

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

Amanda Vargas dos Passos<sup>1</sup>, Nathália Tavares Vieira<sup>1</sup>, Manuela Moura Amorim<sup>1</sup>, Lucas Destefani Paquini<sup>1</sup>, Phelipe Augusto Carvalho Campos<sup>1</sup>, Luciene Paula Roberto Profeti<sup>1</sup>, Demetrius Profeti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade 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  $N_2$ , 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 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 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 (*Cnidoscylus 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 N<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup>. 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.

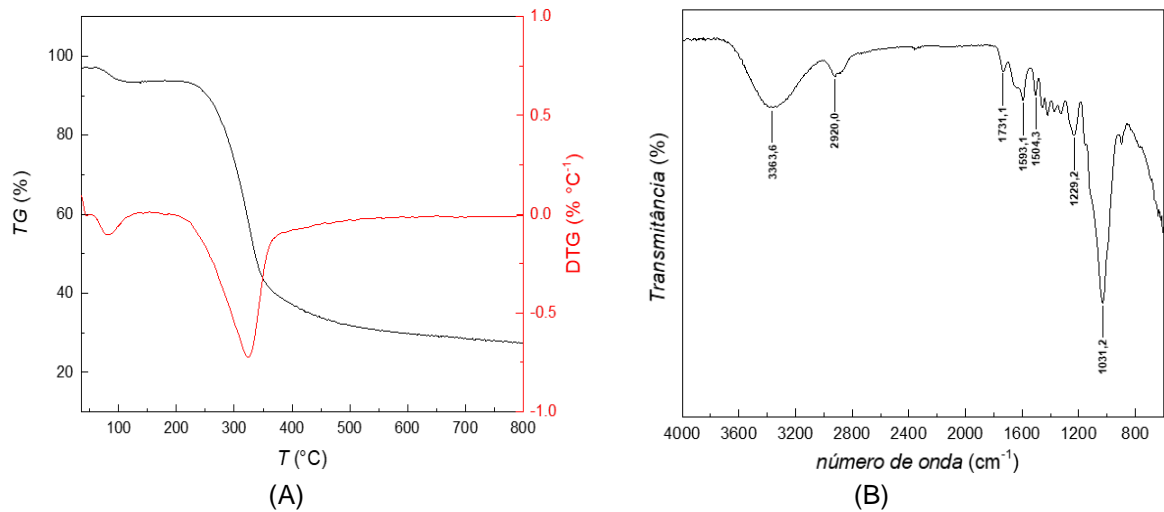
Através da técnica de termogravimetria aplicada à biomassa, foi determinada a temperatura para de pirólise para a síntese de biocarvão. A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), auxiliou na identificação dos grupos funcionais presentes na biomassa. O biocarvão produzido foi caracterizado utilizando o método de BET por fisissorção de N<sub>2</sub> para a determinação da área superficial. Além disso, o pH<sub>PCZ</sub> 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<sub>PCZ</sub>, 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 N<sub>2</sub>, com rampa de temperatura de 30°C a 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. 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 N<sub>2</sub>.

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 N<sub>2</sub>. (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



(A)



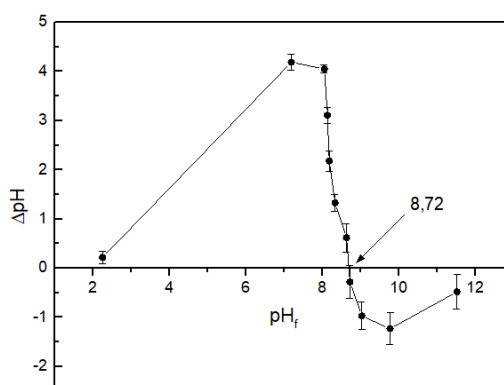
(B)

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 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

A Figura 4 corresponde a um gráfico de variação de pH em função do pH final, para a determinação do pH<sub>PCZ</sub> 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 álcalis (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 ( $3363,6\text{ cm}^{-1}$ ), ligações C-H pertencentes à celulose e hemicelulose ( $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ ) e grupos carbonila (C=O) ( $\sim 1731,1\text{ cm}^{-1}$ ), 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  $440,36\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Comparada com os valores de área dos outros materiais adsorventes encontrados descritos na literatura, as argilas possuem áreas superficiais variando de 5 a  $750\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (REZENDE, 2013). O biocarvão de madeira, por exemplo, possui área superficial de  $196\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  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  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , ocorre a protonação dos grupos funcionais, resultando em uma carga superficial positiva, a qual favorece a adsorção de espécies aniônicas. Por outro lado, em valores de pH da solução superiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , 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 aniônicas. 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 Cansação. As análises termogravimétricas evidenciaram as regiões de intercorrência de eventos térmicos decorrentes do desprendimento de água ( $100^{\circ}\text{C}$ ), além da clivagem térmica das estruturas do biopolímero como, por exemplo, hemicelulose ( $T \geq 250^{\circ}\text{C}$ ) e lignina ( $T \geq 350^{\circ}\text{C}$ ). 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  $440,36 \text{ m}^2/\text{g}$ . 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. **Heliyon**, 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. **Heliyon**, 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.