**Desenvolvimento de novos materiais a base de biocarvão ativado produzidos empregando resíduos de podas de árvores**

**Geraldo Matheus Gomes da Silva1\*. Fatima Marcelie Braz Nogueira Frota¹. José Renato Lanzi Martini1. Sibele B. C. Pergher1.**

*1*[*g29.matheus@gmail.com*](mailto:g29.matheus@gmail.com)*. Laboratório de Peneiras Moleculares – LABPEMOL – Instituo de Química – UFRN. Av. Senador Salgado Filho, 3000. Bairro Lagoa Nova. Natal RN 59072-970, Brasil.*

*2*[*jose.martini@conatusambiental.com.br*](file:///C:\Users\HP\Downloads\jose.martini@conatusambiental.com.br)*.Conatus Ambiental Rua Emília Zanetti de Almeida, 59 Desmembramento do Furno, Mogi Guaçu SP, 13845-305, Brasil.*

Resumo/Abstract

RESUMO – As ideias de sustentabilidade estão cada vez mais presentes e necessárias na realização de processos químicos. Além disso as grandes cidades possuem uma variedade de materiais que podem ser reaproveitados para serem bem aplicados na formação de produtos com valor agregado. Em virtude disso o presente trabalho apresenta a síntese de biocarvão ativado a partir de resíduos urbanos, podas de árvores. Subprodutos ricos em lignina que possuem alto teor de carbono que contribui para a formação de carvão ativado. A síntese foi realizada com podas de árvores mista e madeira de mangueira, que foram ativadas em KOH na temperatura de 450ºC e 550ºC. Foram realizados analise elementar e de propriedade texturais, FTIR, TPD-MS e teste de adsorção de NO. As analises concluíram que os materiais tratados em temperatura de 550°C apresentaram melhor resultado, sendo o biocarvão sintetizado a partir da poda de mangueira o que se sobressaiu devido ao bom desenvolvimento de microporos.

*Palavras-chave: Biocarvão, Microporos, Podas de árvores*

ABSTRACT – Sustainability ideas are increasingly present and necessary in carrying out chemical processes. In addition, large cities have a variety of materials that can be reused to be well applied in the formation of value-added products. As a result, the present work presents the synthesis of activated biochar from urban waste, tree trimmings. Lignin-rich byproducts that have a high carbon content that contribute to the formation of activated carbon. The synthesis was carried out with pruning of mixed trees and mango wood, which were activated in KOH at a temperature of 450ºC and 550ºC. Elementary and textural property analyses, FTIR, TPD-MS and NO adsorption test were carried out. The analyzes concluded that the materials treated at a temperature of 550°C showed better results, with biochar synthesized from the pruning of mango trees or which stood out due to the good development of micropores.

*Keywords:* *Biochar, Micropores, Tree pruning*

## Introdução

Atualmente a busca por meios de produção sustentável é um dos objetivos fundamentais dentro de qualquer processo químico que seja realizado. A partir disso a necessidade material que se enquadrem nessa busca é essencial e dentre estes se encontram os carvões ativados, materiais sintetizados a partir de resíduos orgânicos ricos em lignina, que possui grande quantidade de carbono na sua estrutura [1].

Em meio ao tratamento de arborização urbana pode se encontrar sementes, folhas e principalmente madeiras podadas que são ricos em lignina podem ser utilizadas para formação de produtos sustentáveis. Contudo, o gerenciamento dos resíduos não é o mais adequado, pois a maior parte é descartada em aterros sanitários, promovendo o problema de falta de espaço para descarte de resíduos. E este resíduo pode ser melhor empregado utilizado para a formação de diversos materiais, sendo um destes o carvão ativado [2-3].

Os carvões ativados são materiais carbônicos desenvolvidos no decorrer da história abrangendo uma vasta amplitude de utilidades. A obtenção deste material se dá por duas formas sendo uma destas a ativação física, em que o material precursor utilizado é levado a um tratamento térmico em diferentes meios, podendo ser vapor d’água, CO2 ou apenas ar, em altas temperaturas, proporcionando a quebra das ligações. A quebra gerada neste processo de carbonização libera gases e alcatrões, porém a ativação é promovida pela interação da temperatura e da atmosfera, que eliminam os compostos voláteis gerando assim porosidade ao biocarvão[4].

No segundo método, a ativação química, é necessário a participação de um agente ativante, geralmente um ácido ou uma base, que será impregnado ao material precursor sendo depois carbonizado em atmosfera inerte e em seguida lavado para remoção do agente ativante, obtendo um material com porosidade bem estruturada [4].

A ativação química tende a ter uma grande vantagem em relação a ativação física devida o fato de que pela a ativação química é possível obter um rendimento de material maior que pela ativação física e podendo também obter-se um nível de porosidade mais desenvolvida [5].

Dentre os ativantes possíveis para a síntese de biocarvão ativado, o KOH é comumente utilizado em materiais lignocelulosos que possuem um alto teor de carbono na sua constituição. Assim por meio da ativação com KOH, é possível obter matérias com uma boa área especifica e microporosidade [6].

Os carvões ativados são utilizados como agentes adsorventes em diversos processos químicos, como por exemplo na adsorção de contaminantes presentes na água, indústria alimentícia, química e farmacêutica. Sendo está uma técnica necessárias em vários setores. As características presentes neste material como porosidade elevada tornam este como um dos principais adsorventes indústrias, trazendo versatilidade aos processos [7-8].

A versatilidade destes materiais contribui para atuação dos carvões ativados na área da catalise industrial. Neste setor o material pode ser empregado como catalisador em determinadas reações, contudo o material se destaca na aplicação como suporte catalítico, por conta da área especifica, ajudando na estabilização de espécies metálicas e também na composição superficial, controlando a polaridades e sendo vantajoso para formação de catalizadores [9].

Partindo da ideia de reaproveitamento e desenvolvimento de materiais na utilização de resíduos urbanos gerados, o presente trabalho busca apresentar o uso de podas de árvores urbanas como material precursor para geração de carvão ativado.

## Experimental

*Síntese dos biocarvões*

Os materiais precursores utilizados foram os resíduos urbanos de podas de árvore de espécies não identificadas e de partes diferentes da árvore como folhas, galhos e pedaços do tronco. O outro material utilizado para análise foi um pedaço de galho da mangueira de aproximadamente 10 cm. O galho de mangueira e as podas de diferentes espécies foram trituradas em um moinho de facas para ficarem em aspecto de pó, para que em seguida fossem ativados com KOH 1:1.

Em um béquer contendo 3g de poda (resíduo ou mangueira) foi adicionado 3g de KOH e 3 mL de H2O destilada foram misturados em agitação magnética com aquecimento de 70°C por 1,5h. Após boa parte da água ter sido eliminada a mistura é colocada em cadinhos de porcelana e levado diretamente para serem carbonizados na mufla a temperaturas de 450°C e 550° em rampa de aquecimento de 2°C/min por 1h. Por fim é realizada uma lavagem com HCl 0,5 molar para remoção do agente ativante e em seguida levado para a secagem durante 24h.

Os matérias ativados foram nomeados de acordo com o material precursor utilizado e a temperatura de carbonização que foram submetidos. Desta forma pra o resíduo de podas de árvores não identificados tem-se R450 e R550. E para o galho de mangueira, M450 e R550.

Resultados e Discussão

Inicialmente com os resultados do teste de análise elementar que foram obtidos são apresentados na Tabela 1 e 2. Observa-se que mesmo com uma diferença de 100°C as amostras de biocarvão sintetizadas a partir da poda da mangueira apresentam características próximas entre si. Diferentemente das amostras sintetizadas por podas de árvore heterogêneas que apresentam propriedades com menor semelhança entre si. Além disso, é notável que o material R550, demonstrou ter uma maior quantidade material volátil, característica essa possivelmente representada devido a heterogenia de compostos presente no material precursor. Os teores de cinza e quantidade de Carbono e Oxigênio tendem a aumentar conforme a temperatura de tratamento aumenta, por outro lado ocorre o efeito inverso com o carbono fixo e as analises finais de Hidrogênio e Nitrogênio que caem com o aumento de temperatura de tratamento de 450°C para 550° O teste também mostrou que todas as amostras apresentam grande quantidade de Oxigênio presente em suas estruturas demonstrando que possa haver uma grande quantidade de grupos funcionais presente.

**Tabela 1.** Analise Proximada elementar, base seca (db). de carbono e M450, M550, R450 E R550

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Amostra | Analise Aproximada db (%peso) | | |
|  | Cinzas | Fixo de Carbono | Material Volátil |
| M450 | 3.80 | 79.33 | 16.87 |
| M550 | 3.90 | 78.11 | 17.99 |
| R450 | 19.20 | 62.20 | 18.60 |
| R550 | 29.60 | 49.24 | 21.16 |

**Tabela 2.** Analise Final elementar, base livre de cinzas secas (daf.) de carbono de M450, M550, R450 E R550

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra | Analise final daf (%peso) | | | |
|  | C | H | N | O |
| M450 | 86.03 | 2.77 | 0.32 | 10.88 |
| M550 | 86.47 | 1.60 | 0.25 | 11.68 |
| R450 | 81.75 | 2.93 | 0.47 | 14.85 |
| R550 | 86.16 | 1.79 | 0.36 | 11.69 |

A partir das isotermas de N2 e CO2 foram obtidas informações texturais dos materiais trabalhados. A Tabela 3 apresenta informações calculadas a respeito da porosidade dos biocarvões, principalmente a presença de micrósporos no material. Pela analise as isotermias vê-se que o CO2 teve maior acessibilidade aos matérias o que implica que os resultados adquiridos fossem precisos para materiais microporosos e pela tabela e visto que os materiais carbonizados a 550°C possuíram desenvolvimento considerável de microporos sendo este o mais destacado. A tabela mostra também que mesmo com a diferença do resíduo de mangueira e do resíduo de podas, há um comportamento nas amostras, destacando que a temperatura trabalhada é o principal influenciador em relação a textura dos materiais. Essa influência é notada que ao aumento temperatura tem-se um aumento de área especifica e volume de poros nos materiais. Observando as duas amostras em 550°C nota-se que a R550 possui maior área de superfície em comparação aos outros materiais enquanto que a M550 manifestou uma maior distribuição de microporos pela sua estrutura. Devido a problemas ocorreu a falta de banho de N2 nas isotermas de 450°C e por isso os testes serão repetidos para a amostra R450 amostras.

**Tabela 3**. Propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N2 e CO2

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra | SBET(m2/g) | SMIC(m2/g) | VBET(m2/g) | VTotal(m2/g) |
| M450 | CO2:224 | --- | --- | CO2:0.109 |
| M550 | N2:631 CO2:353 | 416 | 0,290 | N2:0.212  CO2:0.175 |
| R450 | N2:364 CO2:186 | 213 | 0.108 | CO2:0.092 |
| R550 | N2:769 CO2:340 | 496 | 0,394 | N2:0.254  CO2:0.158 |

Observando a distribuição de poros nas amostras de 550° C é possível verificar que, o M550 (Figura 1) tem tamanhos de poro menor quando comparado ao material R550 (Figura 2). Fato corroborado pelos dados da Tabela 2, pois a área específica e volume de poros pela adsorção de CO2, que é uma análise mais adequada a materiais com microporos pequenos, da amostra M550 são maiores do que os da amostra R550.



**Figura 1.** Distribuição de poro M550



**Figura 2.** Distribuição de poro R550

Foram realizadas análises de infravermelho com transformada de Furrier (FTIR) e Dessorção Programada por Temperatura acoplada no Espectrometria de Massa (TPD-MS) das amostras R450, M450, R550 e M550.O FTIR é utilizado para identificação de grupos funcionais na região do infravermelho presentes em compostos orgânicos, e o TPD-MS é uma análise de gás que evolui em tempo real acoplada a um espectrômetro de massa, essa análise tem como finalidade a detecção simultânea de compostos inorgânicos e orgânicos.

No teste TPD-MS é mais uma vez notado que a temperatura de ativação influência nas características do material. Desta vez em relação na química de superfície dos biocarvões, nas Figuras 3 e 4 apresenta as amostras ativadas a 450°C possui grupos carboxílicos que liberam H2O entre 200-450°C. Contudo as Figuras 5 e 6 com as amostras tratadas 550°C os grupos carboxílicos que liberam H2O ficam em menor proporção comparado aos grupos que liberam mais CO sendo estes fenóis e ésteres por volta de 700°C. Comparando a os resíduos de Mangueira e resíduos de podas de árvores, o R450 e R550 possuem pico estreito de 700°C, podendo ser um éter ou um tipo de grupo carbonila.



**Figura 3**. TPD-MS amostra M450



**Figura 4**. TPD-MS amostra R450



**Figura 5.** TPD-MS amostra M550



**Figura 6.** TPD-MS amostra R550

Pela analise vibracional apresentadas na Figura 7, o material M550 apresenta maior diferença entre as outras amostras. Inicialmente essa diferença é vista pelo pico 1600 cm-1, referente ligação C=O, se apresenta bem reduzido e abaixo de 700 cm-1, enquanto que esse material apresenta também uma grande intensidade nos picos de 1200 cm-1 referente a ligações COC, podendo este fato ser explicado pela região de 600 cm-1 referente aos anidridos e lactonas que são liberadas.



**Figura 7.** análise de FTIR das amostras M450, M550, R450 e R550

O último teste realizado foi o de adsorção de NO em temperatura ambiente e em ar seco. Os resultados obtidos mostraram que a amostra M550 apresenta ter melhor potencial entre os biocarvões sintetizados. No teste em ar seco (Figura 8) é possível examinar que a M550 teve maior capacidade de adsorção de NO. Esse desempenho pode ser explicado devido a maior quantidade proporcional de microporos que foi vista nos testes de análise texturais. Vê-se também que com o aumento da temperatura de carbonização produz biocarvão com uma melhor capacidade adsortiva nas amostras homogêneas, pois o M550 apresenta-se melhor que o material M450, em contrapartida o mesmo aumento de temperatura causa efeito contrário com os materiais de resíduo de poda, com R450 tendo uma capacidade adsortiva maior que R550, provavelmente causado pela heterogeneidade dos resíduos.



Figura 8 – Teste de NO em ar seco para as amostras R450, R550, M450 e M550.

No teste em temperatura ambiente (Figura 9) foi utilizado apenas o M550 por ser o melhor carvão testado. No teste de nitrogênio ocorre uma queda na contração de saída nos minutos iniciais. Com o aumento da humidade no meio, tem-se uma queda nos resultados de adsorção de NO, resultado da interação de H2O com a superfície da amostra, decorrendo no impedimento das moléculas de NO na superfície e ao interior dos poros do material. Neste teste em ar húmido a remoção de NO cai em 30% no M550 devido a abundancia dos grupos funcionais presentes na superfície do material, e nestes as moléculas de H2O são absorvidas pelos grupos oxigenados bloqueando as passagens de NOpelo material. A baixa adsorção na atmosfera de N2 se deve ao fato de que a adsorção é promovida na presença de O2 que acaba oxidando o NO em NO2 O resultado deste teste implica que embora a vantagem do M550 seja a sua porosidade, a suas características de superfície influenciam muito o desempenho do material.



Figura 9 – Teste de NO para M550.

## Conclusões

O presente trabalho demonstra que é possível sintetizar carvões ativados a partir resíduos urbanos de podas de arvores, fazendo com que estes materiais tenham um destino mais adequado contribuindo para geração de produtos por meio de processos químicos. Além disso a heterogeneidade dos diferentes tipos de podas gera propriedades diferentes para estes carvões e por isso mais estudos serão feitos para analisar essas influências.

Em virtude dos testes realizados foi visto que os matérias tratados em temperatura de 550°C apresentaram melhores resultados referente a áreas superficiais e microporosidade. Além disso as análises de FTIR e TPD-MS mostraram que os matérias são ricos em grupos orgânicos como esperado.

Por meio dos testes de adsorção de NO foi visto que o material M550 teve um maior desempenho que o material M450 devido a sua temperatura de ativação enquanto que com aumento de temperatura o R550 se mostrou inferior ao R450 e devido a isto mais teste serão realizados.

Ao final foi observado que é possível a síntese de biocarvão a partir destes resíduos urbanos utilizados que o melhor material sintetizado foi M550 principalmente pelas suas características microporosas bem desenvolvidas.

Devido a estas características de área especifica, volume, tamanho e distribuição de poros e por sua capacidade absortiva, esse material pode ser aplicado tanto para adsorção no tratamento de efluentes, quanto na catalise como suporte catalítico e para isto mais testes serão realizados.

## Agradecimentos

Conatus Ambiental, Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL). e Instituto de Química da UFRN e ao aluno de PhD Carloz Gonzales Díaz Maroto do Instituto IMDEA energia na Espanha onde foram realizados os testes apresentados de Caracterização elemental e propriedades texturais, TPD-MS, FTIR e adsorção de NO.

## Referências

1. P. González-García. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 1393–1414.
2. C. S. M. de Sousa. Design and Waste Upcycling from Tree Pruning and Fallen Trees at the USP Campus (University of São Paulo)—Potentialities. In Towards Green Campus Operations (p. 777–791). Springer (2018).
3. Silva, L. F. da. Situação da arborização viária e proposta de espécies para os bairros Antônio Zanaga I e II, da cidade de Americana/SP (PhD Thesis). Universidade de São Paulo (2005).
4. F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Activated Carbons From Lignocellulosic Materials By Chemical and/or Physical Activation: An overview. Carbon vol 30 N° 7 (1992) 1111-1118.
5. LOPES, C. W. ; RIGOTI, E. ; ARAUJO, M. J. G. ; PERGHER, SIBELE B. C. . Carbonos Porosos - O que são e para que servem?. 1. ed. Natal: edufrn, 2020. v. 1. 153p .
6. Casco,M.E. Carbones nanoporosos para la captua/almacenamiento de CO2 y CH4. Ubiversidad de Alicante,2015.
7. COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.
8. AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. Jounal of Colloid and Interface Science, v. 284, n. 1, p. 83-88, ago./out. 2005.
9. RAMALHO, P. S. F. et al. Catalytic reduction of NO over copper supported on activated carbon. Catalysis Today, v. 418, p. 114044, 2023.