

## Caracterização e Síntese de biocarvão livre de tratamento químico para adsorção de corantes.

Maria J. L. S. Souza<sup>1</sup>, Lís Andréia J. Souza<sup>1</sup>, Aracelis J. P. Adrian<sup>1</sup>, Pedro P. Florez-Rodriguez\*<sup>1</sup>.

\*pedro.rodriguez@iqb.ufal.br. <sup>1</sup>Laboratório de Captura e Conversão Catalítica do Carbono (LC4). Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia.

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - O presente trabalho empregou um sistema de purificação para a obtenção de um biocarvão com alta área específica a partir dos rejeitos da indústria sucroalcooleira alagoana. O biocarvão obtido foi seco e peneirado por via húmida e via seca obtendo frações granulométricas entre 106 e 600  $\mu\text{m}$ , com diversas composições de material inorgânico e orgânico. Duas frações de interesse foram purificadas através de um sistema de separação sólido-sólido, sem o emprego de compostos químicos. Após o processo de purificação foi possível reduzir a quantidade de compostos inorgânicos em aproximadamente 92 %. Posteriormente, o sólido foi tratado em atmosfera de  $\text{N}_2$  a 600  $^\circ\text{C}$ . Todos os sólidos foram caracterizados pelas técnicas de TGA/DSC, EDX e fisissorção de  $\text{N}_2$ . Após tratamento, foram realizados estudos de adsorção de corante empregando soluções de azul de metileno com concentrações entre 1 e 32  $\text{mg L}^{-1}$ . Os resultados mostraram uma capacidade máxima de adsorção de 21,9  $\text{mg g}^{-1}$  carvão para a solução de 32  $\text{mg L}^{-1}$  (79,7 % de remoção) e um ajuste com  $r^2 > 0,994$  para um modelo cinético de segunda ordem. Com isto, mostra-se o potencial uso de biocarvão como adsorvente de corantes, inclusive sem ativação.

**Palavras-chave:** biocarvão, carvão ativado, adsorção de corantes.

**ABSTRACT** – The present work used a purification system to obtain a high surface biochar from the Alagoas sugarcane industry. The biochar was dried and sieved by wet and dry conditions, obtaining granulometric fractions between 106 and 600  $\mu\text{m}$  with different inorganic and organic materials compositions. Two fractions of interest were purified by a solid-solid separation system without using chemical treatments. After the purification process, we were able to reduce 92 % of the inorganic compounds. Subsequently, the solid was treated in  $\text{N}_2$  atmosphere at 600  $^\circ\text{C}$ . All solids were characterized by TGA/DSC, XRD and  $\text{N}_2$  physisorption. After treatment, dye adsorption studies were performed using methylene blue solutions with concentrations between 1 and 32  $\text{mg L}^{-1}$ . The results showed a maximum adsorption capacity of 21,9  $\text{mg g}^{-1}$  for the solution with 32  $\text{mg L}^{-1}$  (79,7 % of removal) and adjustment of  $r^2 > 0,994$  for a pseudo-second order kinetic model. Thus, the potential use of biochar as dye adsorbent is showed, even without activation.

**Keywords:** biochar, activated charcoal, dye.

### Introdução

A biomassa oriunda das indústrias que, em certos casos, é considerada como poluente emergente <sup>[1]</sup> pode ser uma fonte renovável de matéria prima para síntese de nanomateriais baseados em carbono. Diversos materiais têm sido desenvolvidos para aplicações tais como, suportes para catalisadores <sup>[2]</sup>, supercapacitores <sup>[3]</sup>, adsorventes de gases <sup>[4]</sup>, entre outros. O biocarvão é um dos adsorventes mais úteis para aplicação ambiental, geológica, agrícola e medicinal. Sua capacidade de adsorção está relacionada às suas propriedades, como área específica, grupos funcionais, cargas superficiais e capacidade de troca iônica. <sup>[5]</sup> Diante disso, o presente trabalho empregou uma tecnologia para a separação sólido-sólido, recentemente desenvolvida no nosso grupo de trabalho, visando a retirada dos compostos inorgânicos presentes e obtenção de um biocarvão com alta área específica e poder de adsorção, a partir dos resíduos da indústria.

### Experimental

O biocarvão obtido, foi peneirado via húmida e via seca empregando seis peneiras com diâmetros de abertura de 600, 425, 300, 212, 150 e 106  $\mu\text{m}$ . Posteriormente passou por um processo de purificação não químico (em processo de patente) para separar os compostos inorgânicos presentes no biocarvão. Aproximadamente 200 mg biocarvão, foram tratados termicamente num forno tubular e com  $\text{N}_2$ , a uma temperatura de 600  $^\circ\text{C}$ , numa taxa de aquecimento de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  por 4 horas. As frações de  $d < 106 \mu\text{m}$  e  $d > 600 \mu\text{m}$ , antes e depois da purificação, foram caracterizadas pela técnica de fisissorção de  $\text{N}_2$ , num equipamento ASAP 2020, Micrometrics, EDX num equipamento EDX-7000 Shimadzu e análise termogravimétrica-termodiferencial (TGA-DTA) num equipamento DTG-60H Shimadzu, em atmosfera de ar sintético. Para análise de adsorção de corante, utilizou-se azul de metileno hidratado (AM) P.A (Neon). Um teste típico consistiu na adição de 20 mg de biocarvão a 15 mL de solução do corante (1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0; e 32,0  $\text{mg L}^{-1}$ ), dando-se início ao teste de adsorção

num *Shaking incubator*, a uma temperatura de 27 °C e 200RPM. Aliquotas de 1 mL foram coletadas em 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 45 e 60 min. A quantificação foi realizada na faixa de 380-800 nm, num espectrofotômetro, modelo UV-1900i (Shimadzu).

## Resultados e Discussão

As análises granulométricas mostraram uma maior proporção de material carbonáceo com diâmetros acima de 600 µm (DM6), fração que foi utilizada nos testes de adsorção deste trabalho. Através da caracterização de fisissorção de N<sub>2</sub>, o sólido DM6 apresentou uma área específica de 482 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e uma distribuição de diâmetro de poro mono-nodal de 47 Å. As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados das análises de TGA e EDX. Nestas é possível observar que o sólido com diâmetro menor a 106 µm (Dm106) contém 24,0 % de material inorgânico presente na forma principalmente de SiO<sub>2</sub>. Já para o sólido com diâmetro maior a 600 µm (DM6) este apresentou 4,7 % em material inorgânico também contendo principalmente SiO<sub>2</sub>.

**Tabela 1.** Resultado e TGA e EDX realizado antes da separação.

Nome do Material	TGA (%)			EDX (%)				
	H <sub>2</sub> O	Inor.	Org.	Si	Al	S	Ca	Fe
Dm106/96r-23a	9,7	24,0	66,3	21,1	0,3	0,0	0,4	0,3
DM6-60R-23a	14,5	4,7	80,7	1,4	0,2	0,1	1,3	0,1

Após o processo de purificação (Tabela 2) o sólido Dm106 mostrou 1,9 % de compostos inorgânicos, principalmente na forma de óxido de silício e cálcio, mostrando que o processo de purificação é efetivo num 92 % para a purificação de compostos de Si, Al, Ca, entre outros, e não para compostos de ferro. Para o sólido DM6 a efetividade na purificação foi de aproximadamente 30 %, o que pode estar associado a quanto maior o diâmetro maior é a integração dos sólidos inorgânicos com o material carbonáceo, provavelmente devido a que estes elementos se encontram dentro da matriz carbonácea e não na forma de partícula individual.

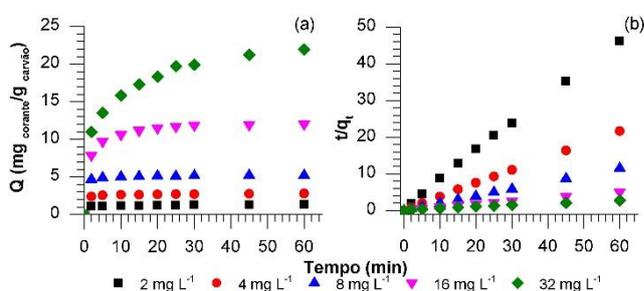
As Figuras 1a e 1b mostram os resultados da adsorção de AM para o sólido DM6. Observa-se um aumento na capacidade de adsorção, Q, com o aumento da concentração do corante, Figura 1a, o que pode estar associado a uma possível adsorção em multicamadas numa superfície heterogênea. Os modelos de Langmuir e Freundlich mostraram uma correlação, através do r<sup>2</sup>, de 0,8499 e 0,8259, respectivamente, com uma capacidade máxima de adsorção calculada Q<sub>max</sub>=2,4 mg g<sup>-1</sup> (pelo modelo de Langmuir). Embora o coeficiente de correlação seja levemente maior para o modelo de Langmuir, o aumento na capacidade de adsorção com a concentração do corante e o valor calculado de Q<sub>max</sub> sugerem um modelo em multicamadas. Ao testar os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, foi possível observar um melhor

ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem (Figura 1-b) coeficientes r<sup>2</sup> entre 0,9944 e 0,9999, respectivamente.

**Tabela 2.** Resultados de TGA e EDX realizado após a separação.

Nome do Material	TGA (%)			EDX (%)				
	H <sub>2</sub> O	Inor.	Org.	Si	Al	S	Ca	Fe
Dm106/96r-23a	8,3	1,9	89,8	0,7	0,1	0,1	0,4	0,1
DM6-60R-23a	6,4	3,4	90,2	0,8	0,04	0,2	1,0	0,1

Adicionalmente, o melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem é observado pelo valor calculado da capacidade máxima de adsorção, o qual teve diferenças em relação aos valores experimentais de entre 0,2 e 1,04 % para as diferentes concentrações.



**Figura 1.-** (a) Capacidade de adsorção; (b) Modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem

## Conclusões

Foi possível observar que o processo de purificação se mostra 92 % efetivo para amostras com diâmetro de partícula menor a 106 µm, assim como 3 % para diâmetros acima de 600 µm, o sólido DM600 apresentou uma capacidade máxima de adsorção de AM de 21,9 mg g<sup>-1</sup> carvão para a solução de 32 mg L<sup>-1</sup> (79,7 % de remoção) e um ajuste com r<sup>2</sup>>0,994 para um modelo cinético de segunda ordem. Desta forma, o biocarvão obtido a partir de rejeitos da indústria socoalcooleira, mostra-se um potencial adsorvente de corantes, inclusive sem ativação.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à PROPREP-PIBITI-UFAL (bolsa iniciação tecnológica), TecNano (análises de EDX), LSCat (fisissorção de N<sub>2</sub> e TGA).

## Referências

- [1] Yang, X., et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2019**, 255: 117752.
- [2] Aruchamy, K. et al. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 427, 131477.
- [3] Xia, J., et al. *Green Chem.*, **2018**, 20, 694–700.
- [4] Jeong, Y. K, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, 11, 4652–4661.
- [5] Raquel VS Silva et. al. *J. Of. Env. Chem. Eng.* **2021**, 104825.