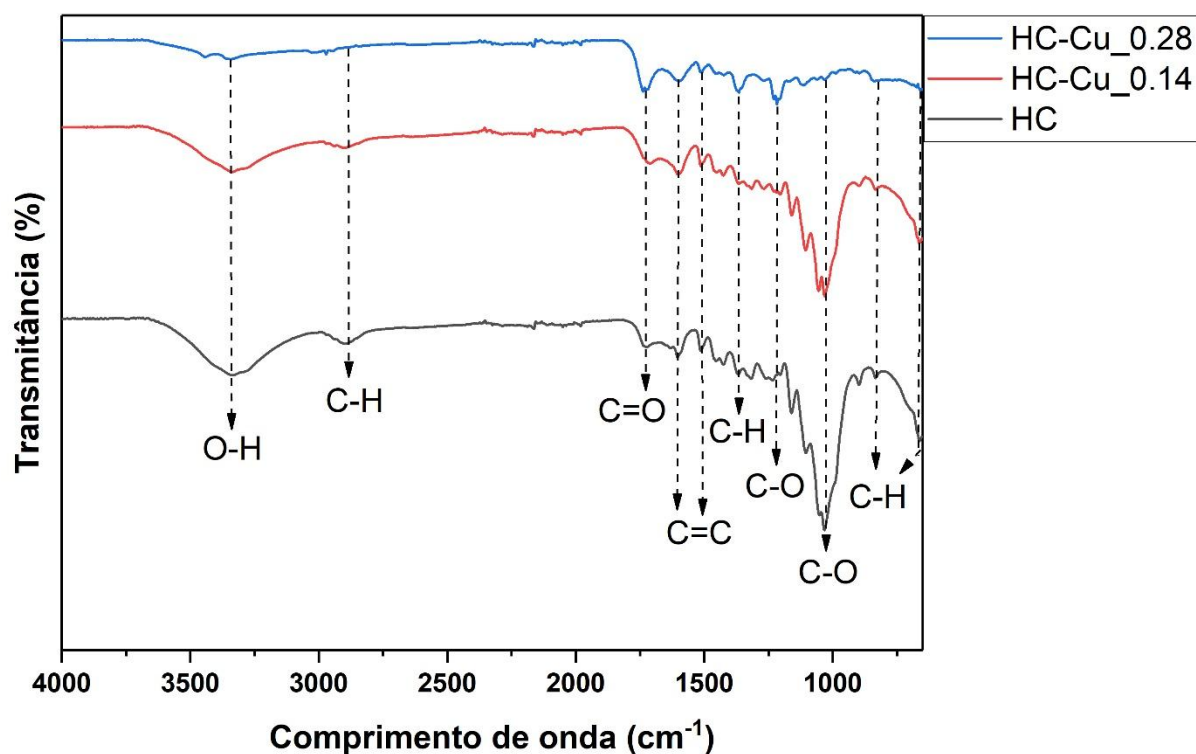


Figura 2. Espectro de FTIR das amostras HC, HC-Cu_0.14 e HC_0.28.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras de hydrochar sintetizadas são apresentadas na Figura 3. De acordo com a classificação designada pelo IUPAC os materiais desenvolvidos apresentam isotermas do tipo II, típico de adsorventes não porosos e macroporosos, sugerindo capacidade de adsorção irrestrita de monocamada a multicamada até altas pressões relativas (Thommes et al. 2015). A presença de laços de histerese do tipo H3, indica que os materiais são dominados por agregações não rígidas de partículas lamelares, e também por uma rede de poros constituída por macroporos que não estão completamente preenchidos com condensado durante o teste de adsorção/adsorção de N₂, condizentes com as análises de MEV apresentadas anteriormente (Adachi et al. 2024). É possível observar que as amostras apresentaram um aumento de volume@SPT, com o aumento da concentração da solução de CuCl₂, indicando que o material absorveu uma maior quantidade de gás, estando ligado a área superficial específica e/ou volume total de poros maiores (Al-Naddaf et al. 2020).

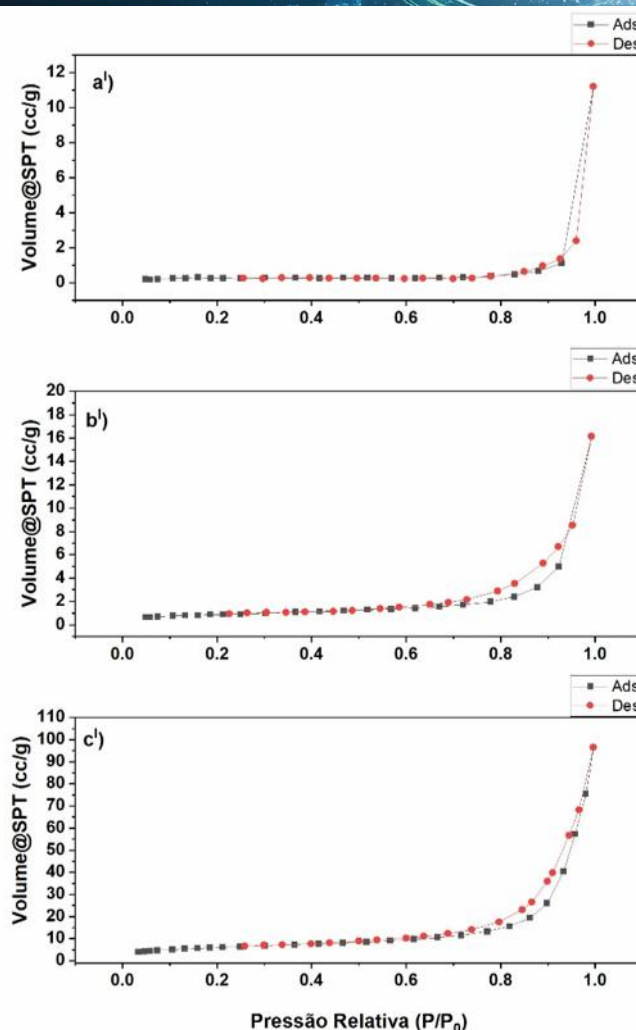


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras a^I) HC, b^I) HC-Cu_0.14 e c^I) HC-Cu_0.28 e curvas de distribuição de poros a^{II}) HC, b^{II}) HC-Cu_0.14 e c^{II}) HC-Cu_0.28.

A Tabela 1, apresenta parâmetros texturais quantitativos que corroboram com as tendências apontadas anteriormente. O rendimento dos materiais apresenta decréscimo com o aumento da concentração de CuCl₂, comportamento condizente como o apontado por (Ravi et al. 2024), no qual, os sais metálicos podem atuar como catalisadores ácidos de Lewis, aumentando a eficiência da degradação dos biopolímeros das biomassas e promovendo a isomerização de intermediários de açúcares, responsáveis pelos mecanismos de formação de carvão secundário durante a carbonização do hydrochar. A maior quantidade de cinzas presentes nos materiais com maior concentração de CuCl₂, também era um dado esperado devido a maior presença de material inorgânico presentes durante a síntese de formação do hydrochar, com o intuito de fornecer novos sítios ativos nos materiais para otimização da sorção



de CO₂. As concentrações de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, reduziram com o aumento da concentração de CuCl₂, estando de acordo com as informações obtidas pelo espectro de FTIR, no qual observa-se uma redução da presença de grupos funcionais na superfície dos hydrochars, formando estruturas mais aromáticas, devido ao tratamento hidrotérmico catalisado pelo sal metálico, CuCl₂, que por sua vez deve ter intensificação os mecanismos de desidratação e a descarboxilação (Durak, Yarbay, and Türkmen 2026). Os dados de BET, encontram-se em concordância com as isotermas de adsorção/dessorção de N₂, na qual com o aumento da concentração de CuCl₂, houve um aumento da área superficial específica, de 1 m²/g para até 22 m²/g. O volume de poro também foi beneficiado com o aumento da concentração de CuCl₂, de 0,0172 até 0,1485 cm³/g, ganho importante para o mecanismo de sorção de CO₂.

Tabela 1. Propriedades texturais das amostras HC, HC-Cu_0.14 e HC-Cu_0.28.

Amostra	Rendimento (%)	Cinza (%)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	D _p (nm)
HC	45,79% ± 0,60%	0,915 ± 0,167	55,217	6,372	37,223	0,131	0,142	1	0,0172	1,4952
HC-Cu_0.14	31,18% ± 1,20%	10,351 ± 0,436	46,326	5,827	37,404	0,092	*ND	3	0,0245	2,8240
HC-Cu_0.28	25,51% ± 0,61%	16,350 ± 0,113	44,602	4,301	34,506	0,078	0,163	22	0,1485	1,3261

*ND: Não detectado;

S_{BET}: Área superficial específica;

V_T: Volume total de poros;

D_p: Diâmetro de poro.

Os testes de sorção de CO₂, a 25°C sob diferentes pressões, são apresentados na Figura 4. Na qual, pode ser vista que a sorção do CO₂ aumentou com o incremento da pressão para todas as amostras de hydrochar. A amostra HC apresentou as menores capacidades de sorção ao longo da faixa de pressão investigada, enquanto as amostras HC-Cu_0.14 e HC-Cu_0.28, com CuCl₂ incorporado durante a carbonização hidrotérmica, promoveu um aumento progressivo da sorção. Em 30 bar, as capacidades atingiram cerca de 2,94, 4,07 e 4,99 mmolCO₂/g para HC, HC-Cu_0.14 e HC-Cu_0.28, gerando uma melhora de cerca de 38% e 70%, na performance das amostras contendo 0,14 e 0,28 M de CuCl₂ em relação ao HC, o qual não foi modificado com cobre. O efeito da modificação foi mais pronunciado em pressões mais elevadas, indicando que as alterações estruturais promovidas pela presença de cobre durante a

carbonização hidrotérmica favorecem a retenção de CO₂ à medida que aumenta a pressão de equilíbrio.

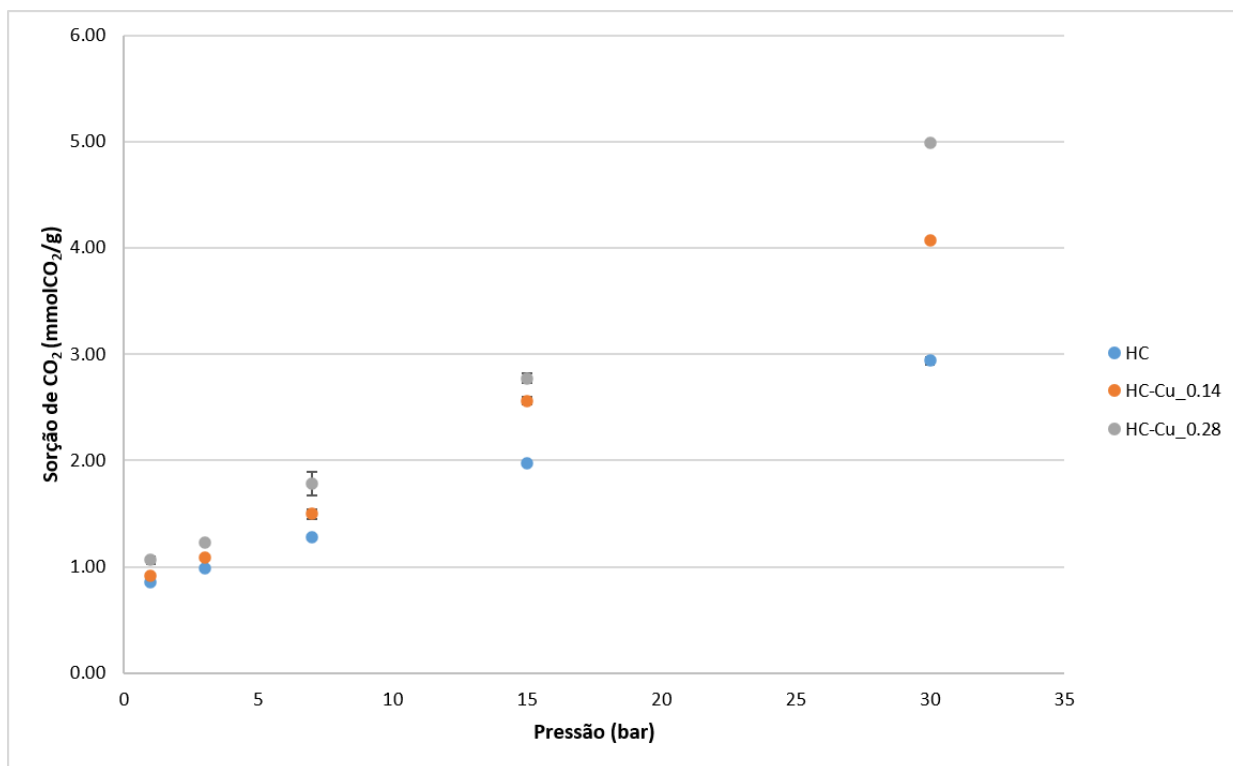


Figura 4. Sorção de CO₂ sob diferentes pressões.

A melhor performance de sorção de CO₂ foi da amostra HC-Cu_0.28 podendo estar relacionada ao desenvolvimento da estrutura, com maior área superficial e volume de poros, gerando maior acessibilidade e espaço para o armazenamento de CO₂, associada a modificação química da superfície decorrentes da incorporação de cobre. Além disso, a ausência de um platô de sorção até 30 bar sugere que os materiais ainda apresentam capacidade de armazenamento de CO₂ em pressões superiores.

Conclusões

O acréscimo de CuCl₂ durante a carbonização hidrotérmica modificou significativamente as características dos hydrochars de bagaço de cana-de-açúcar, evidenciando o efeito catalítico do sal sobre a conversão da biomassa. O aumento da concentração de CuCl₂ aprimorou o desenvolvimento estrutural, com aumento da área superficial específica de 1 m²/g para 3 e 22 m²/g em HC-Cu_0.14 e HC-Cu_0.28, acompanhado pelo aumento do volume total de poros. Esse comportamento também foi observado morfológicamente, com maior desenvolvimento de fissuras e porosidade nas amostras contendo CuCl₂. A modificação estrutural refletiu diretamente na sorção de CO₂, especialmente em altas pressões, a 30 bar, HC,



HC-Cu_0.14 e HC-Cu_0.28 apresentaram 2,90, 4,10 e 4,95 mmolCO₂/g. Assim, HC-Cu_0.14 e HC-Cu_0.28 apresentaram ganhos de aproximadamente 38% e 70% em relação a amostra HC. Os resultados demonstram que a funcionalização in situ, com CuCl₂, é uma estratégia promissora para produzir hydrochars de bagaço de cana com maior capacidade de sorção de CO₂, destacando o HC-Cu_0.28 como a condição de melhor desempenho entre as avaliadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e a PUCRS, pelo e apoio ao longo desta pesquisa e fornecer instalações. Franciele. L. Bernard agradece ao CNPq pela concessão da Bolsa de Produtividade em Pesquisa (PQ).

Referências

- Abdul Razak, Nurina Adriana, Nur Hidayati Othman, Muhammad Shafiq Mat Shayuti, Aidah Jumahat, Napisah Sapiai, and Woei Jye Lau. 2022. "Agricultural and Industrial Waste-Derived Mesoporous Silica Nanoparticles: A Review on Chemical Synthesis Route." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10. doi:10.1016/j.jece.2022.107322.
- Adachi, Abderrazzak, Façal El Ouadrhiri, Ebraheem Abdu Musad Saleh, Fatima Moussaoui, Raed H. Althomali, Soukaina El Bourachdi, Kakul Husain, et al. 2024. "Enhancing Hydrogen Peroxide Activation in Heterogeneous Fenton Reaction by Codoping Hydrochar with Iron and Copper." *Arabian Journal of Chemistry* 17(9): 105862. doi:10.1016/j.arabjc.2024.105862.
- Afuye, Gbenga Abayomi, and Giannis Tolios. 2026. "Quantitative Impacts and Patterns of Greenhouse Gas Emission Trends: Implications for Global Change and Policy." 17. doi:10.1080/17583004.2026.2622340.
- Al-Naddaf, Qasim, Hojat Majedi Far, Naeema Cheshomi, Ali A. Rownaghi, and Fateme Rezaei. 2020. "Exceptionally High Gravimetric Methane Storage in Aerogel-Derived Carbons." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 59(43): 19383–91. doi:10.1021/acs.iecr.0c03225.
- Aruna, B., Sai Nandhini Ravi, M. Kavisri, T. Sheela, and Meivelu Moovendhan. 2026. "Sustainable Valorization of Sugarcane Waste for Bioenergy, Biochemicals and Circular Economy Integration." *Physics and Chemistry of the Earth* 144. doi:10.1016/j.pce.2026.104659.
- Bernard, Franciele L., Rafael B. Duczinski, Marisol F. Rojas, Maria Carolina C. Fialho, Luz Ángela Carreño, Vitaly V. Chaban, Felipe Dalla Vecchia, and Sandra Einloft. 2018. "Cellulose Based Poly(Ionic Liquids): Tuning Cation-Anion Interaction to Improve Carbon Dioxide Sorption." *Fuel* 211: 76–86. doi:10.1016/j.FUEL.2017.09.057.
- Calucci, Lucia, and Claudia Forte. 2023. "Influence of Process Parameters on the Hydrothermal Carbonization of Olive Tree Trimmings: A ¹³C Solid-State NMR Study." *Applied Sciences (Switzerland)* 13(3). doi:10.3390/app13031515.
- Chen, Lu, Yi Wei, Yichun Wang, Chuanye Liao, Yanqi Xu, Linjiang Wang, and Cunjun Li. 2026. "Sugarcane Bagasse-Derived Hydrochar for Enhanced Graphitic Carbon Nitride Photocatalysis in Rhodamine B Degradation via Electron Channel Engineering." *Environmental Research* 299: 124362. doi:10.1016/j.envres.2026.124362.
- Dang, Han, Runsheng Xu, Jianliang Zhang, Mingyong Wang, Lian Ye, and Guoli Jia. 2023. "Removal of Oxygen-Containing Functional Groups during Hydrothermal Carbonization of Biomass: Experimental and DFT Study." *Energy* 276(February): 127436. doi:10.1016/j.energy.2023.127436.
- Durak, Halil, Rahmiye Zerrin Yarbay, and Burçin Atilgan Türkmen. 2026. "Hydrothermal Carbonization of Biomass for Hydrochar Production: Mechanisms, Process Parameters, and Sustainable Valorization." *Processes* 2026, Vol. 14, 14(2): 339. doi:10.3390/PR14020339.
- Li, Feiyue, Andrew R. Zimmerman, Xin Hu, Zebin Yu, Jun Huang, and Bin Gao. 2020. "One-Pot Synthesis



and Characterization of Engineered Hydrochar by Hydrothermal Carbonization of Biomass with ZnCl_2 .” *Chemosphere* 254: 126866. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126866.

Li, Yin, Fana Mulugeta Hagos, Rongrong Chen, Hanxin Qian, Chengxing Mo, Jing Di, Xikun Gai, et al. 2021. “Rice Husk Hydrochars from Metal Chloride-Assisted Hydrothermal Carbonization as Biosorbents of Organics from Aqueous Solution.” *Bioresources and Bioprocessing* 2021 8:1 8(1): 99-. doi:10.1186/s40643-021-00451-w.

Lilian, Milad Ja, Rabin Bissessur, Kang Kang, Quan Sophia He, and Yulin Hu. 2025. “Study of KOH-Activated Hydrochar for CO_2 Adsorption.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 143: 240–51. doi:10.1016/j.jiec.2024.08.026.

Ravi, Krishnan, Adam F. Lee, Karen Wilson, and Ankush V. Biradar. 2024. “Catalytic Valorization of Sugarcane Bagasse to Chemicals and Aviation Fuel Precursors.” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 12(4): 1632–44. doi:10.1021/acssuschemeng.3c07009.

Thommes, Matthias, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth S.W. Sing. 2015. “Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report).” *Pure and Applied Chemistry* 87(9–10): 1051–69. doi:10.1515/PAC-2014-1117/MACHINEREADABLECITATION/RIS.

Xia, Yu, Hongjun Liu, Yanchuan Guo, Zhengang Liu, and Wentao Jiao. 2019. “Immobilization of Heavy Metals in Contaminated Soils by Modified Hydrochar: Efficiency, Risk Assessment and Potential Mechanisms.” *Science of the Total Environment* 685: 1201–8. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.288.

Yang, Rushi, Shi Feng, Danyu Jin, Yulai Wang, Detian Li, Yunyi Liang, and Jing Wu. 2023. “Removing DOM from Chloride Modified Hydrochar Could Improve Cu^{2+} Adsorption Capacity from Aqueous Solution.” *Chemosphere* 342(May): 140202. doi:10.1016/j.chemosphere.2023.140202.