

Área: Sustentabilidade | **Tema:** Temas Emergentes em Sustentabilidade

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCHAR ATIVADO UTILIZANDO BIOMASSA RESIDUAL
DE *Calophyllum inophyllum***

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED BIOCHAR USING RESIDUAL BIOMASS
OF *Calophyllum inophyllum***

Laura Bratz Prill, Yamil Lucas De Oliveira Salomón, Jordana Georgin, Dison Stracke Pfingsten Franco e

Daniel Gustavo Allasia Picilli

RESUMO

O uso indiscriminado de agrotóxicos tem gerado crescente preocupação ambiental, devido a contaminação dos recursos hídricos e do lençol freático (HALL et al., 2015). Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas para removê-los do meio ambiente. A técnica de adsorção apresenta vantagem em relação às demais técnicas de remoção: a possibilidade de utilização de materiais adsorventes desenvolvidos a partir de resíduos vegetais abundantes na natureza (VIEIRA et al., 2022b). Assim, este trabalho busca desenvolver e caracterizar um biochar ativado utilizando a *Calophyllum inophyllum*.

Palavras-Chave: Adsorção. Biocarvão ativado. Herbicida diuron.

ABSTRACT

Desenvolver e caracterizar um biochar ativado utilizando frutos da espécie arbórea *Calophyllum inophyllum*.

Keywords: Adsorption. Activated biochar. Diuron herbicide.

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCHAR ATIVADO UTILIZANDO BIOMASSA RESIDUAL DE *Calophyllum inophyllum*

1 OBJETIVOS

Desenvolver e caracterizar um biochar ativado utilizando frutos da espécie arbórea *Calophyllum inophyllum*.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Biomassas provenientes de resíduos vegetais, quando carbonizadas em altas temperaturas e com agente ativador, são transformadas em biocarvão ativado que pode ser utilizado para remover poluentes emergentes presentes na água (TAHA *et al.*, 2014). Normalmente, a carbonização ocorre junto com a ativação. Portanto, o agente ativador é crucial para a formação de poros e aumento do valor da área superficial (CRUZ GONZÁLEZ *et al.*, 2018). Alguns compostos usualmente utilizados como agentes ativadores na literatura são $ZnCl_2$, KOH, NaOH, H_3PO_4 , $FeCl_3$, $NiCl_2$ e $CoCl_2$ (LIMA, E. C. *et al.*, 2021; LIMA, É. C. *et al.*, 2021; THUE *et al.*, 2017).

Nesse sentido, inúmeros materiais residuais já foram transformados em adsorventes para remoção de herbicidas. Por exemplo, a casca da madeira (*Cedrella fissilis*) foi carbonizada com cloreto de zinco para remoção da atrazina (HERNANDES *et al.*, 2022). As cascas residuais do fruto do araçá foram carbonizadas com cloreto férrico para remover a atrazina da água (LAZAROTTO *et al.*, 2022). Sementes residuais do fruto comestível do caqui também foram carbonizadas com cloreto de zinco para posterior remoção da atrazina (SALOMÓN *et al.*, 2022). Por fim, resíduos agrícolas foram aproveitados para produzir biocarvão ativado e utilizados com sucesso na remoção do pesticida 2,4-diclorofenoxiacético (VIEIRA *et al.*, 2022a).

A espécie *Calophyllum inophyllum* é uma árvore perene de ampla ocorrência e alta propagação presente em regiões tropicais e subtropicais. Sua boa adaptação fez com que grandes centros urbanos como Barranquilla na Colômbia o utilizassem para arborização urbana a fim de amenizar o calor nessas regiões (ARUMUGAM; PONNUSAMI, 2014). Porém, esta espécie não possui outras finalidades, pois seus frutos arredondados não apresentam odor e não são comestíveis, sendo impróprios para insetos e animais. Isso gera anualmente um grande volume de biomassa residual que normalmente é retirada pelos órgãos públicos em áreas públicas como praças, ou pela população em áreas privadas. Portanto, a carbonização com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) é uma excelente alternativa para produzir adsorvente com potencial de remoção de contaminantes emergentes.

3 METODOLOGIA

Os frutos da espécie arbórea *Calophyllum inophyllum* foram coletados na cidade de Barranquilla, localizada na Colômbia. Esta região possui clima tropical, favorável ao desenvolvimento da espécie. Cerca de 600 gramas de frutos foram colhidos diretamente do solo. O material foi então limpo com água antes de ser seco em estufa por 48 horas a 50°C. As amostras secas foram quebradas em moinho e o pó resultante apresentou tamanho de partícula < 250 µm após peneirado. O material resultante é um pó amarelado com umidade de $7,5 \pm 0,5\%$. Uma porção deste material foi segregada para análise de caracterização, enquanto a porção restante foi utilizada para criar biocarvão ativado.

$ZnCl_2$ foi empregado para ativar o biochar, aumentando a área superficial e melhorando o processo de desenvolvimento de poros (MOHANTY *et al.*, 2005). Uma quantidade de 20 g de biomassa e 20 g de cloreto de zinco foram combinados em uma proporção de 1:1 antes de serem misturados com água destilada para criar uma pasta preta uniforme que foi seca a 105°C por 24 horas antes de ser novamente triturada para produzir partículas com diâmetro inferior a

355 μm . A mistura foi então pirolisada em um reator de quartzo com corrente de N_2 (250 mL min^{-1}) sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura atingir $650\text{ }^\circ\text{C}$, que foi então mantida por 80 minutos. Em seguida, o material pirolisado foi exposto a HCl 10 M por 120 min para realizar uma extração ácida e remover os inorgânicos da matriz carbonácea. Em seguida, as amostras foram lavadas abundantemente com água, onde o pH das soluções de lavagem foi monitorado até atingir pH 7. O material de carbono foi então decantado, enxaguado com água e colocado em estufa a 75°C por 300 min. O biocarvão ativado (BC) dos frutos de *Calophyllum inophyllum* foi obtido após secagem, amassamento e peneiramento, produzindo partículas com diâmetro $< 150\text{ }\mu\text{m}$.

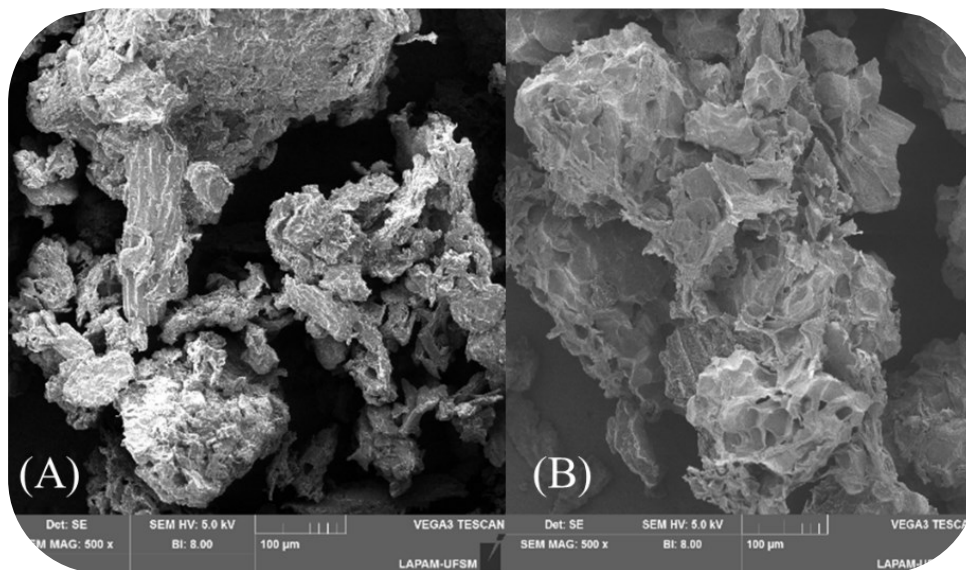
4 RESULTADOS E CONCLUSÕES

Na literatura, estudos que prepararam biocarvão ativado utilizando cloreto de zinco destacam que o rendimento é aproximadamente de 30% (HERNANDES *et al.*, 2022); este valor corrobora este estudo já que o rendimento foi de 28% com teor de cinzas próximo a 5%. Para analisar as alterações morfológicas ocorridas no material, foi realizada a imagem MEV (microscopia eletrônica de varredura) do precursor antes (Fig. 1a) e após a carbonização (Fig. 1b). A biomassa original é formada por numerosas partículas com tamanhos e formas altamente variados e irregulares (Fig. 1a). O material carbonáceo manteve estas características; entretanto, a superfície passou a conter mais irregularidades e cavidades distribuídas alternadamente pela superfície (Fig. 1b). Este aumento de irregularidades e o surgimento de novas cavidades e protuberâncias podem ser benéficos para a adsorção à medida que começam a acomodar moléculas. Outros estudos na literatura com materiais vegetais carbonizados utilizando ZnCl_2 (1:1) relataram modificações semelhantes às encontradas neste trabalho (FRANCO *et al.*, 2022; GEORGIN *et al.*, 2022; RAMIREZ *et al.*, 2022). Tais modificações também são compatíveis com estudos que utilizaram outros agentes ativadores, como o K_2CO_3 (proporção 1:3), utilizando a biomassa do açaí e sendo empregados com sucesso na adsorção de contaminantes emergentes (DA SILVA VASCONCELOS DE ALMEIDA *et al.*, 2021).

Os grupos funcionais do precursor e do biochar foram obtidos usando FT-IR (ver Fig. 2). É possível destacar bandas nos espectros entre 3441 e 1052 cm^{-1} . Dois comportamentos são observados: a maior parte das bandas desapareceu após a carbonização, e as bandas que permaneceram no BC diminuíram sua intensidade. Isto corrobora com outros estudos que confirmam que a pirólise diminui a funcionalidade da biomassa original e cria novos poros (FRANCO *et al.*, 2022). Em 3441 cm^{-1} , que aparece em ambos os materiais, apresenta uma longa banda relacionada à ligação O-H, indicando a presença de celulose e lignina na biomassa e grupos OH no biocarvão (ANCHIETA *et al.*, 2014; DE O. SALOMÓN *et al.*, 2020). A banda longa em 2923 cm^{-1} encontrada apenas em BC está relacionada ao alongamento assimétrico das ligações CH e CH_2 (GEORGIN *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2012). A banda em 2850 cm^{-1} , também presente apenas no BC, correlaciona-se à ligação C-H (ELENA *et al.*, 2012). O cluster C=O pode ser encontrado em 1746 cm^{-1} , que está presente no precursor e no biocarvão ativado, sendo menos intenso no biocarvão ativado (CHEN *et al.*, 2009). A presença do precursor em 1637 cm^{-1} já implica a presença de ligações C=C e C=O em compostos aromáticos (VIEIRA *et al.*, 2022a). Em 1449 cm^{-1} presentes no BC, os anéis aromáticos apresentam vibrações C=C (BERGAOUI *et al.*, 2022). Por último, os 1052 cm^{-1} presentes no precursor e no biocarvão ativado correspondem a ligações presentes em ésteres, fenóis ou álcoois de C-O, C-O e C-O-C (DHAOUADI *et al.*, 2022).

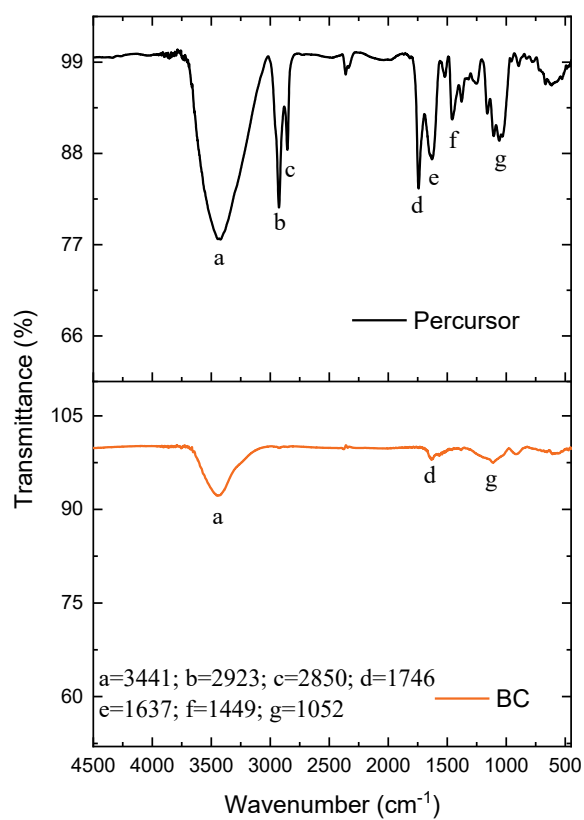
É possível observar que a carbonização com agente ativador gerou um aumento na porosidade no material. A imagem MEV demonstra que o material passou a ter mais irregularidades e novas cavidades e protuberâncias, e o FTI-R confirma a diminuição da funcionalidade da biomassa original e a criação de novos poros. Essas características desenvolvidas são favoráveis para a possível aplicação deste biochar ativado como adsorvente.

Figura 1 - Análise micrográfica da superfície do material antes (a) e após a carbonização (b).



Fonte: autores.

Figura 2 - Espectros de FT-IR para os frutos de *Calophyllum inophyllum* e frutos do biocarvão ativado.



Fonte: autores.

5 REFERÊNCIAS

- ANCHIETA, Chayene *et al.* Effects of Solvent Diols on the Synthesis of ZnFe₂O₄ Particles and Their Use as Heterogeneous Photo-Fenton Catalysts. **Materials**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 6281–6290, 2014.
- ARUMUGAM, A.; PONNUSAMI, V. Biodiesel production from Calophyllum inophyllum oil using lipase producing Rhizopus oryzae cells immobilized within reticulated foams. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 64, p. 276–282, 2014.
- BERGAOUI, Manel *et al.* Preparation, characterization and dye adsorption properties of activated olive residue and their novel bio-composite beads: New computational interpretation. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 30, n. November 2021, p. 103056, 2022.
- CHEN, Xing *et al.* Boron nitride nanotubes are noncytotoxic and can be functionalized for interaction with proteins and cells. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 131, n. 3, p. 890–891, 2009.
- CRUZ GONZÁLEZ, Germán *et al.* Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photo-Fenton oxidation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 874–882, 2018.
- DA SILVA VASCONCELOS DE ALMEIDA, Arthur *et al.* Caffeine removal using activated biochar from acai seed (Euterpe oleracea Mart): Experimental study and description of adsorbate properties using Density Functional Theory (DFT). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 1, 2021.
- DE O. SALOMÓN, Yamil L. *et al.* Utilization of Pacara Earpod tree (Enterolobium contortisilquum) and Ironwood (Caesalpinia leiostachya) seeds as low-cost biosorbents for removal of basic fuchsin. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 27, n. 26, p. 33307–33320, 2020.
- DHAOUADI, Fatma *et al.* Enhanced adsorption of ketoprofen and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on Physalis peruviana fruit residue functionalized with H₂SO₄: Adsorption properties and statistical physics modeling Adri a. [s. l.], v. 445, n. April, 2022.
- ELENA, Adina *et al.* Organic Compounds FT-IR Spectroscopy. *Em: MACRO TO NANO SPECTROSCOPY*. [S. l.]: InTech, 2012.
- FRANCO, Dison S P *et al.* Conversion of Erythrina speciosa pods to porous adsorbent for Ibuprofen removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 108070, 2022.
- GEORGIN, Jordana *et al.* Effective adsorption of harmful herbicide diuron onto novel activated carbon from Hovenia dulcis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 654, n. August, p. 129900, 2022.
- HALL, Kathleen E. *et al.* Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 159, p. 227–234, 2015.

HERNANDES, Paola T. *et al.* Investigation of biochar from *Cedrella fissilis* applied to the adsorption of atrazine herbicide from an aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 107408, 2022.

LAZAROTTO, Joseane S. *et al.* Application of araçá fruit husks (*Psidium cattleianum*) in the preparation of activated carbon with FeCl₃ for atrazine herbicide adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 180, p. 67–78, 2022.

LI, Haimei *et al.* Adsorption behavior of indium(III) on modified solvent impregnated resins (MSIRs) containing sec-octylphenoxy acetic acid. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 121–124, p. 60–67, 2012.

LIMA, Éder Cláudio *et al.* Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment. *Em*: HADI DEGHANI, Mohammad; KARRI, Rama; LIMA, Eder (org.). **Green Technologies for the Defluoridation of Water**. [S. l.]: Elsevier, 2021. p. 41–88.

LIMA, Eder C. *et al.* Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly?. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 104813, 2021.

MOHANTY, Kaustubha *et al.* Preparation and characterization of activated carbons from *Terminalia Arjuna* nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 44, n. 11, p. 4128–4138, 2005.

RAMIREZ, Rolando *et al.* Transformation of Residual Açaí Fruit (*Euterpe oleracea*) Seeds into Porous Adsorbent for Efficient Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Herbicide from Waters. **Molecules**, [s. l.], v. 27, n. 22, p. 7781, 2022.

SALOMÓN, Yamil L. *et al.* Adsorption of atrazine herbicide from water by diospyros kaki fruit waste activated carbon. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 347, n. xxxx, p. 117990, 2022.

TAHA, Sherif M. *et al.* Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 2013–2025, 2014.

THUE, Pascal S. *et al.* Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 486, p. 163–175, 2017.

VIEIRA, Yasmin *et al.* An advanced combination of density functional theory simulations and statistical physics modeling in the unveiling and prediction of adsorption mechanisms of 2,4-D pesticide to activated carbon. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 361, n. 5, p. 119639, 2022a.

VIEIRA, Yasmin *et al.* An overview of forest residues as promising low-cost adsorbents. **Gondwana Research**, [s. l.], v. 110, p. 393–420, 2022b.