

CARACTERIZAÇÃO DO ENDOCARPO DE CANSANÇÃO E DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL E DO pH_{pcz} DO SEU BIOCARVÃO

Amanda Vargas dos Passos¹, Nathália Tavares Vieira¹, Manuela Moura Amorim¹, Lucas Destefani Paquini¹, Phelipe Augusto Carvalho Campos¹, Luciene Paula Roberto Profeti¹, Demetrius Profeti¹

¹Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n – Guararema, 29500-000, Alegre, Espírito Santo, Brasil, amandavargas516@gmail.com, ntavaresv@gmail.com, manuamorim94@gmail.com, lucasdestefanip@hotmail.com, phelipe.campos@edu.ufes.br, luciene.profeti@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.

Resumo

A sobrecarga sobre os recursos hídricos devido à industrialização tem resultado em contaminação por diversos compostos orgânicos. A técnica de adsorção tem sido estudada como uma abordagem eficiente e econômica para a remoção desses micropoluentes, uma vez que pode ser utilizado biocarvões como materiais adsorventes. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar um biocarvão a partir do endocarpo de cansanção. Para tanto, a referida biomassa foi caracterizada por Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier e Análise Termogravimétrica, para verificar suas propriedades. Posteriormente, a biomassa foi pirolisada e o biocarvão sintetizado foi caracterizado por Análise da Área Superficial utilizando o método de BET por fisissorção de N₂, e determinação do pH_{pcz}, para compreender as propriedades físicas e químicas do material. Os resultados mostraram que a biomassa possui grupos funcionais característicos de materiais lignocelulósicos e o processo de síntese a 600 °C foi satisfatório para converter a biomassa em biocarvão. Este apresentou uma área superficial de 440,36 m² g⁻¹ e um pH_{pcz} de 8,72.

Palavras-chave: Caracterização. Cansanção. Biocarvão. Adsorção.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química.

Introdução

Atualmente, a crescente produção agrícola está gerando resíduos devido à sua falta de reciclagem. Nesse contexto, o aproveitamento e a conversão de biomassa não apenas auxiliam na produção de novos materiais, mas também oferecem uma solução para o gerenciamento desses resíduos. As principais formas de conversão de biomassa incluem os métodos biológicos, físicos e térmicos (BRIDGWATER, 2003). O carvão ativado é amplamente utilizado como adsorvente, mas seu alto custo e a dificuldade de regeneração limitam sua aplicação. Por isso, materiais alternativos de baixo custo, especialmente aqueles provenientes de rejeitos agroindustriais, estão sendo cada vez mais empregados como precursores para a produção de biocarvões (CRINI et al., 2019). Esses materiais são valorizados por sua alta disponibilidade, acessibilidade, elevada capacidade de adsorção, baixo custo e potencial para reuso. O biocarvão, também conhecido como biochar, é obtido por meio da pirólise, um processo termoquímico que converte e decompõe materiais orgânicos (ZHANG et al., 2023; MYUNG WON SEO et al., 2022).

Atualmente, a pesquisa sobre biomassa foca na produção de biocarvões para sua aplicação como adsorventes no tratamento de efluentes, destacando-se como uma alternativa sustentável, eficaz e economicamente viável (GUILHEN, 2018). Entre as tecnologias de conversão termoquímicas, a pirólise é notável por sua alta eficiência energética em comparação com outros processos. Ela envolve a decomposição térmica da biomassa em uma atmosfera de gás inerte (LEHMANN; JOSEPH, 2015), resultando na produção de produtos sólidos (biocarvões), líquidos (bio-óleos) e gasosos (gás de síntese) (SETTE et al., 2020). Os biocarvões, que são materiais ricos em carbono e contêm quantidades significativas de celulose, hemicelulose e lignina, apresentam diversas propriedades físico-químicas, como alta área superficial, grupos funcionais e estrutura de poros. Essas características variam conforme o material de origem e as condições de síntese (KWAPINSKI et al., 2010).

Dentre as abordagens de tratamento para remoção de corantes, a técnica de adsorção se destaca como uma das mais recomendáveis, graças ao seu excelente custo-benefício, facilidade de operação, alta eficiência na remoção de micropoluentes em efluentes aquosos e à possibilidade de utilizar diferentes materiais adsorventes (BABAKIR; ALI; ISMAIL, 2022; LI et al., 2022). Com o passar do tempo, a adsorção tem se mostrado eficaz na descontaminação, devido à sua versatilidade e à ampla gama de sorventes disponíveis. A eficiência dessa técnica está intimamente ligada às características da substância orgânica poluente, ao tipo de adsorvente empregado e à composição da matriz de águas residuais (BOUZIKRI; OUASFI; KHAMLICHE, 2022; RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA et al., 2022). Nesse sentido, resíduos de atividades agrícolas e industriais, materiais naturais e biossorventes têm sido investigados como alternativas de adsorventes de baixo custo (ALI et al., 2022). Por exemplo, resíduos agroflorestais locais, como o endocarpo de Cansanção (*Cnidosculus pubescens*), podem ser transformados em biocarvão, conferindo valor a um material ainda pouco explorado (YAHYA et al., 2020).

Com base nessas considerações e com o objetivo de contribuir para as pesquisas desenvolvidas na área de adsorção, este trabalho propõe a síntese de biocarvão de endocarpo de cansanção. Para tanto, foram realizadas análises da biomassa precursora por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Termogravimetria, bem como análise da área superficial pelo método BET e a determinação do ponto de carga zero (pH PCZ) do biocarvão sintetizado.

Metodologia

Antes da carbonização, os resíduos de biomassa foram expostos ao ar livre por tempo variável até apresentarem massa constante e estarem devidamente secos para serem submetidos ao tratamento térmico. Após a secagem, o material foi pesado e manuseado para iniciar o processo de pirólise, que foi conduzido em uma mufla com atmosfera inerte e controlada de N₂ e sem contato com oxigênio. Os biocarvões foram produzidos em 600 °C com tempo de permanência nessa temperatura por 180 minutos, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Seguidamente, o biocarvão permaneceu no forno mufla até que o mesmo esteja em temperatura adequada para o manuseio seguro.

Após a retirada da biomassa já carbonizada da mufla, o material foi pesado novamente e comparado com o valor anterior ao da queima, em seguida, com o uso de almofariz e pistilo, o biocarvão foi, progressivamente, macerado até uma determinada classificação granulométrica prevista de acordo com os testes a serem realizados, em seguida acondicionados em recipientes adequados e armazenados em local arejado e livre de incidência solar.

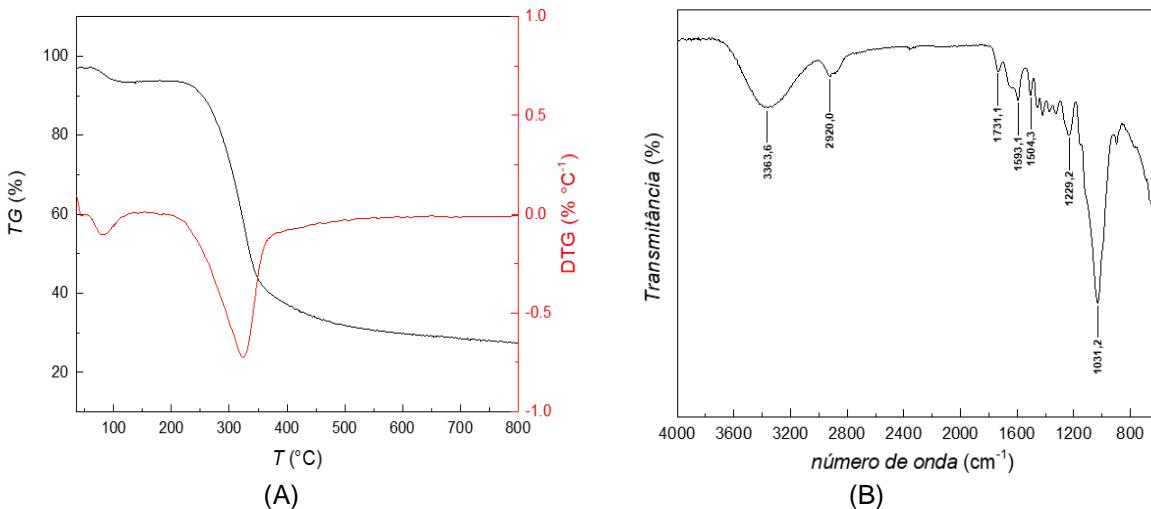
Através da técnica de termogravimetria aplicada à biomassa, foi determinada a temperatura para de pirólise para a síntese de biocarvão. A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), auxiliou na identificação dos grupos funcionais presentes na biomassa. O biocarvão produzido foi caracterizado utilizando o método de BET por fisssorção de N₂ para a determinação da área superficial. Além disso, o pH_{PCZ} também foi determinado. O procedimento realizado nesta determinação está descrito a seguir: utilizou-se determinada massa de biocarvão imersa em soluções de HCl e NaOH com pH inicial variando de 1 a 12 em repouso por 24 horas sob agitação frequente. Após o período de repouso, as suspensões foram filtradas e o pH da solução foi medido. Os resultados obtidos foram expressos por meio do gráfico de pH inicial versus pH final, sendo o pH_{PCZ}, o valor correspondido nas faixas onde o pH se mantiver constante.

Resultados

Na Figura 1 - (A) estão mostradas as curvas de perdas mássicas dos componentes orgânicos presentes na biomassa, na qual, após elevar a temperatura até 30°C e manter em condições isotérmicas por 1 hora, a TGA foi realizada em atmosfera inerte de N₂, com rampa de temperatura de 30°C a 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Na Figura 1 - (B) está mostrado o espectro de infravermelho da biomassa *in natura*. Para a produção do biocarvão, devido a rigidez do endocarpo, os frutos foram quebrados em frações menores para a inserção em forno mufla sob atmosfera controlada de N₂.

A classificação granulométrica do biocarvão foi realizada com o uso de almofariz e pistilo. Nesta etapa, o biocarvão foi macerado até o grão ultrapassar a medida da peneira de classificação granulométrica de 80-100 mesh, em aparato indicado na Figura 2.

Figura 1 - (A) Análise térmica realizada amostra in natura em atmosfera de N₂. (B) Espectro de infravermelho da biomassa *in natura*.



Fonte: Produção da própria autora.

Figura 2 – (A) Peneira para análise granulométrica com tampa e (B) peneira para análise granulométrica sem tampa

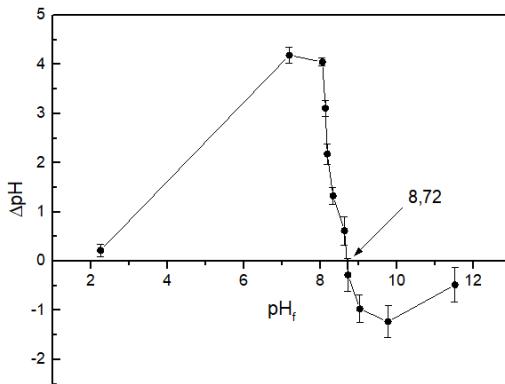


Fonte: Produção da própria autora.

De acordo com as análises de área superficial realizadas pelo método BET, foi possível apresentar a área superficial do biocarvão e foi verificado um valor de 440,36 m² g⁻¹.

A Figura 4 corresponde à um gráfico de variação de pH em função do pH final, para a determinação do pH_{PCZ} referente ao biocarvão sintetizado. O valor obtido foi 8,72.

Figura 4 – pH do ponto de carga zero do biocarvão.



Fonte: Produção da própria autora.

Discussão

Em estudos sobre biocarvões derivados de biomassa, é essencial utilizar técnicas de caracterização de materiais para investigar as propriedades do precursor e avaliar como os processos de síntese afetam essas propriedades. Assim, a curva TGA possibilita uma clara visualização das temperaturas de início e fim dos eventos térmicos de degradação dos componentes da biomassa (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). A Figura 1-(A) mostra a existência de eventos térmicos que correspondem à perda de massa devido à degradação térmica em função do aumento da temperatura. Inicialmente, por volta de 100 °C, há uma pequena perda de massa atribuída a umidade da amostra; após 250 °C, ocorre uma decomposição térmica mais acentuada e, posteriormente, após 350 °C, foi observada uma queda de massa menos acentuada (RAMBO et al., 2015). Essas faixas de temperatura são mais evidenciadas pela curva DTG (primeira derivada da curva TGA) e correspondem aos processos de decomposição térmica lignina, hemicelulose e celulose. É possível observar que após 600 °C grande parte da estrutura lignocelulósica foi degradada e, baseado nestes resultados, a condição de temperatura do processo pirolítico deste trabalho foi definida como 600 °C. É importante ressaltar que as condições da síntese do biocarvão exercem influência na formação de grupos funcionais superficiais. Por exemplo, o método de pirólise lenta realizada em altas temperaturas acarreta na diminuição da acidez e da polaridade da superfície do biocarvão, atribuindo características básicas proporcionadas pelo favorecimento da formação de grupos alcalis (GUILHEN, 2018; LEE et al., 2013).

No espectro de FTIR da biomassa, conforme mostrado na Figura 1- (B), é possível observar picos presentes que indicam a presença de grupos hidroxila (3363,6 cm⁻¹), ligações C-H pertencentes à celulose e hemicelulose (~2920 cm⁻¹) e grupos carbonila (C=O) (~1731,1 cm⁻¹), todos característicos de materiais lignocelulósicos (VEIGA et al, 2017). Estes resultados indicam que esta biomassa é um precursor adequado para a produção de um material com bom rendimento em biocarvão.

De acordo com as análises de área superficial realizadas pelo método BET, foi possível observar que o biocarvão possui uma área superficial de 440,36 m² g⁻¹. Comparada com os valores de área dos outros materiais adsorventes encontrados descritos na literatura, as argilas possuem áreas superficiais variando de 5 a 750 m² g⁻¹ (REZENDE, 2013). O biocarvão de madeira, por exemplo, possui área superficial de 196 m² g⁻¹ quando pirolisado a 500 °C (REZENDE, 2013).

A determinação do pH no ponto de carga zero foi realizada para verificar o balanço de cargas na superfície do biocarvão. Este parâmetro permite otimizar o pH empregado no processo de adsorção frente a carga da molécula que será adsorvida, no caso do biocarvão ser aplicado como material adsorvente. Para valores de pH da solução inferiores ao pH_{PCZ}, ocorre a protonação dos grupos funcionais, resultando em uma carga superficial positiva, a qual favorece a adsorção de espécies aniónicas. Por outro lado, em valores de pH da solução superiores ao pH_{PCZ}, a superfície é carregada com cargas negativas. Neste caso, ocorre a dissociação dos grupos funcionais de caráter ácido e, nesta condição, a adsorção de cátions é favorecida.

O valor do pH da solução é um importante parâmetro no contexto da adsorção, uma vez que modifica a distribuição das cargas presentes na superfície do adsorvente, influenciando, desta forma, o seu comportamento e a sua tendência em adsorver determinadas espécies químicas (RUTHVEN *et al.*, 1984). Isto posto, se o pH da solução em contato com o material for inferior ao pH_{PCZ}, haverá um predomínio de cargas positivas em sua superfície, o que propicia a adsorção de espécies aniónicas. Em contrapartida, se o adsorvente estiver em contato com uma solução cujo pH é superior ao pH_{PCZ}, a sua superfície ficará negativamente carregada, o que favorece a adsorção de espécies catiônicas.

Conclusão

O desenvolvimento de novos materiais aplicados à descontaminação de efluentes se tornou essencial para a promoção de processos mais limpos e eficientes. Nesse mérito, o preparo e caracterização de materiais voltados à adsorção vem sendo frequentemente conduzidos como meios de se melhor compreender como as propriedades físico-químicas interferem diretamente no processo de remoção de micropoluentes. A partir disso, materiais provenientes de pirólise de biomassa como, por exemplo, biocarvões, têm sido investigados com o intuito de elucidar as características superficiais e como estas podem ser moduladas para elevar os parâmetros de eficiência globais. No presente trabalho, buscou-se preparar e caracterizar um biocarvão proveniente do Endocarpo de Cansanção. As análises termogravimétricas evidenciaram as regiões de intercorrência de eventos térmicos decorrentes do desprendimento de água (100°C), além da clivagem térmica das estruturas do biopolímero como, por exemplo, hemicelulose (T >= 250°C) e lignina (T >= 350°C). As análises por FTIR foram conduzidas em amostras de biomassa *in natura* indicando que esta possui lignina, o que pode resultar em biocarvão com boas propriedades. O pH_{PCZ} do material foi determinado como sendo 8,72, indicando que a eletroneutralidade da superfície do adsorvente é conseguida nesta condição de pH da solução em contato com o material. Ademais, a análise de área e porosidade evidenciou um material com uma elevada área BET, sendo constatado o valor de 440,36 m²/g. Diante das informações constatadas, percebe-se que o biocarvão apresentou características adequadas para ser aplicado como adsorvente em ensaios de remoção de micropoluentes orgânicos.

Referências

- ALI, N. S. *et al.* Adsorption of methyl violet dye onto a prepared bio-adsorbent from date seeds: isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **Helijon**, v. 8, n. 8, p. e10276, ago. 2022.
- BABAKIR, B. A. M.; ALI, L. I. A.; ISMAIL, H. K. Rapid removal of anionic organic dye from contaminated water using a poly (3-aminobenzoic acid/graphene oxide/cobalt ferrite) nanocomposite low-cost adsorbent via adsorption techniques **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 104318, 2022.
- BOUZIKRI, S.; OUASFI, N.; KHAMLICHE, L. Bifurcaria bifurcata activated carbon for the adsorption enhancement of Acid Orange 7 and Basic Red 5 dyes: Kinetics, equilibrium and thermodynamics investigations. **Energy Nexus**, v. 7, p. 100138, 2022.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2, p. 87–102, 2003.
- CRINI, G. *et al.* Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195–213, 1 mar. 2019.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. **São Carlos: IQSC**, p. 19, 2012.
- GUILHEN, Sabine Neusatz. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. 2018. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- KWAPINSKI, W. *et al.* Biochar from Biomass and Waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 2,

p. 177–189, 2010.

LEE, Y. et al. Comparison of Biochar Properties from Biomass Residues Produced by Slow Pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 196-201, 2013.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: an introduction**. [s.l.] Routledge, 2015.

RAMBO, M. K. D. et al. Estudo de Análise Termogravimétrica de Diferentes Biomassas Lignocelulósicas Utilizando a Análise por Componentes Principais. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 862–868, 2015.

RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA, D. et al. Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. **Helion**, v. 8, n. 8, p. e09930, 2022.

REZENDE, E. I. P. **Preparação e caracterização química e espectroscópica de “biochar” por pirólise de biomassa em baixa temperatura**. 149 f. 2013. Tese de Doutorado. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

RUTHVEN, J. et al. **Principle of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 464 p.

SEO, Myung Won; LEE , See Hoon; NAM, Hyungseok; LEE, Doyeon; TOKMURZIN, Diyar; WANG, Shuang; PARK, Young-Kwon. Recent advances of thermochemical conversion processes for biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126109, 2022.

SETTE, P. et al. Integral valorization of fruit waste from wine and cider industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, p. 118486, 2020.

VEIGA, T. R. L. A. et al. Different plant biomass characterizations for biochar production. **Cerne**, v. 23, n. 4, p. 529-536, 2017.

ZHAO, B.; O'CONNOR, D.; ZHANG, J.; PENG, T.; SHEN, Z.; DANIEL, C.W. TSANG, HOU, D. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, pp. 977-987, 2018.

YAHYA, M. D. et al. Remediation of Pb (II) ions from Kagara gold mining effluent using cotton hull adsorbent. **Scientific African**, v. 8, p. e00399, 2020.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), à CAPES, ao CNPq e à FAPES.