



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**SEBASTIÃO BATISTA DE MELO JÚNIOR**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA  
FRUTÍFERA DE MARACUJÁ**

**Recife**  
**2024**

**SEBASTIÃO BATISTA DE MELO JÚNIOR**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA  
FRUTÍFERA DE MARACUJÁ**

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

**Recife**

**2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M528s De Melo Júnior, Sebastião Batista  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA FRUTÍFERA DE MARACUJÁ /  
Sebastião Batista De Melo Júnior. - 2024.  
57 f. : il.

Orientadora: Ivoneide de Carvalho Lopes .  
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,  
Licenciatura em Química, Recife, 2024.

1. Biocarvão. 2. Biomassa de maracujá. 3. Carvão Ativado. 4. Caracterização. I. , Ivoneide de Carvalho  
Lopes, orient. II. Título

CDD 540

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**SEBASTIÃO BATISTA DE MELO JÚNIOR**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA  
FRUTÍFERA DE MARACUJÁ**

Aprovado em: 26 de fevereiro de 2024

**Banca Examinadora**

---

Prof. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros - Orientadora  
(DQ- UFRPE)

---

Prof. Dra. Flávia C. Guinhos de M.B. Silva – 1º avaliadora  
(DQ- UFRPE)

---

Prof. Dr. José Euzébio Simões Neto – 2º avaliador  
(DQ- UFRPE)

## AGRADECIMENTOS

Nesse período termina a etapa mais difícil que tive até aqui e é praticamente impossível caminhar sozinho, e graças a Deus eu tive as melhores pessoas possíveis durante esse percurso. Certamente, eu por ser um homem de muita fé não poderia deixar de iniciar meus sinceros agradecimentos a Deus que sempre esteve comigo.

Eu não seria capaz concluir esse curso sem meus pais Sebastião e Maria Virgínia, além da minha irmã Suellen Melo que me deram todo suporte emocional e financeiro ao longo da vida para que eu pudesse ter o privilégio de estudar o ramo da ciência que mais amo na minha vida que é química. Obviamente não poderia deixar de citar meus sobrinhos Miguel e Marília que apesar de serem o melhor método anticonceptivo existente, também são a maior fonte de amor que nossa humilde família poderia ter e vocês nos fortalecem.

Agradecer com todo amor do mundo a Jessicka Victorya Araújo da Silva, o amor da minha vida com quem tenho o prazer de compartilhar a minha mera encarnação passageira nesse planeta, que se Deus quiser irei constituir uma família, que me ensinou verdadeiramente todos os aspectos que conhecemos como amor, que me deu todo suporte quando precisei, que me segurou para não cair e que arrancou de mim a felicidade mais sincera que meu espírito seria capaz de produzir.

Não poderia deixar de expressar toda gratidão aos irmãos que infelizmente não são de sangue, mas com certeza são família: Christophe Gonçalves Azevedo, Rafael José Dutra e Nickollas Juan Monteiro que me apresentaram é o sentimento de pertencimento.

Certamente não vou ser capaz de agradecer a todas as pessoas importantes sem esquecer de alguém, por isso, quero agradecer todos os colegas de classe, pessoas dentro e fora do ramo acadêmico que participaram desse processo direta ou indiretamente em algum momento da minha vida seja com um abraço em um dia difícil ou uma dúvida tirada em um exercício, não teria chegado aqui sem vocês.

Minha orientadora Ivoneide e aos amigos de pesquisa Camilla e Lhorenzo.

Ao Clube Náutico Capibaribe nem sempre contribuindo positivamente, mas sempre presente. Aos cavaleiros de ouro: Shion de Áries, Dohko de Libra e Aiolos de Sagitário. Monkey. D. Luffy, Zoro, Ash Ketchum, Vegeta, Superman, Capitão América, Yoda, Hermione, CR7, Kaká, Ferdinando, Saori, Zaya, Melanie, Ted Mosby, Ross, Chandler, Bryan, Jim e Pam pela melhor infância e adolescência que eu poderia ter.

“Eles riem de mim porque sou diferente. Eu rio deles  
porque são todos iguais.”  
- Coringa

## RESUMO

O nordeste brasileiro é um dos maiores produtores de frutífera de maracujá, produzindo grande quantidade de resíduos como subproduto de suas atividades, os quais não tem destinação definida. O acúmulo desses resíduos sem aplicação específica causa um problema ambiental, como os restos de frutas não utilizados pelas indústrias de polpas. Assim, foi proposto o aproveitamento desses resíduos para produção de biocarvão através do processo de degradação térmica da matéria orgânica, chamado de pirólise. Depois de ativar quimicamente o biocarvão, este material se mostra com maior estabilidade química e térmica. Nesse sentido, foi priorizado o estudo das propriedades dos carvões ativados provenientes da biomassa residual de frutífera de maracujá obtidos via impregnação incipiente utilizando  $H_3PO_4$  e  $ZnCl_2$ . Os carvões foram preparados a partir da biomassa residual tratada (CAM/ $H_3PO_4$  e CAM/ $ZnCl_2$ ) e do precursor biocarvão obtido da pirólise da biomassa (CAMB/ $H_3PO_4$  e CAMB/ $ZnCl_2$ ). As propriedades físico-químicas da biomassa in natura, biocarvão e dos carvões ativados foram investigadas por meio de análise termogravimétrica (TG/DTG), análise imediata, espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), ponto de carga zero (PCZ) e área superficial (BET). Dados de FTIR dos carvões ativados apresentaram absorções relacionadas ao estiramento C=C relacionados a estruturas aromáticas, sendo que os carvões ativados com ácido mostraram absorções de fósforo e de compostos fosfocarbonáceos (hidrogênio ligado a grupos P=O; P-O-C aromáticos, e P=OOH), além da confirmação de uma estrutura predominantemente amorfa ou desordenada identificada por DRX. A análise térmica (TG/DTG), apontou que as amostras de biocarvão e carvões ativados com  $H_3PO_4$  e  $ZnCl_2$  apresentaram boa estabilidade térmica. Nos resultados da análise imediata foram encontrados um maior teor de materiais voláteis (72%) na biomassa de maracujá se comparado com biocarvão de maracujá (BM ) e os carvões ativados com  $ZnCl_2$  e  $H_3PO_4$  (< 10%). Os materiais pirolisados (CAMB/ $H_3PO_4$  e CAMB/ $ZnCl_2$ ) apresentaram maior percentual de carbono fixo e cinzas, o que é esperado visto que são materiais que passaram pelo processo de carbonização. Para os carvões ativados com  $ZnCl_2$  e  $H_3PO_4$ , os resultados do ponto de carga zero foram, respectivamente 3,02 e 6,42. Finalmente, a caracterização da área superficial de cada amostra revelou que CAMB/ $H_3PO_4$ , CAM/ $H_3PO_4$  e CAMB/ $ZnCl_2$  não desenvolveram porosidade considerável, com exceção do CAM/ $ZnCl_2$ , que mostrou uma área superficial de  $713m^2$ .

**Palavras-chave:** Biocarvão. Biomassa de maracujá. Carvão Ativado. Caracterização.

## ABSTRACT

The northeast of Brazil is one of the largest producers of passion fruit and produces a large amount of waste as a by-product of its activities, which has no defined destination. The accumulation of this waste without specific application causes an environmental problem, such as the fruit waste not used by pulp industries. We therefore proposed using this waste to produce biochar through the process of thermal degradation of organic matter, known as pyrolysis. After chemically activating the biochar, this material has greater chemical and thermal stability. With this in mind, priority was given to studying the properties of activated carbons from the residual biomass of passion fruit trees obtained via incipient impregnation using  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{ZnCl}_2$ . The coals were prepared from treated residual biomass (CAM/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  and CAM/ $\text{ZnCl}_2$ ) and the biochar precursor obtained from biomass pyrolysis (CAMB/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  and CAMB/ $\text{ZnCl}_2$ ). The physicochemical properties of the raw biomass, biochar and activated carbons were investigated using thermogravimetric analysis (TG/DTG), proximate analysis, infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), point of zero charge (PCZ) and surface area (BET). FTIR data from the activated carbons showed absorptions related to C=C stretching related to aromatic structures, with the acid-activated carbons showing absorptions of phosphorus and phosphocarbon compounds (hydrogen bonded to P=O; aromatic P-O-C, and P=OOH groups), as well as confirmation of a predominantly amorphous or disordered structure identified by XRD. Thermal analysis (TG/DTG) showed that the biochar and charcoal samples activated with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{ZnCl}_2$  had good thermal stability. The results of the immediate analysis showed a higher content of volatile materials (72%) in the passion fruit biomass compared to the passion fruit biochar (PM) and the coals activated with  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (< 10%). The pyrolyzed materials (CAMB/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  and CAMB/ $\text{ZnCl}_2$ ) showed a higher percentage of fixed carbon and ash, which is to be expected given that they are materials that have undergone the carbonization process. For the coals activated with  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , the zero charge point results were 3.02 and 6.42, respectively. Finally, the characterization of the surface area of each sample revealed that CAMB/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ , CAM/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  and CAMB/ $\text{ZnCl}_2$  did not develop considerable porosity, with the exception of CAM/ $\text{ZnCl}_2$ , which showed a surface area of  $713\text{m}^2$ .

Keywords: Biochar. Passion fruit biomass. Activated carbon. Characterization.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	10
1. OBJETIVOS .....	12
1.1. Geral:.....	12
1.2 Específicos: .....	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
2.1 Biomassa.....	13
2.2 Formas de conversão da biomassa.....	16
2.3 Pirolise da Biomassa .....	17
2.4 Biocarvão .....	20
2.5 Biocarvão na Catálise Heterogênea .....	21
2.6 Carvão Ativado e sua produção .....	22
2.7 Biomassa Da Frutífera de Maracujá .....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
3.1 Amostragem da Biomassa de Frutífera de Maracujá.....	31
3.2 Pirolise da Biomassa de Frutífera de Maracujá .....	31
3.3 Preparação do Carvão Ativado de Maracujá Utilizando $ZnCl_2$ : CAM/ $ZnCl_2$ e CABM/ $ZnCl_2$ .....	32
3.4 Preparação do Carvão Ativado De Maracujá Utilizando $H_3PO_4$ : CAM/ $H_3PO_4$ e CABM/ $H_3PO_4$ .....	33
3.5 Quarteamento da Amostra .....	33
3.6 Caracterizações da Biomassa de maracujá, BM e dos Carvões Ativados Com $H_3PO_4$ (CAM/ $H_3PO_4$ , CABM/ $H_3PO_4$ ) e $ZnCl_2$ (CABM/ $ZnCl_2$ e CAM/ $ZnCl_2$ ) .....	34
3.7 Análise Termogravimétrica .....	34
3.8 Análise Imediata .....	34
3.9 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	34

3.10	Difração de Raio - X .....	34
3.11	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	35
3.12	Área Superficial (BET) .....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Análise Termogravimétrica .....	37
4.2	Análise Imediata .....	40
4.3	Espectroscopia de Infravermelho .....	41
4.4	Difração de Raio-X .....	44
4.5	Ponto De Carga Zero (PCZ).....	45
4.6	Área Superficial (BET).....	47
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	49
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	50
	REFERÊNCIAS .....	51

## INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, no século XVIII, a Indústria produz bens de consumo a partir de matéria prima. Contemporaneamente é possível observar como os processos industriais são cada vez mais essenciais à sociedade. O setor agro destaca-se entre os setores industriais que mais cresceram nos últimos anos, e na região Nordeste tem-se a proeminência do cultivo da frutífera de maracujá. (Cabral, 2022; Fimaco,2020).

*Passiflora edulis Sims* conhecida popularmente como Maracujazeiro é uma frutífera trepadeira nativa, pertencente à família Passifloraceae com grande importância para a economia brasileira, pois seus frutos são ricos em minerais e vitaminas e podem ser usados para o consumo “in natura”, produção de sucos, geléias, doces, sorvetes e etc. Além dos frutos podem ser utilizadas as cascas, sementes e folhas. A região do nordeste é responsável por aproximadamente 400 toneladas da frutífera de maracujá por ano (Cabral, 2022; Fimaco,2020).

Como a fruta de maracujá tem uma grande quantidade de possibilidades de uso, ela é amplamente explorada no setor industrial, entretanto no processo pós produção são gerados como subprodutos resíduos de fruta indesejáveis que não possuem destinação específica e seu descarte de forma irresponsável em locais inapropriados como rios causam impactos ambientais (Cabral, 2022;Gioda2018).

Uma alternativa viável para lidar com acúmulo desse material é realizar a conversão desse material carbonáceo em biocarvão por meio do processo de conversão de baixo custo que é a pirólise, sendo capaz de diminuir o impacto do acúmulo de resíduos em larga escala (Cabral, 2022;Gioda,2018).

O biochar (biocarvão) corresponde a um dos produtos resultantes da pirólise de biomassa, que consiste em um processo de degradação térmica em que a presença de oxigênio é fortemente restringida. A frutífera de maracujá apresenta índices pertinentes de materiais celulósicos, tornando-a uma interessante biomassa para produção de biocarvão. A biomassa de frutífera de maracujá em forma de biocarvão se torna uma forma de energia mais estável, reduzindo o lançamento de gases que contribuem com efeito estufa atmosférico. (De Brito,2008; De Lucena Tavares,2013; Gabriel,2019; Gioda,2018; Schirmer, 2009).

Para o desenvolvimento da porosidade do biocarvão, este é submetido a diferentes tratamentos, físico ou químico. A ativação química apresenta um maior ganho de propriedades se comparado com a ativação física. Isso acontece devido a interação do material precursor (biomassa) com o agente ativante que tende a potencializar o desenvolvimento de porosidade no carvão (De Almeida,2021; De Costa,2015).

Este trabalho propôs a síntese do biocarvão oriundo da biomassa da frutífera de maracujá e a formação de carvões ativados utilizando os agentes ativantes  $ZnCl_2$  e  $H_3PO_4$  e a caracterização dos materiais sintetizados, a fim de estudar suas propriedades físicas e químicas para futura aplicação na catálise heterogênea.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1. Geral:

Sintetizar e caracterizar o carvão ativado derivado do resíduo de semente de maracujá utilizando cloreto de zinco e ácido fosfórico como agentes ativantes.

### 1.2 Específicos:

- Realizar revisão da literatura
- Desenvolver carvão ativado a partir do resíduo da semente de maracujá por ativação química, avaliando a influência dos agentes ativantes  $H_3PO_4$  e  $ZnCl_2$ ;
- Obter o biocarvão a partir de resíduo de frutífera;
- Obter carvão ativado a partir do biocarvão produzido utilizando os agentes ativantes  $H_3PO_4$  e  $ZnCl_2$ ;
- Caracterizar o biocarvão e carvão ativado a partir de análise térmica (TGA e DTG), difração de raio-X (DRX, método de pó), FTIR e análise imediata, PCZ e adsorção/dessorção de  $N_2$  (BET);
- Avaliar qual o melhor tratamento químico para ativação do carvão;
- Comparar as propriedades dos carvões obtidos a partir de resíduos de maracujá e do biocarvão (obtido via pirólise);

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

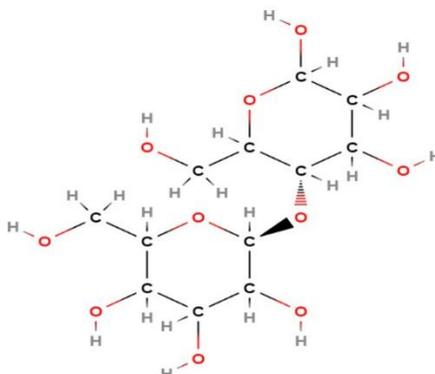
### 2.1 Biomassa

Uma das primeiras fontes de energia utilizadas pela humanidade foi a biomassa, que vem sendo utilizada nas atividades humanas básicas desde sua descoberta na preparação de alimentos. A biomassa é composta de material orgânico produzido durante a fotossíntese e, portanto, é classificada como uma fonte de energia renovável (Gioda,2018; Schirmer, 2009). Dessa forma, biomassa pode ser definida como o material produzido por organismos vivos de todos os tipos, incluindo plantas, animais, fungos e protozoários, cada um à sua maneira, ou como a matéria viva ou recentemente viva produzida por eles (Lima,2016).

Os compostos orgânicos mais abrangentes da atmosfera constituem os materiais lignocelulósicos, que contêm cerca de 60% das biomassas vegetais. Segundo Rodrigues (2008), eles podem ser classificados em seis grupos principais: resíduos de colheitas (bagaço de cana, palha de milho, etc.); madeira de lei (álamo alpino e álamo); madeira de conífera (pinheiro e abeto); resíduos celulósicos (lodo de papel e papel reciclado, jornais, etc.); biomassas herbáceas (feno de alfafa, caniço-malhado, etc.); e resíduos sólidos municipais. Esses materiais apresentam uma rede complexa e resistente composta em sua maioria por lignina, hemicelulose e celulose, variando a quantidade de cada componente dependendo do tipo de matéria-prima utilizada. A celulose é o principal ingrediente dos materiais lignocelulósicos.

Vários tipos de minerais podem ser encontrados nas biomassas, embora lignina, hemicelulose e celulose constituam a maior parte do material. O polissacarídeo conhecido como celulose, pode ser observado na figura 1, é composto de moléculas unidas de glicose por meio de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Os filamentos de celulose são estabilizados e conectados uns aos outros por meio de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. A celulose é um polissacarídeo longo e não ramificado encontrado nas paredes celulares das plantas. Tem uma alta resistência à decomposição e digestão (De Brito,2008; Chellappan et al, 2018).

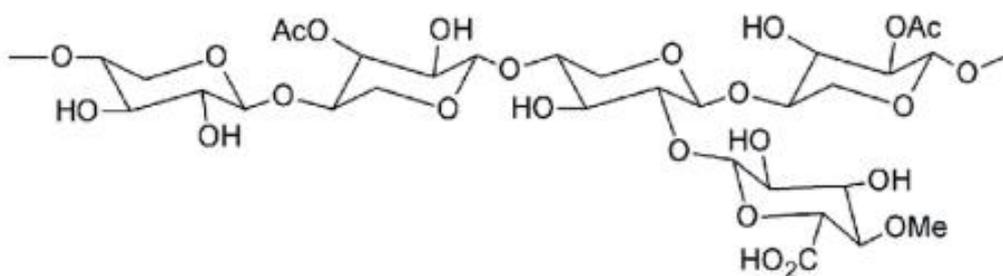
**Figura 1: Estrutura molecular da celulose.**



Fonte: (Elaborada pelo Autor)

A hemicelulose, visto na figura 2, é um polímero de baixa massa molecular composto por pentoses e hexoses. Possui menor grau de polimerização que a celulose, tornando-a mais estável (Toscano,2018; Schmal,2012). A hemicelulose, assim como a celulose, é um polissacarídeo, mas tem maior estabilidade que a celulose por ter mais aberturas na cadeia e menor grau de polimerização. A composição da sua cadeia pode variar significativamente, tanto em termos de tamanho quanto de possíveis ramificações.

**Figura 2: Estrutura molecular da Hemicelulose.**

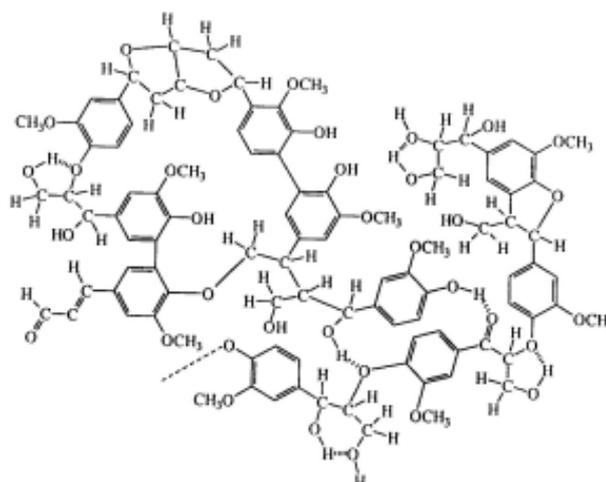


Fonte: Perilli (2014)

O polímero chamado lignina, visto na figura 3, provê-se de unidades fenilpropanóides, que são originadas pela polimerização de álcoois. A lignina é importante para a resistência mecânica de vegetais e deve ser definida claramente de acordo com o trabalho em questão (Chellappan et al, 2018). Em contrapartida, a

lignina contém polímeros condensados de diversos álcoois, resultando em uma ampla gama de compostos e estruturas. Também vale a pena notar que a lignina fornece proteção aos tecidos vegetais (De Brito,2008; Mota,2015; Chellappan et al, 2018).

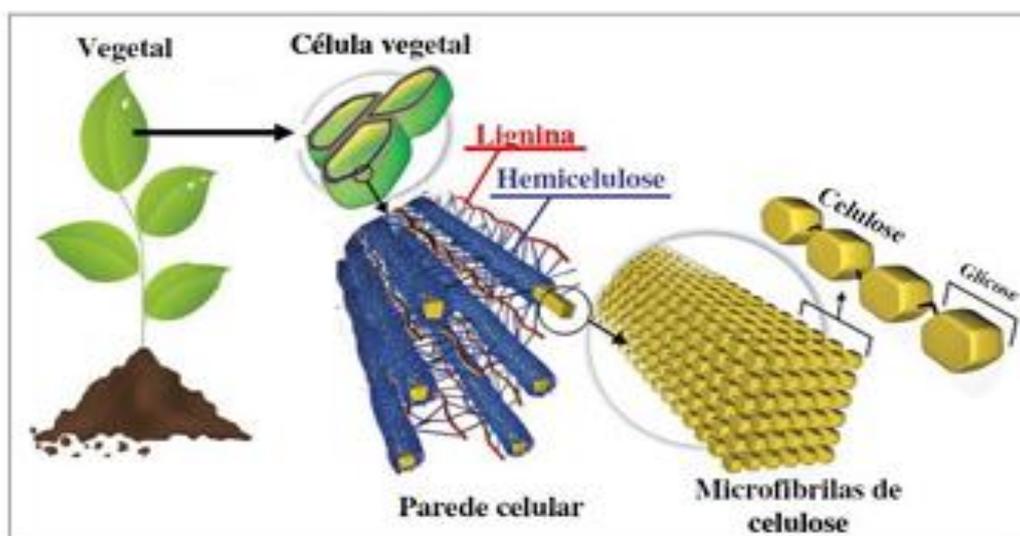
**Figura 3: Estrutura molecular da lignina.**



Fonte: Perilli (2014)

Esses componentes principais podem ser observados na estrutura da biomassa vegetal na figura 4.

**Figura 4: Principais componentes da biomassa**



Fonte: (LIMA,2016)

As características físicas e químicas das biomassas são influenciadas por fatores como a localização do plantio, o clima, o tipo de colheita e o método de

armazenamento, como visto na tabela 1. Esses fatores podem ter impacto nas propriedades da biomassa como cinzas, carboidratos, entre outros (Toscano,2018; De Lucena Tavares,2013).

**Tabela 1: Composição Química Elementar (CQR) das biomassas isoladas**

Fonte de Variação	C8** (%)	H** (%)	N** (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Sílica (%)
PC*	40,40 a	5,61 a	1,72 a	20,33 b	10,38 c	14,42 b
CE*	39,34 a	5,48 a	0,87 c	13,85 c	15,82 b	13,54 b
CV*	39,55 a	5,54 a	0,46 d	11,59 c	20,85 a	13,29 b
M*	31,08 b	4,69 b	1,28 b	26,87 a	3,50 d	23,37 a
PR*	39,34 a	5,88 a	0,31 d	17,58 b	15,06 b	11,01 b

OBS.: Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de médias de Tukey, ao nível de 5%.  
 \*PC (palha de Carnaúba); CE (Capim Elefante); CV (Capim Vertiver); M (Macrófita) e PR (Palmeira Real).  
 \*\*C (Carbono); H (Hidrogênio) e N (Nitrogênio).

Fonte: (Adaptado De Lucena Tavares, 2013)

Sendo assim, é possível observar na Tabela 1 que diferentes tipos de biomassas que passaram por diferentes condições em seus respectivos processos de fabricação apresentaram diferentes cinzas, carbono fixo, e outros teores oscilantes para cada tipo de biomassa.

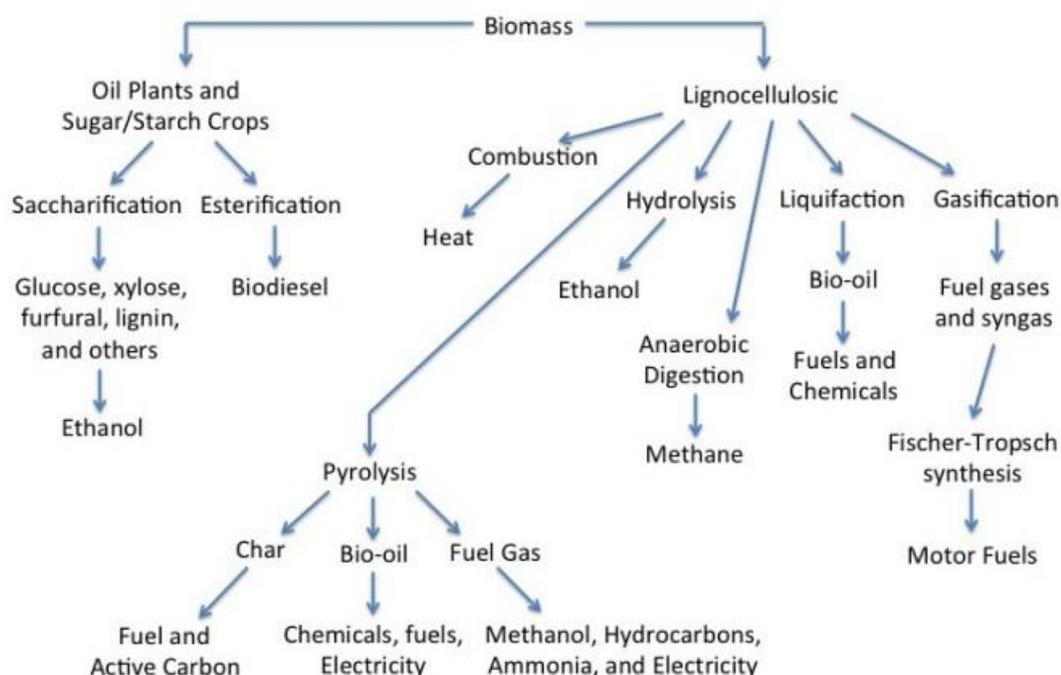
## 2.2 Formas de conversão da biomassa

Considerando a biomassa como fonte de energia, e sabendo que existem milhões de diferentes tipos de biomassa que passaram por vários processos de produção, existem hoje inúmeras formas de converter biomassa, graças aos avanços da tecnologia e ao aumento do investimento em energia renovável setor de energia. Esses processos de conversão de biomassa podem ser classificados como termoquímicos ou biológicos. É fundamental notar que a escolha no processo de conversão é influenciada por uma variedade de fatores como o tipo de biomassa, sua disponibilidade, o tipo de produto desejado, entre outros (Couto,2004; Gabriel,2019).

Os processos de conversão de biomassa podem ser definidos como aqueles em que agentes biológicos, como microrganismos, são usados para transmutar a biomassa. Quando se trata de processos termoquímicos, sua principal característica

é a utilização de transformações químicas que são desencadeadas pelas condições de temperatura utilizadas no processo. Na literatura, alguns dos processos mais utilizados para conversão de biomassa incluem digestão anaeróbica, combustão, fermentação alcoólica, gaseificação, pirólise e outros (Couto,2004; Gabriel,2019). Na figura 5 abaixo pode ser visto alguns processos de conversão.

**Figura 5: Diagrama de processos de conversão energética da biomassa.**



Fonte: Gabriel (2019)

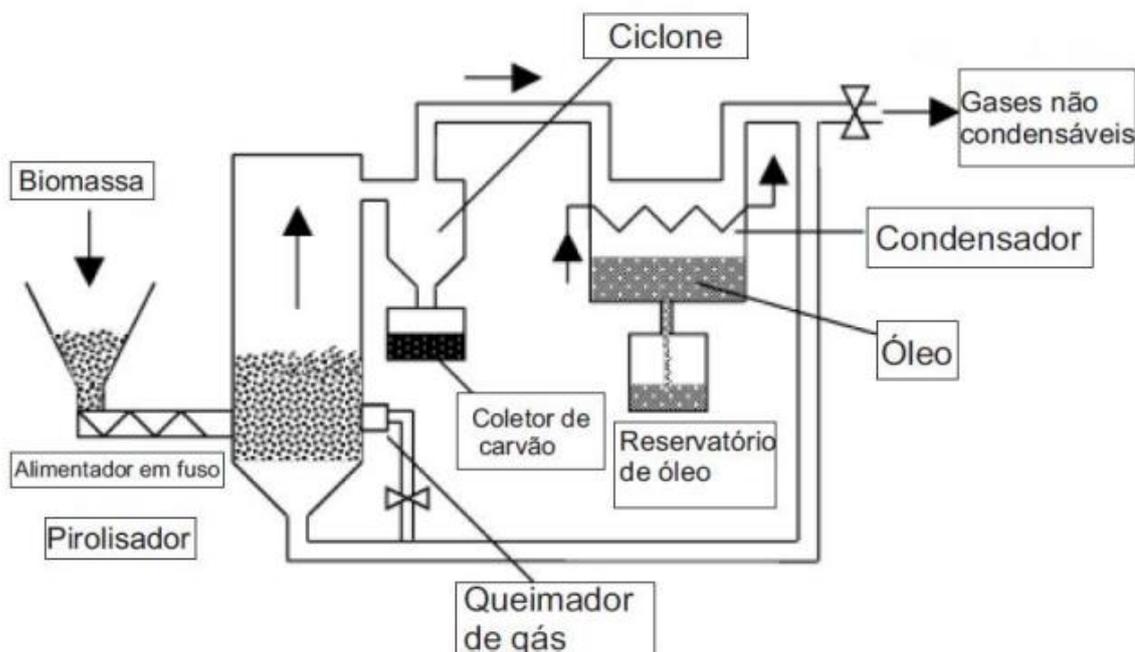
### 2.3 Pirolise da Biomassa

O processo de pirólise é um método termoquímico de alto potencial para conversão de biomassa. Este processo pode ser realizado em uma variedade de condições e, como resultado, a gama de produtos que podem ser obtidos é ampla, incluindo sólidos, líquidos e gases (Dickerson,2013).

O processo de pirólise envolve a degradação térmica da biomassa em temperaturas que variam entre 300 e 600°C na ausência de material oxidante (O<sub>2</sub>). Os compostos voláteis são liberados durante o processo de decomposição térmica, enquanto o biocarvão é obtido dos não voláteis e sólidos. O bióleo e os gases são

mais dois produtos comumente produzidos durante o processo de pirólise (Dickerson,2013; Gabriel,2019). O esquema de pirólise é ilustrado na figura 6.

**Figura 6: Esquema de Pirólise**



Fonte: Rocha (2016)

É fundamental compreender os três processos primários de pirólise: pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise ultrarrápida. Até o final do século XIX, a pirólise lenta era amplamente utilizada em indústrias onde a principal matéria-prima era a madeira; o processo pode levar até 24 horas com o objetivo de obter carvão, etanol, metanol e outros compostos. A pirólise lenta envolve um aumento contínuo e lento da temperatura da biomassa na ausência de oxigênio, com uma taxa de aquecimento tipicamente variando entre 5 e 7°C/min (Mota,2015).

Quando se trata de pirólise rápida, a decomposição da biomassa ocorre de forma rápida e, principalmente, são produzidos carvão, gases e aerossóis após o aquecimento. Em seguida, o produto é refrigerado e condensado, contendo um importante subproduto, um castanho escuro homogêneo com alto potencial calorífico conhecido como bioóleo. Como resultado, o método de pirólise rápida é visto como muito promissor em termos de produção de biocombustíveis e, como resultado, tem recebido muita atenção e investimento (Dickerson,2013; Gabriel,2019).

No caso da pirólise ultrarrápida, trata-se de decompor a biomassa a uma alta taxa de aquecimento em um curto período de tempo onde a biomassa não resiste a segundos, o que é muito comparável ao processo de gaseificação. Devido à necessidade de uma alta taxa de aquecimento em um curto período de tempo, o processo necessita do uso de reatores potentes e tecnologia avançada (Dickerson,2013; Gabriel,2019). Essas características podem ser observadas nas tabelas 2 e 3 abaixo.

**Tabela 2: Características dos processos para diferentes tipos de pirólises**

	<b>Taxa de Aquecimento</b>	<b>Tempo de Resistência da Biomassa</b>	<b>Produtos Característicos</b>
<b>Pirólise Lenta</b>	Lenta	Alto	Carvão
<b>Pirólise Rápida</b>	Rápida	Baixo	Bio-óleo
<b>Pirólise Ultrarrápida</b>	Muito Rápida	Muito Baixo	Gases

Fonte: (Adaptado de Mota, 2015)

**Tabela 3: Relação das quantidades obtidas dos produtos pirolíticos para os diferentes processos**

	<b>QUANTIDADE PRODUZIDA</b>		
	<b>Carvão</b>	<b>Bio-óleo</b>	<b>Gases</b>
<b>Pirólise Lenta</b>	Alto	Médio	Baixo
<b>Pirólise Rápida</b>	Baixo	Alto	Médio
<b>Pirólise Ultrarrápida</b>	Muito Baixo	Baixo	Alto

Fonte: (Adaptado de Mota, 2015).

Com isso, é possível constatar que a taxa de entrega é um fator muito importante no processo de pirólise, pois afeta diretamente a quantidade e o tipo de produto formado. Como resultado, pode-se observar na Tabela 2 que uma pirólise lenta favorece a formação de carvão, enquanto uma pirólise rápida favorece a

formação de bioóleo e uma pirólise ultrarrápida favorece a formação de gases. Baixas temperaturas e baixas taxas de aquecimento facilitam a produção de grandes quantidades de material sólido neste cenário. A terceira tabela confirma essas tendências ao apresentar a quantidade de cada produto obtido em cada procedimento de pirólise.

## **2.4 Biocarvão**

O biocarvão é um subproduto sólido da pirólise da biomassa em temperaturas entre 300 e 1000 °C na ausência de material oxidante (O<sub>2</sub>), sendo também conhecido como carvão vegetal ou biocarvão. O uso deste material vem atraindo atenção especial em pesquisas devido ao seu vasto potencial em uma variedade de aplicações. Alguns exemplos incluem a produção de calor e energia, materiais de construção e uso na agricultura, mas é usado principalmente para correção de solos devido aos componentes recalcitrantes do carbono. A porosidade e uma elevada área de superficial tornam o biocarvão um potencial adsorvente (Toscano, 2018; Weber, 2018).

Atualmente os índices de emissões de gases do efeito estufa e outros poluentes nunca esteve tão evidente. Como resultado, há um interesse crescente em fontes de energia limpas e renováveis, como o biocarvão. Também se destaca na área de sustentabilidade, reduzindo a competição alimentar (Toscano, 2018; Weber, 2018).

Na literatura, estudos mostram que o biocarvão pode ser feito a partir de uma variedade de fontes de biomassa. No entanto, cada fonte de biomassa possui propriedades únicas (teor, hemicelulose, lignina, sais e outras) bem como propriedades físicas como a morfologia da biomassa, que pode passar por uma variedade de processos de conversão e, como resultado, essas propriedades podem ser controladas dependendo do uso do biocarvão desejado. Um exemplo é a temperatura utilizada no processo de pirólise. Temperaturas mais baixas no processo resultam em um valor de pH mais baixo, que pode ser usado para melhorar a fertilidade de solos com o pH elevado (Gabriel, 2019; Maia, 2011; Sohi et al, 2010).

## 2.5 Biocarvão na Catálise Heterogênea

A catálise é um processo que tem influência direta na velocidade de uma reação. Essa influência ocorre pela adição de uma substância conhecida como catalisador, que causa uma redução na energia de ativação da reação e altera o mecanismo da reação. Como resultado, o efeito confere à reação um caminho alternativo onde a energia de ativação é menor, ou seja, os coeficientes permitem que as reações ocorram em velocidades mais altas e em temperaturas mais baixas. A importância dos processos catalíticos no mundo atual se deve às inúmeras aplicações da catálise, incluindo geração de energia, petroquímica, descontaminação de gás e água, síntese de novos materiais, entre outras (Dias et al, 2012; Schmal, 2012).

Os processos catalíticos podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. A principal característica de uma catálise homogênea é que a dispersão se dá na mesma fase dos reagentes; esta propriedade permite maior interação entre o reagente e os reagentes e maior rendimento reacional. Geralmente, os processos catalíticos homogêneos são muito utilizados no setor industrial devido ao seu alto rendimento e condições de novidade, mas raramente são utilizados em outros campos devido à dificuldade de separação do substrato e outros componentes (Yuryev, 2010).

No caso de catálise heterogênea, a principal característica é que o difusor se encontra em uma fase diferente da dos reagentes. Os reagentes e produtos que se encontram nas fases líquidas ou gasosas são capazes de separar uma vez que o produto é sólido, sendo assim o produto formado de forma eficiente. Devido à facilidade com que os componentes e outros componentes podem ser separados, há uma tendência crescente no mundo industrial de substituir processos homogêneos por processos heterogêneos (Dupont, 2000).

A catalisador de melhor qualidade possui qualidades como boa seletividade para diminuir a possibilidade de apresentar reações paralelas, uma longa vida útil possibilidade de reutilizar o catalisador mantendo bom desempenho catalítica (Silva et al, 2008). Como visto na tabela 4.

**Tabela 4: Comparação entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos**

	<b>Homogêneos</b>	<b>Heterogêneos</b>
Centro ativos	Todos os átomos	Apenas os átomos da superfície
Concentração necessária de catalisador	Reduzida	Elevada
Seletividade	Elevada	Variável
Problemas de difusão	Reduzidos	Importantes
Condições de reação	Suaves	Mais severas
Aplicabilidade	Limitada	Larga
Sensibilidade ao envenenamento	Reduzida	Elevada
Estrutura/ estequiometria	Definida	Menos definida
Determinação do mecanismo	Frequente	Mais difícil
Possibilidades de modificação	Elevada	Inferior
Estabilidade térmica do catalisador	Baixa	Alta
Tempo de vida do catalisador	Variável	Longo
Separação dos produtos	Difícil	Fácil
Recuperação do catalisador	Dispendiosa	Acessível

Fonte: (Adaptado de Hagen,2015).

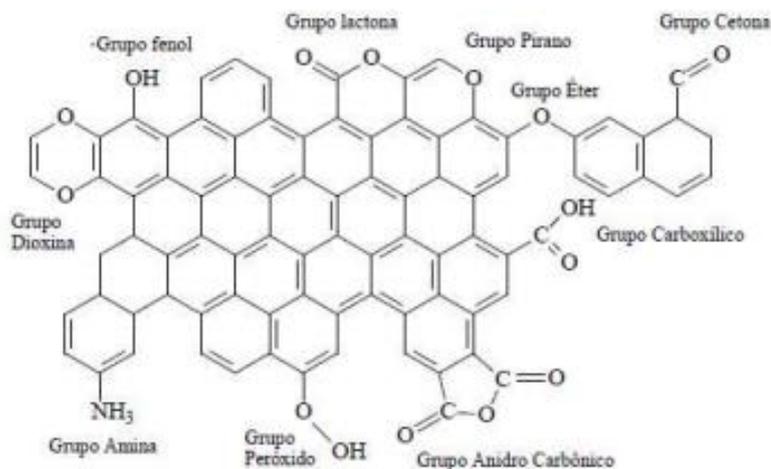
Dados da literatura mostram que o biocarvão ainda não é amplamente utilizado em catálise. O biocarvão produzido a partir de três diferentes biomassas, sendo uma delas a serragem, tem sido utilizado como catalisador na reação de transesterificação para a produção de óleo diesel apresentando rendimento acima de 80% (Silva et al, 2008). Carvalho (2021) estudou um biocarvão oriundo do bagaço de laranja para ser usado como adsorvente da tetraciclina em efluentes. Em outro estudo, as propriedades físicas como a inserção de grupos funcionais e heteroátomos de oxigênio do biocarvão produzido a partir das sementes de goiaba foram alteradas para que ele pudesse ser usado em experimentos de adsorção física em um tipo de lipase microbiana (Carvalho,2019).

## **2.6 Carvão Ativado e sua produção**

Segundo Ramos (2016) o carvão ativado (CA) pode ser definido como material carbonáceo como o grafite, de alta resistência térmica, que apresenta estrutura

amorfa ou desordenada, alta porosidade e é quimicamente inerte. Na figura 7 podem ser observadas os grupos funcionais comumente encontrados na estrutura do carvão ativado.

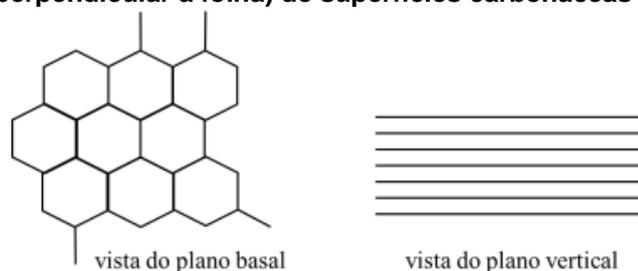
**Figura 7 : Grupos funcionais comumente encontrados no carvão ativado.**



Fonte: Adaptado de Hue (2020)

Na composição do carvão ativado, as partes basais são formadas por átomos de carbono insaturados, como evidenciado em Figura 7. Essas partes formam sítios com alta concentração de pares de elétrons e são fundamentais na composição estrutural no carvão ativado. No entanto, existem grupos de heteroátomos de menor concentração, onde o oxigênio é principalmente relevante e influenciado em possíveis aplicações futuras como os processos de adsorção e degradação Ferreira (2021). Na figura 8 é possível observar a estrutura do carvão ativado no plano horizontal (plano basal) e plano vertical.

**Figura 8: Ilustração esquemática dos planos basais (plano da folha) e vertical (plano perpendicular à folha) de superfícies carbonáceas**



Fonte: Ferreira (2021)

O conjunto irregular de camadas de carbono e o espaço entre as camadas do material constituem uma estrutura do carvão ativado. Esta estrutura porosa é formada e/ou potencialmente melhorada durante o processo de carbonização, que muitas vezes ocorre após a ativação e aumenta o volume dos poros. É nesta fase que são retirados constituintes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que podem obstruir os poros (Duarte, 2017). A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece a classificação de tamanho de poros conforme descrito na tabela 5.

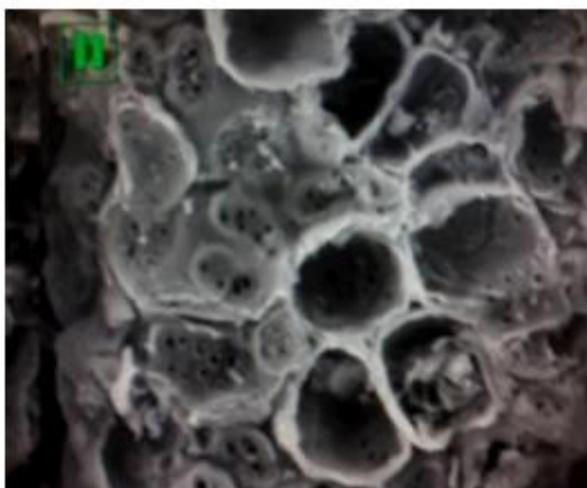
**Tabela 5: Classificação dos poros de acordo com o tamanho do diâmetro de cada poro.**

Tipo de Poro	Tamanho do poro
Microporo	< 2nm
Mesoporo	2~50nm
Macroporo	> 50nm

Fonte: (Elaborada pelo Autor)

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas em meio reacional. A porosidade da área superficial elevada do acionador é frequentemente caracterizada por poros de diferentes formas e tamanhos. Na figura 9 é possível observar poros variados

**Figura 9: Microimagem de carvão ativado com uma morfologia de superfície onde é possível inferir a existência de poros de diferentes tamanhos.**



Fonte: Duarte (2017)

A maioria das biomassas que possuem elevado teor de carbono na sua composição pode ser convertida em carvão ativado, como por exemplo madeira, ossos de animais, resíduos vegetais, resíduos minerais, petróleo e outros (Dutra, 2021).

A biomassa que passa pelo processo de ativação possui uma capacidade de adsorção elevada, e por isso tem sido muito utilizada como adsorvente para remoção de contaminantes em águas e efluentes. O processo de fabricação desse material muitas vezes tem um custo elevado, a depender da origem e valor da biomassa utilizada. Dessa forma, tem se buscado fontes de biomassa alternativas de baixo custo e fácil obtenção para fabricação de carvão ativado como resíduos de frutas como caroço de azeitona e sementes de cajá (De Almeida, 2021; De Costa et al, 2015; Neves, 2015).

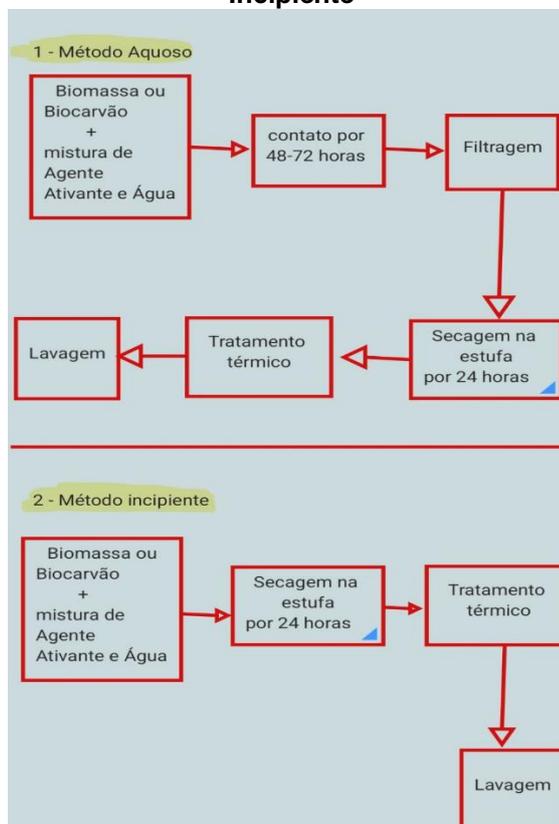
A ativação da biomassa ocorre com a desidratação da biomassa, com posterior carbonização e depois a ativação. A biomassa que formará o carvão, tem grande influência nas suas características, assim como o método pelo qual foi preparado. As principais características apresentadas do carvão pós ativação, são, baixa reatividade térmica, capacidade de regeneração, estrutura quimicamente inerte, alta permeabilidade, e a principal, sua estrutura muito porosa, com grande área superficial e grupos funcionais na superfície. O carvão ativado também pode ser obtido a partir do biocarvão, onde é realizada a produção do biocarvão via pirólise, e depois, sua ativação material. Outra forma de obter o carvão ativado é utilizando a biomassa como material precursor e impregnando diretamente com o agente ativante (De Almeida, 2021; De Costa et al, 2015; Neves, 2015).

Existem dois tipos de ativação do material, a ativação física e ativação química. Na ativação física, o biocarvão passa por altas temperaturas semelhantes a pirólise. O material carbonizado é ativado em temperaturas que podem variar de 800 a 1100°C em fluxo de vapor de água ou gás carbônico, ou mesmo uma mistura de dois gases. A vantagem da ativação física sobre a química é que não traz tanta degradação ao meio ambiente, pois os subprodutos da ativação física são gases como CO<sub>2</sub> e CO, em baixos teores materiais (DE ALMEIDA, 2021; DE COSTA et al, 2015; NEVES, 2015)

A ativação da biomassa também pode ser feita através de ativação química, onde são utilizados compostos como ZnCl<sub>2</sub>, KOH, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entre outros,

e aquecimento moderado entre 400°C e 600°C (Nemet, 2020). A ativação química pode ser realizada de duas formas. Um deles é método aquoso que consiste adicionar a biomassa uma mistura de agente ativante e água (essa mistura em grande quantidade, deixando a biomassa completamente submersa), que permanecerá em contato por um tempo entre 48 e 72 horas em temperatura ambiente. Após isso, o material passa por uma filtração seguida de uma secagem na estufa por cerca de 24 horas, com posterior processo de carbonização (tratamento térmico) e finalização com lavagem. Também tem o método incipiente que consiste adicionar uma mistura de agente ativante e água (a quantidade dessa mistura em menor quantidade que no método aquoso, nesse a quantidade de mistura é apenas no ponto de úmido, sem deixar a biomassa imersa na mistura.) e posteriormente levar essa mistura mais agente ativante para secar na estufa por cerca de 24 horas, após isso o material passa pelo processo de carbonização (tratamento térmico) e finaliza com a lavagem (De Almeida, 2021; Neves, 2020). Na figura 10 pode ser observado um fluxograma exemplificando cada método.

**Figura 10: Fluxograma exemplificando os métodos de ativação. 1- Método Aquoso; 2 - Método Incipiente**



Fonte: (Elaborada pelo Autor)

A principal desvantagem do método aquoso é a geração de resíduos poluentes durante seu processo, onde após a biomassa ficar em contato com a mistura de agente ativante e água ele passa por um processo de filtragem e o que sai é descartado (De Almeida et al , 2021; Neves, 2020). Nos estudos realizados por De Almeida et al (2021) e Neves (2020) os melhores resultados na síntese de carvão ativado foram obtidos empregando ativação química pelo método de umidade incipiente.

Durante o processo de impregnação, ocorre ação desidratante do agente ativante sobre a biomassa ainda não carbonizado, causando a degradação da celulose, juntamente com outros componentes presentes. Carvões ativados com área de superfície muito alta tem sido preparados por ativação química. As vantagens da ativação química sobre a ativação física são: o baixo custo de energia, já que o processo químico requer temperatura mais baixa do que o físico e o alto rendimento do produto final. (De Almeida, 2021; De Costa et al, 2015; Neves, 2015).

Segundo Heidarinead et al (2020), os resultados das propriedades como área superficial, ponto de carga zero e capacidade adsortiva variam muito a depender do agente ativante utilizado no processo de síntese do CA. isso se deve pela influência da interação química da biomassa com o agente ativante utilizado.

Dentre os agentes ativantes se destacam o cloreto de zinco e o ácido fosfórico que ambos atuam como agente de desidratação da biomassa inibindo a formação de alcatrão e contribuindo para maior rendimento de um carvão rico em carbono. Durante o processo de ativação ocorre o desenvolvimento de mudanças químicas como aumento da área superficial e maior distribuição dos poros. As mudanças físicas ficam por conta da inserção de grupos funcionais na superfície da biomassa, um exemplo é a inserção do grupo fosfato em ativação com ácido fosfórico. Os agentes ativantes mais utilizados são cloreto de zinco e ácido fosfórico (Ferreira, 2021). Na tabela 6 é possível comparar carvões ativados desenvolvidos com como agentes ativantes como ácido fosfórico e cloreto de zinco.

Os trabalhos de Dutra (2021) e Ramos (2016) apontaram que carvões ativados utilizando ácido fosfórico e cloreto de zinco como agentes ativantes geram produtos de boa capacidade adsortiva de moléculas orgânicas como formaldeído e elevada

área superficial variando entre 700 e 1500m<sup>2</sup>. Outros trabalhos envolvendo cloreto de zinco e ácido fosfórico como agentes ativantes podem ser observados na tabela 6.

**Tabela 6: Estudos envolvendo a síntese do carvão ativado utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e ZnCl<sub>2</sub>**

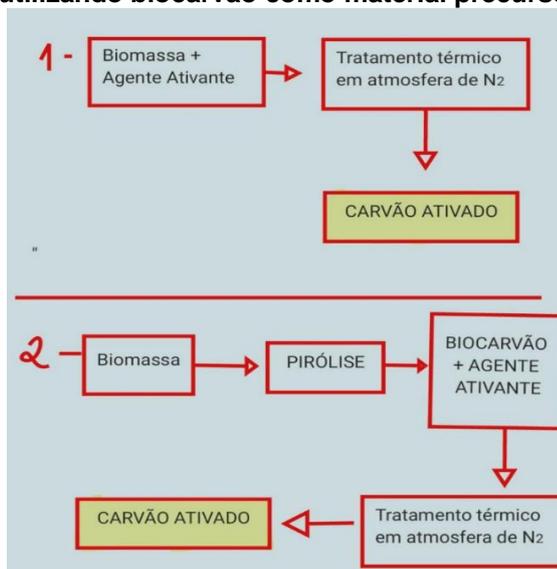
Autor	Agente Ativante	Material Precursor	Área Superficial Desenvolvida
Reinoso Rodríguez et al	ZnCl <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Caroço de Azeitona	2100 m <sup>2</sup> 2000 m <sup>2</sup>
Molina Sabio e Reinoso Rodríguez	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Caroço de pêssego	1300 m <sup>2</sup>
Nakagawa et al	ZnCl <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Caroço de Azeitona	1750 m <sup>2</sup> 1800 m <sup>2</sup>
Ahmadpour e Do	ZnCl <sub>2</sub>	Casca de noz de macadâmia	1060 m <sup>2</sup>
Díaz Díez	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Madeira de castanha	810 m <sup>2</sup>
Ramos	ZnCl <sub>2</sub>	Cascas de Eucalipto Branca	856 m <sup>2</sup>

Fonte: Elaborada pelo Autor

Nessa perspectiva, o presente trabalho enfatiza síntese do CA utilizando uma solução saturada de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>) via ativação química incipiente.

Vale ressaltar que na obtenção do carvão ativado pode-se empregar como material de partida a biomassa direta ou o biocarvão obtido da pirólise da biomassa. Um fluxograma representando o processo de obtenção do carvão ativado utilizando a biomassa e biocarvão como precursores durante a ativação química é mostrada na Figura 11.

**Figura 11: Fluxograma da produção do carvão ativado via ativação química. 1: Em uma etapa, com ativação utilizando biomassa como material precursor; 2: Etapa com ativação química utilizando biocarvão como material precursor**



Fonte: (Elaborada pelo Autor)

## 2.7 Biomassa Da Frutífera de Maracujá

*Passiflora edulis Sims*, popularmente conhecida como Maracujazeiro (figura 11) é uma fruta tropical nativa do Brasil. Pertence à família Passifloraceae e é muito importante para a economia brasileira porque seus frutos são ricos em minerais e vitaminas e podem ser utilizados para consumo “in natura” ou para fazer bebidas, geleias, sobremesas, etc. Sementes, folhas e cascas podem ser empregadas além dos frutos são utilizados na sua ampla gama de aplicações (Azevedo et al, 2018).

**Figura 12: *Passiflora edulis Sims*, popularmente conhecida como Maracujazeiro**



Fonte: Villar (2021)

Particularmente nas regiões do Norte e Nordeste, onde ocorrem as maiores produções, essa cultura de ciclo curto, que se adapta bem às pequenas áreas,

mostra-se de grande importância na geração de renda para os médios e pequenos agricultores. Em áreas com climas quentes e úmidos, as plantas crescem bem, e sua produção é afetada por variáveis como temperatura, variações, umidade relativa e luminosidade. É aconselhável que os solos sejam profundos bem drenados e fertilidade média. No nordeste brasileiro são produzidas cerca de 400 toneladas de maracujá por ano. Na figura abaixo é possível observar a frutífera de maracujá (Azevedo et al, 2018).

**Figura 13: Frutífera de Maracujá**



Fonte: Cavalcanti (2020)

Foram encontrados poucos trabalhos utilizando a biomassa de maracujá para síntese de carvão ativado. No estudo realizado por Almeida et al (2021) foi preparado um carvão ativado derivado de torta residual de semente de maracujá via ativação química pelos métodos aquoso e umidade incipiente para aplicá-lo como suporte de catalisador ácido em reação de esterificação. Cabral et al (2022) também produziu carvão ativado da casca de maracujá com intuito de adsorver corantes alimentícios sintéticos de azul de indigotina, amarelo tartrazina e ponceau 4R. Sob essa ótica, o presente estudo realizou a síntese e caracterização do carvão ativado via ativação química incipiente utilizando cloreto de zinco e ácido fosfórico como agentes ativantes.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Amostragem da Biomassa de Frutífera de Maracujá

Os resíduos da frutífera de maracujá foram cedidos pela empresa de processamento de frutas denominada Frutaplus (figura 14), Os resíduos de frutas foram separados, lavados com água corrente por cerca de uma hora, posteriormente reservada em recipiente de vidro e colocada na estufa em 60 °C por 24 horas para retirar o excesso de umidade do resíduos de maracujá. Após a secagem, os resíduos foram separados em porções de 300 gramas e passaram pelo processo de moagem no moinho de facas tipo SUPER MACRO/WILLYE NL-226-03 de 20 mesh, e caracterizada por análise imediata.

**Figura 14: Amostra Da Biomassa Residual de maracujá Doada Pela Frutaplus.**



Fonte: (Elaborada pelo Autor)

#### 3.2 Pirolise da Biomassa de Frutífera de Maracujá

Para o processo de pirólise foi utilizado 100.2235 g de biomassa de maracujá, o qual foi introduzido em um reator dentro do forno pirolisador, (figura 15), a uma temperatura de 500°C por um período de 2 horas sob atmosfera inerte, ou seja, o reator foi acoplado ao forno e adicionado gás N<sub>2</sub> para expurgar todo o oxigênio dentro do sistema pirolítico e a temperatura foi acompanhada por um termopar. Durante o processo de pirólise, além do biocarvão de maracujá (BM), foi produzido também bióleo, o qual passa pelo condensador na sua forma de vapor, e após condensar é coletado dentro de um banho de gelo.

Figura 15: Sistema de Pirólise



Fonte: (Elaborada pelo Autor)

### 3.3 Preparação do Carvão Ativado de Maracujá Utilizando $ZnCl_2$ : CAM/ $ZnCl_2$ e CABM/ $ZnCl_2$

A ativação química da amostra da frutífera de maracujá foi feita através da impregnação pelo método de umidade incipiente da biomassa com o agente ativante  $ZnCl_2$ . A biomassa de maracujá foi misturada com  $ZnCl_2$  em proporção mássica de 1:1, e após homogeneização da mistura, ficou por 24h na estufa na temperatura de 100 °C. Passado esse tempo, a amostra foi então submetida a tratamento térmico.

A carbonização da amostra de maracujá impregnada foi realizada no pirolisador, com rampa de aquecimento de 150 °C por 30 minutos, 360 °C por 30 minutos e por fim, 500 °C por 1 hora. A amostra obtida foi lavada por filtração à vácuo com solução de HCl 0,1 mol/L e água deionizada. A lavagem se deu com solução de HCl 0,1 molar passando pelas amostra, no filtrado foi realizado o teste de precipitação de  $Zn(OH)_2$ , onde foi adicionada uma solução saturada de NaOH, para analisar se haveria formação do precipitado. Houve formação de precipitado branco indicando excesso de sal em forma de íons  $Zn^{2+}$  que seria removido em forma de precipitado branco de  $Zn(OH)_2$ . Enquanto era detectada a presença do precipitado, a lavagem com HCl 0,1 molar continuava, até não ser mais perceptível a presença de  $Zn(OH)_2$  com a adição da solução de NaOH. A partir deste ponto, a lavagem continuou apenas

com água deionizada, até que se obtivesse o pH da água utilizada (HEIDARINEJAD et al,2020). A amostra obtida ficou então na estufa por 24h a 60 °C para retirada de toda a umidade, e então armazenada e nomeada como CAM/ZnCl<sub>2</sub>

De maneira semelhante, foi realizado ativação química do biocarvão de maracujá (BM) com ZnCl<sub>2</sub>., amostra obtida ficou então na estufa por 24h a 60 °C para retirada de toda a umidade, e então armazenada e nomeada como CAMB/ZnCl<sub>2</sub>.

### **3.4 Preparação do Carvão Ativado De Maracujá Utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CABM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

A ativação química da amostra da frutífera de maracujá foi feita através da impregnação pelo método incipiente da biomassa com o agente ativante H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A biomassa de maracujá foi misturada com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em proporção mássica de 1:2, e após homogeneização da mistura, ficou por 24h na estufa na temperatura de 100 °C. Passado esse tempo, a amostra foi então submetida a tratamento térmico.

A carbonização da amostra da biomassa já impregnada foi realizada no pirolisador, com rampa de aquecimento de 150 °C por 30 minutos, 360 °C por 30 minutos e por fim, 500 °C por 1 hora. A amostra obtida foi lavada por filtração à vácuo água deionizada até amostra atingir o mesmo pH da água utilizada (CLAUDINO, 2003; HEIDARINEJAD et al,2020). A amostra obtida ficou então na estufa por 24h a 60 °C para retirada de toda a umidade, e então armazenada e nomeada como CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

De maneira semelhante, foi realizado ativação química do biocarvão de maracujá (BM) com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>., amostra obtida ficou então na estufa por 24h a 60 °C para retirada de toda a umidade, e então armazenada e nomeada como CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

### **3.5 Quarteamento da Amostra**

Inicialmente, as amostras de biomassa de maracujá (BM), CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CAMB/ZnCl<sub>2</sub> e CAM/ZnCl<sub>2</sub> passaram pelo processo de quarteamento utilizando uma espátula metálica que foi utilizada para homogeneização da amostra total. Posteriormente a amostra total foi dividida em quatro porções iguais, sendo feita a retirada de metade das partes obtidas (uma sim, uma não), misturando-as e recomeçando o processo até atingir o peso desejado para cada caracterização (CONZ,2015).

### **3.6 Caracterizações da Biomassa de maracujá (BM) e dos Carvões Ativados Com $H_3PO_4$ (CAM/ $H_3PO_4$ , CAMB/ $H_3PO_4$ ) e $ZnCl_2$ (CAMB/ $ZnCl_2$ e CAM/ $ZnCl_2$ )**

As amostras de biomassa de maracujá in natura, biocarvão de maracujá (BM), CAM/ $H_3PO_4$ , CAMB/ $H_3PO_4$ , CAMB/ $ZnCl_2$  e CAM/ $ZnCl_2$  passaram pelas caracterizações de análise termogravimétrica (TG/DTG), análise imediata, espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) ponto de carga zero (PCZ) e área superficial (BET) .

### **3.7 Análise Termogravimétrica**

Para a Análise termogravimétrica foi utilizada a metodologia de CONZ et al (CHELLAPPAN,2018) adaptada, onde foram pesados cerca de 6mg das amostras de biomassa de maracujá, BM, CAM/ $H_3PO_4$ , CAMB/ $H_3PO_4$ , CAMB/ $ZnCl_2$  e CAM/ $ZnCl_2$ . Todas as amostras foram aquecidas até 900 °C numa taxa de aquecimento de 20 °C/min utilizando o equipamento STA449 F3 Jupiter marca NETZSCH.

### **3.8 Análise Imediata**

Na análise imediata foram pesados cerca de 6mg das amostras de biomassa de maracujá, BM, CAM/ $H_3PO_4$ , CAMB/ $H_3PO_4$ , CAMB/ $ZnCl_2$  e CAM/ $ZnCl_2$ . Todas as amostras passaram pelo processo de aquecimento de 25 a 105°C à taxa de aquecimento de 10,0 °C/min ; posteriormente permaneceu em 105°C por 3 min; em seguida foram aquecidas novamente de 105 a 950°C à uma taxa de aquecimento de 20,0°C/min; então as amostras foram resfriadas de 950 a 450°C à uma taxa de 20,0°C/min; seguido de um novo aquecimento 450 a 800°C à taxa de aquecimento de 20°C/min; e por fim permaneceram em 800°C por 3 min. O procedimento foi realizado no equipamento STA449 F3 Jupiter marca NETZSCH.

### **3.9 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

Na espectroscopia de infravermelho foi medido uma alíquota de 5mg e colocado para análise em um equipamento com as seguintes especificações: espectrômetro Bruker Tensor II com ATR (Refletância Total Atenuada), usando 30 varreduras na faixa de infravermelho médio cujo comprimento de onda está entre 4000-850  $cm^{-1}$ .

### **3.10 Difração de Raio - X**

Para a análise de difração de raio-X, das amostras de BM, CAM/ $H_3PO_4$ , CAMB/ $H_3PO_4$ , CAMB/ $ZnCl_2$  e CAM/ $ZnCl_2$  foram moídas em um almofariz de ágata e

colocado para análise em um difratômetro SmartLab SE Rigaku, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , comprimento de onda 1,5406 Å, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos com variação do ângulo  $2\theta$  entre 3 e 100°, incremento de 0,02° e velocidade de 2°.  $\text{min}^{-1}$

### 3.11 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para o estudo do PCZ (ponto de carga zero) dos carvões ativados da frutífera de maracujá com os agentes ativantes  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , foi utilizado o método dos 11 pontos, onde 11 pontos de pH são utilizados para fazer a análise. Foram então preparadas soluções com pH de 1 a 11, e para isso, utilizada uma solução de NaCl 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$  como solução eletrolítica. O pH é ajustado com adição de solução de NaOH 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$  e/ou HCl 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$ , a depender do pH desejado. Para a medição do pH, foi utilizado um peagamêtro de bancada, que pode ser observado na figura 16. Foram utilizados 50 ml de solução para cada ponto de pH, e em cada solução adicionadas 50 mg de amostra, onde manteve-se cada solução sob agitação constante por 24h. Após esse tempo, o pH de cada solução foi medido novamente, com o auxílio do peagamêtro de bancada. Para a determinação do PCZ. Todos os pH's finais foram analisados, e foi feita a média dos que tiveram a menor variação entre si, onde a média aritmética correspondeu ao PCZ. O esquema utilizado para realizar a análise de PCZ pode ser visto na figura 16.

**Figura 16: pHmetro de bancada utilizado no estudo de PCZ.**



Fonte: (Elaborada pelo Autor)

### **3.12 Área Superficial (BET)**

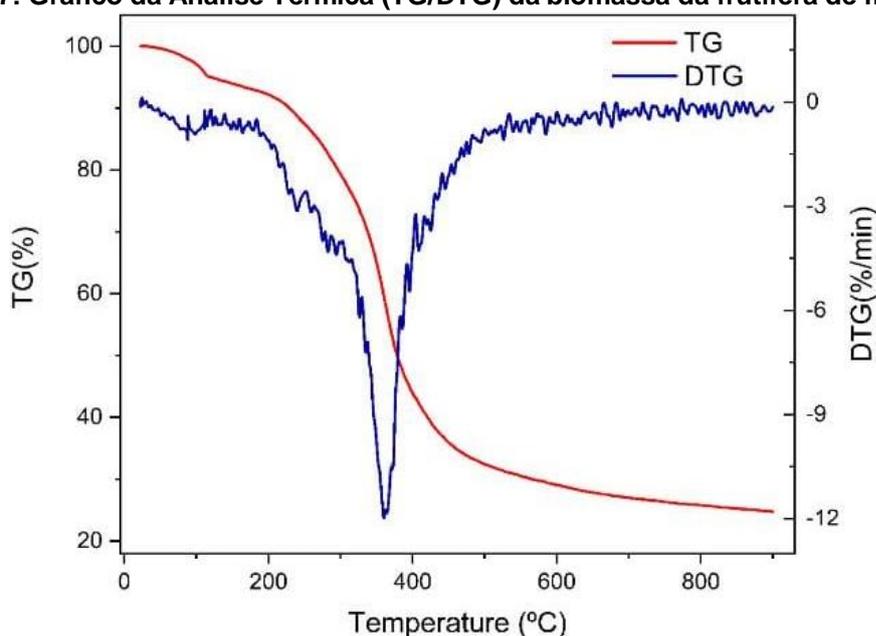
Inicialmente a amostra é pesada no porta amostra específico (  $\approx 200$  mg ). Posteriormente é inserida no equipamento utilizado com as seguintes especificações: ANOVA 1000e da Quantachrome Autosorb-iQ Instruments Software para tratamento dos dados: NOVWIN. Em seguida, a amostra é submetida ao tratamento de degaseificação (remoção de impurezas e/ou água adsorvida a  $120$  °C por 4 horas).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Termogravimétrica

Nas curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) da biomassa da frutífera de maracujá apresentadas na figura 17, observado cerca de dois eventos de perda de massa. O primeiro evento foi identificado aproximadamente entre 20 °C e 150 °C, onde nessa faixa de temperatura são esperados processos de desidratação. O segundo evento de perda de massa, muito acentuado, foi identificado aproximadamente entre 220 °C e 400 °C, nessa faixa de temperatura é esperado processo desvolatilização da amostra, justamente por se tratar de uma biomassa é esperado uma grande quantidade de materiais voláteis. Após essa faixa de temperatura é visto uma estabilização da amostra (Chen, 2021; He et al,2013).

Figura 17: Gráfico da Análise Térmica (TG/DTG) da biomassa da frutífera de maracujá

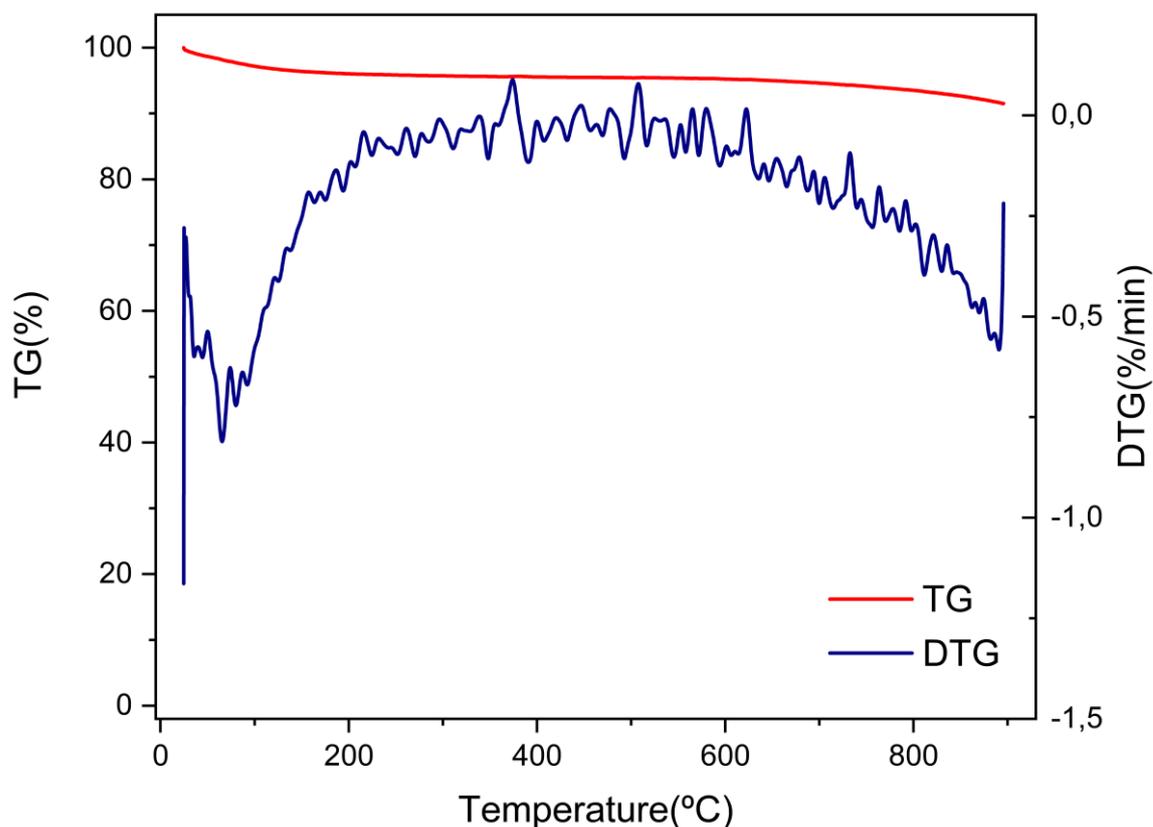


Fonte: (Elaborada pelo Autor)

Nas curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) do biocarvão de maracujá apresentadas (figura 18), foi possível observar um evento de perda de massa mais acentuado. Esse evento de perda de massa foi identificado aproximadamente entre 20 °C e 150 °C, nessa faixa de temperatura são esperados processos de desidratação e desvolatilização da amostra. Após essa faixa de temperatura é visto uma estabilização na perda de massa, pois por se tratar de um material que passou por um processo de degradação térmica, isto é, pirolise, possui

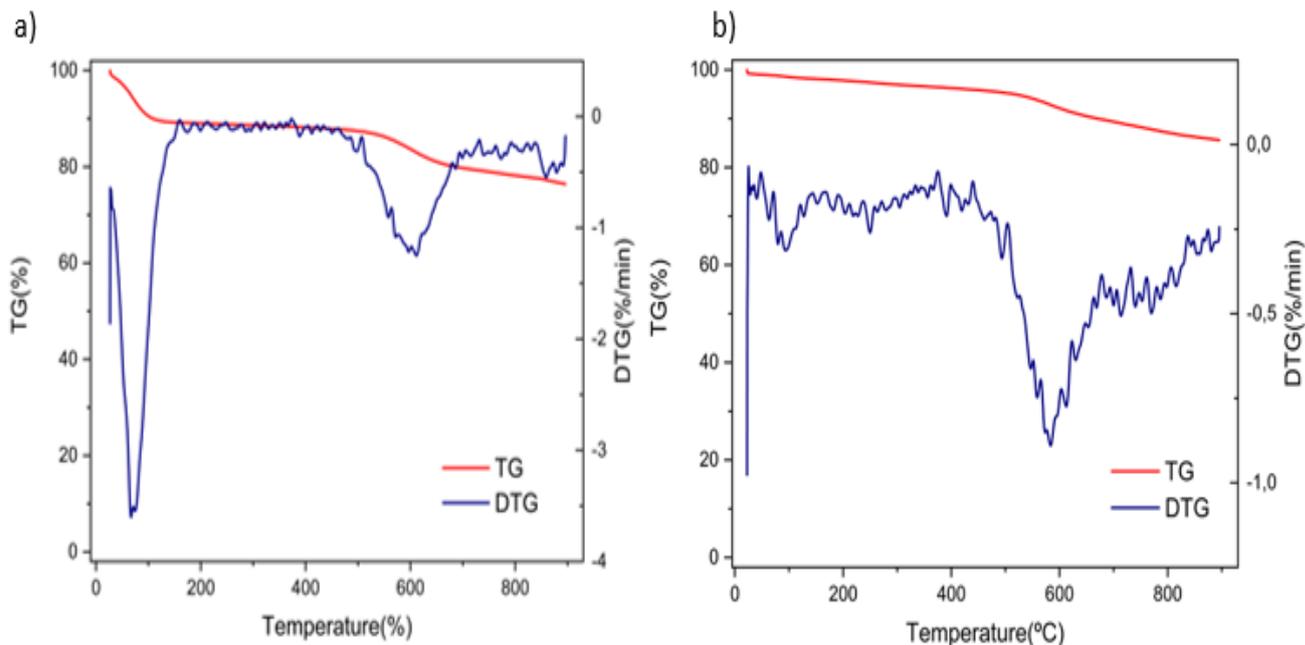
poucos voláteis e é esperado que haja uma maior quantidade de cinzas e carbono fixo (Chen,2021; He et al,2013).

**Figura 18:Gráfico de Análise Termogravimétrica do biocarvão oriundo da biocarvão da frutífera de maracujá (BM)**



Fonte: (Elaborada pelo Autor)

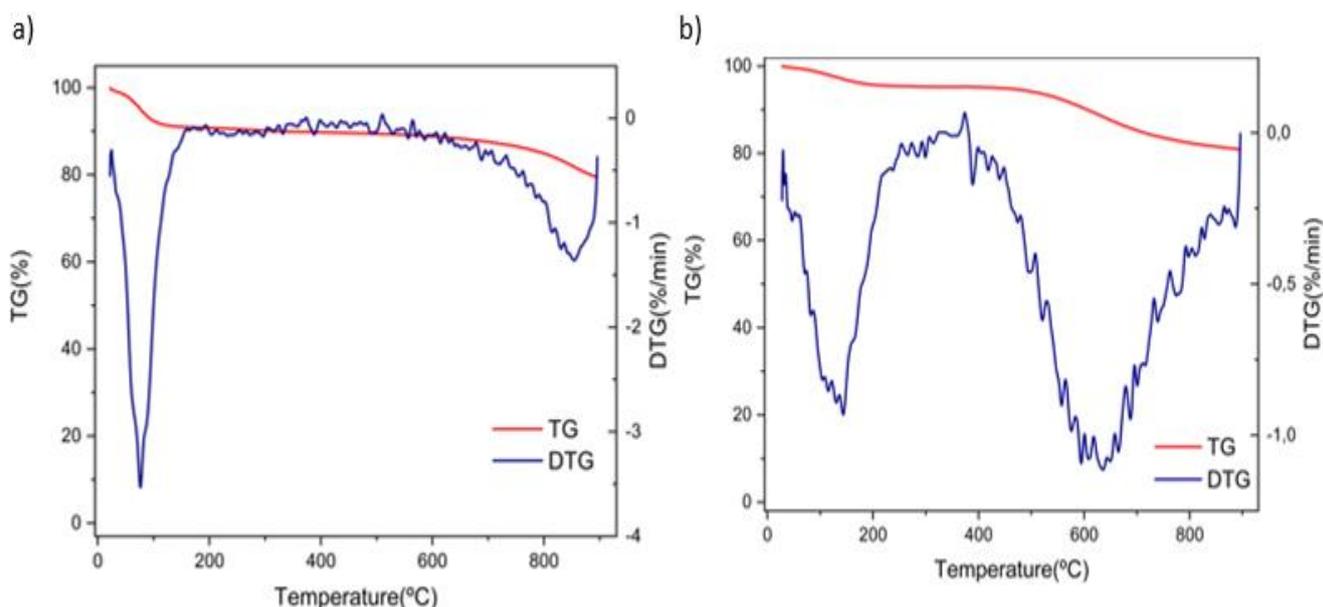
O comportamento das curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) dos carvões ativados com  $ZnCl_2$  (CAMB/ $ZnCl_2$  e CAM/ $ZnCl_2$ ) observadas nas figuras 19.a e 19.b, respectivamente obtiveram um comportamento ~~muito~~ semelhante aos carvões ativados com  $H_3PO_4$  (CAMB/ $H_3PO_4$  e CAM/ $H_3PO_4$ ) apresentados nas figuras 21 e 22, onde foi observado cerca de dois eventos de perda de massa. O primeiro evento foi identificado aproximadamente entre 20 °C e 200 °C, nessa faixa de temperatura são esperados processos de desidratação e desvolatilização das amostras. O segundo evento de perda de massa foi identificado em faixas de temperaturas mais elevadas que 500 °C, nessa faixa de temperatura é esperado processo de descarboxilação e combustão dos carvões ativados. Após essa faixa de temperatura é visto uma estabilização das amostras associada a uma alta quantidade de cinzas da amostra (Chen,2021; He et al,2013).

**Figura 19: Gráfico de Análise Termogravimétrica: A) CAMB/ZnCl<sub>2</sub>; B) CAM/ZnCl<sub>2</sub>**

Fonte: (Elaborada pelo Autor)

Sendo assim, foi possível observar nas figuras acima 19.a e 19.b, respectivamente, as curvas de TG/DTG dos carvões ativados CAMB/ZnCl<sub>2</sub> e CAM/ZnCl<sub>2</sub> dois eventos de perda de massa um abaixo de 200 °C e outro acima dos 500°C. Movimento idêntico aconteceu nos carvões ativados CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que podem ser observados nas figuras abaixo 20.a e 20.b, respectivamente.

Figura 20: Gráfico de Análise Termogravimétrica: A) CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ; B) CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



Fonte: (Elaborada pelo Autor)

Por fim, foi possível observar nas figuras acima 20.a e 20.b, respectivamente, as curvas de TG/DTG dos carvões ativados CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que apresentaram um comportamento semelhante aos carvões ativados com cloreto de zinco com dois eventos de perda de massa um abaixo de 200 °C e outro acima dos 500°C.

## 4.2 Análise Imediata

Nos resultados de análise imediata, que podem ser observados na tabela 7, foi identificado um teor de umidade (3,51%) e materiais voláteis (72,43%) para a biomassa de maracujá e consequentemente baixos teores de carbono fixo (22,91%) e cinzas (1,15%). Esses valores estão dentro do esperado para biomassa, isso acontece porque a biomassa bruta um material que ainda não foi carbonizado apresenta grandes quantidades de materiais voláteis. Já para os materiais que passaram pelo processo de carbonização, que são o biocarvão de maracujá e os carvões ativados com ZnCl<sub>2</sub> (CAM/ZnCl<sub>2</sub> e CAMB/ZnCl<sub>2</sub>) e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), estes apresentaram altos teores de carbono fixo (todos acima de 80%) e baixos percentuais de umidade (todos aproximadamente de 1%) e materiais voláteis (< 10%). isto acontece devido ao processo de carbonização que essas amostras passaram, pois durante o processo houve a queima da maior parte de materiais voláteis e umidade. Também foi observado que os carvões ativados diretamente da

biomassa, CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CAM/ZnCl<sub>2</sub>, apresentaram um teor um pouco mais alto de carbono fixo (aproximadamente 87%) comparado aos carvões ativados utilizando o biocarvão. Foi observado que os carvões obtidos do biocarvão, CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CAMB/ZnCl<sub>2</sub> apresentaram levemente um percentual menor de materiais voláteis (abaixo dos 9%) se comparado aos carvões ativados diretamente da biomassa, isso se deve porque as amostras CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CAM/ZnCl<sub>2</sub> passaram por dois processos de carbonização (o processo de pirolise e também do tratamento térmico empregado na ativação) (Sampaio et al,2007; Vale-x Madeira Imunizada,2021).

**Tabela 7: Tabela de dados de Análise Imediata das amostras**

Análise Imediata	Biomassa de Maracujá	Biocarvão de Maracujá (BM)	CAMB/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CAM/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CAMB/ZnCl <sub>2</sub>	CAM/ZnCl <sub>2</sub>
Umidade (%)	3,51	1,29	1,07	1,15	1,03	1,20
Materiais Voláteis (%)	72,43	9,96	8,84	9,26	8,79	9,12
Carbono Fixo (%)	22,91	82,23	85,40	87,33	84,87	87,12
Cinzas (%)	1,15	6,52	4,69	2,26	5,31	2,56

Fonte: (Elaborada pelo Autor)

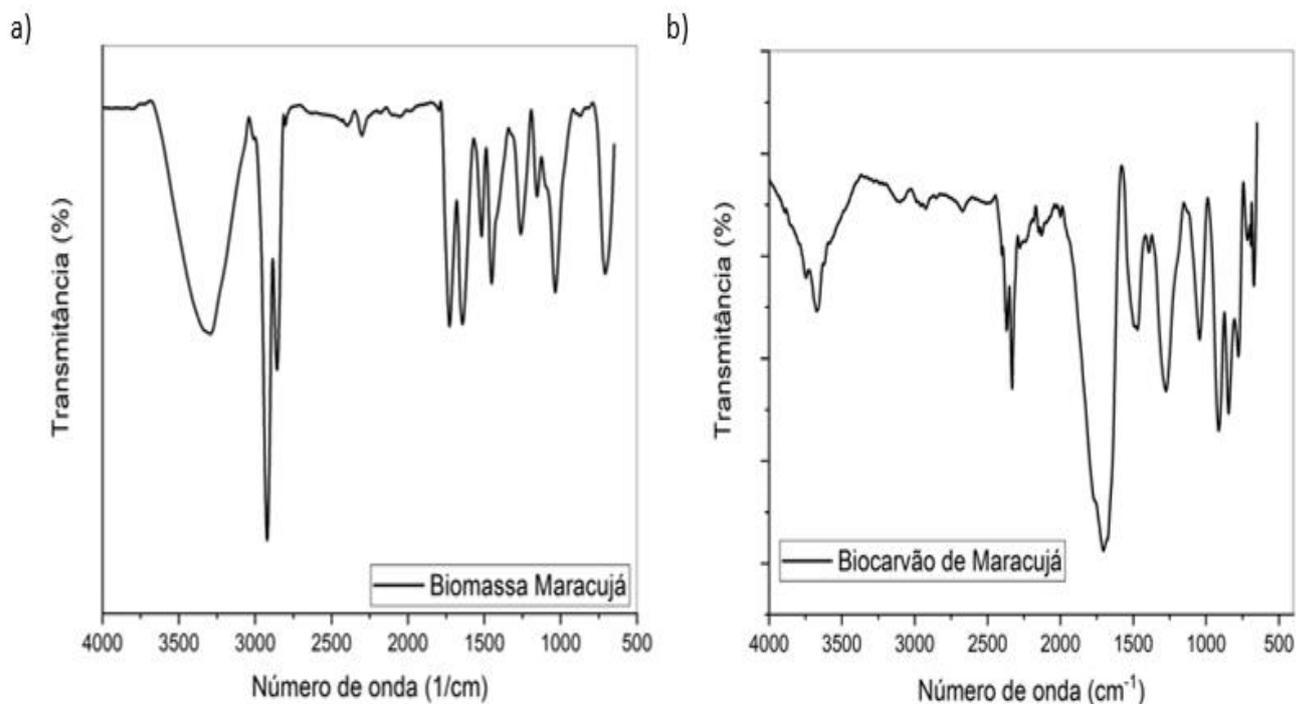
### 4.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de FTIR referentes biomassa da frutífera de maracujá, e ao biocarvão de maracujá, podem ser visualizados nas figuras 21.a e 21.b respectivamente.

No caso da biomassa da frutífera de maracujá, é possível observar uma larga banda situada entre 3600 e 3000 cm<sup>-1</sup>, que pode ser atribuída ao estiramento vibracional de grupos OH, presentes em ácidos carboxílicos, fenóis, álcoois e água. As absorções em 2900 e 2750 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos -CH<sub>2</sub>-, enquanto as faixas em 1780 e 1500 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento C=O. Na faixa de 1150 a 800 cm<sup>-1</sup>, as vibrações são associadas à deformação axial de C-O. Essas absorções são características de componentes como celulose, lignina e compostos fenólicos presentes na biomassa. Destaca-se também

a banda em torno de 1400 e 1175  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada à vibração do anel aromático da lignina (Santos, 2014).

**Figura 21: Gráfico de Espectroscopia de Infravermelho: A) Biomassa da Frutífera de Maracujá ; b) Biocarvão de Maracujá (BM)**



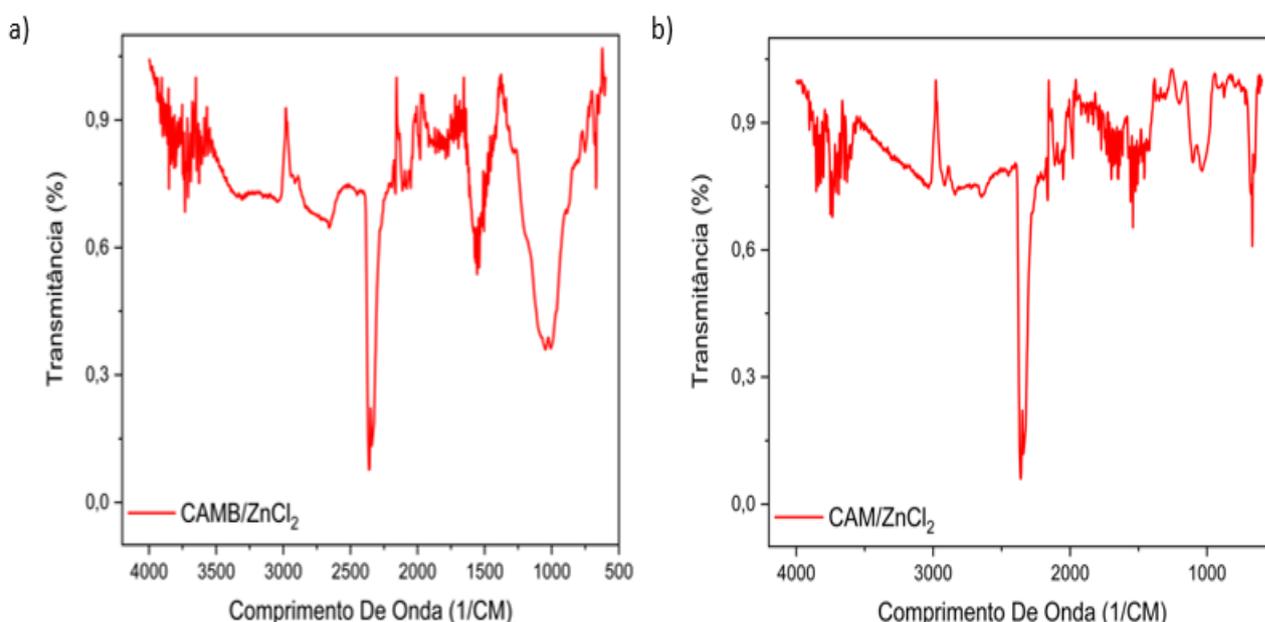
Fonte: (Elaborada pelo Autor)

Quanto ao espectro do biocarvão de maracujá (21.b), é perceptível uma diminuição na intensidade das bandas presentes. Essa redução pode indicar a quebra de ligações mais fracas durante o processo de ativação e tratamento térmico. absorções em 2620  $\text{cm}^{-1}$  referentes a estiramentos assimétricos e simétricos de  $-\text{CH}_2$ , e absorções próximas a 1025  $\text{cm}^{-1}$ , características de  $-\text{CO}$  de álcoois e fenóis. Além disso, foram identificadas outras bandas características nas amostras de CAM/ $\text{ZnCl}_2$  e CAMB/ $\text{ZnCl}_2$ , como  $\text{C}\equiv\text{C}$  em 2103  $\text{cm}^{-1}$  e  $\text{C}=\text{C}$  de aromáticos em 1575 e 1240  $\text{cm}^{-1}$  (Santos, 2014; Perilli, 2014). Essas observações sugerem o aumento significativo na quantidade cadeias carbônicas durante o processo de ativação do carvão.

Nos carvões ativados com  $\text{ZnCl}_2$  (observado nas figuras 22.a e 22.b) foi observado um comportamento muito semelhante ao do biocarvão de maracujá. Onde após o processo de pirólise, é possível observar uma redução significativa ou até mesmo a completa ausência de bandas associadas aos grupos funcionais presentes no material de partida. A ausência da banda em 2929  $\text{cm}^{-1}$ , a qual é atribuída aos

estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos CH, destaca claramente a ocorrência da pirólise do material. Além disso, as absorções em  $1600$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$ , identificadas em ambos os carvões ativados, estão relacionadas ao estiramento C=C de aromáticos. Este fenômeno ressalta as transformações químicas substanciais que ocorrem durante o processo de pirólise, indicando modificações na estrutura molecular e na composição do material. (Ramos et al,2009)

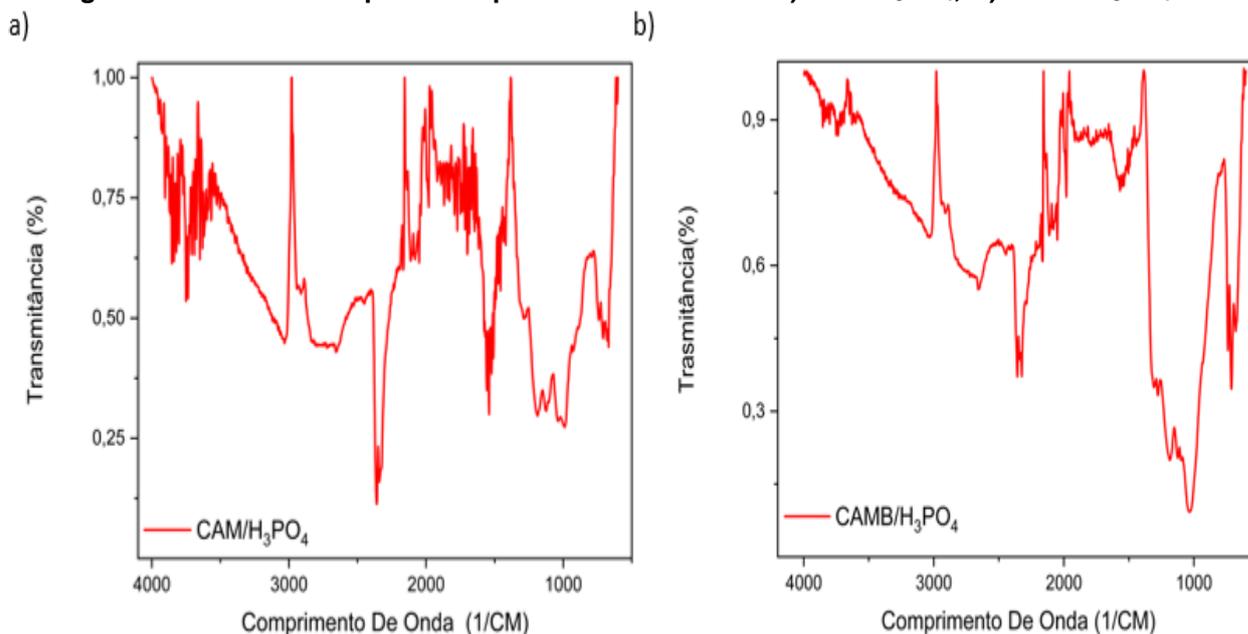
**Figura 20: Gráfico de Espectroscopia de Infravermelho: A) CAMB/ZnCl<sub>2</sub>; B) CAM/ZnCl<sub>2</sub>**



Fonte: (Elaborada pelo Autor)

Nos carvões ativados com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (na figura 23.a e 23.b) foram observadas as bandas localizadas em  $1585$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  que estão associadas aos anéis aromáticos formados durante o processo de remoção da lignina e à eliminação da banda de C–O devido à clivagem de grupos acetila, respectivamente. No espectro do carvão ativado CAM/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ , é possível observar a presença de uma banda em  $1250\text{ cm}^{-1}$ , a qual é característica do fósforo e de compostos fosfocarbonáceos (hidrogênio ligado a grupos P=O; P-O-C (aromáticos), e P=OOH) presentes no carvão ativado tratado com ácido. Essas observações evidenciam as modificações químicas específicas que ocorrem durante o tratamento com ácido, resultando na incorporação de grupos fosforados na estrutura do carvão ativado (Nascimento, 2017).

**Figura 21: Gráfico de Espectroscopia de Infravermelho: A) CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; B) CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**



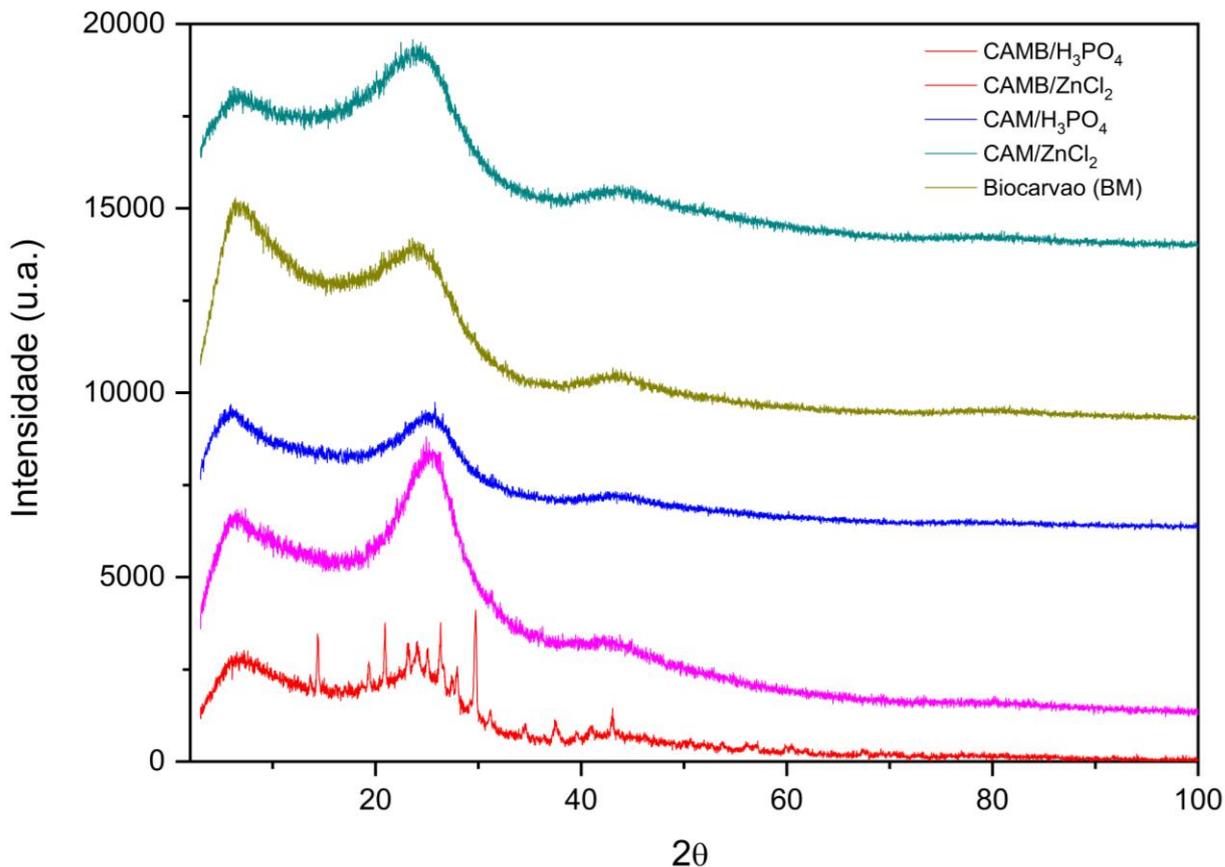
Fonte: (Elaborada pelo Autor)

Sendo assim, foi possível observar que os carvões ativados com cloreto de zinco apresentaram um bandas de absorções semelhantes as bandas de absorções de BM sendo elas absorções relacionadas ao estiramento C=C relacionados a estruturas aromáticas, enquanto os carvões ativados com ácido fosfórico apresentaram a presença de uma banda em 1250 cm<sup>-1</sup>, a qual é característica do fósforo e de compostos fosfocarbonáceos (hidrogênio ligado a grupos P=O; P-O-C (aromáticos), e P=OOH).

#### 4.4 Difração de Raio-X

Os gráficos de difração de raios-X (figura 24) do biocarvão de maracujá e dos carvões ativados com ZnCl<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sugerem que esses materiais exibem, predominantemente, uma estrutura amorfa. O pico identificado em 20° é característico do carbono (002) de um plano de configuração amorfa e/ou desordenada. Essa observação reforça a natureza não cristalina do material, indicando que a organização atômica não segue uma ordem regular, mas, em vez disso, manifesta-se em uma disposição amorfa. Labegalini (2013) também identificou uma disposição do material sendo amorfo na sua composição, segundo ele essa composição é comumente observada em biocarvões e carvões ativados.

**Figura 22: Gráficos de Difração de Raios-X das amostras de biomassa de maracujá, BM, CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CAMB/ZnCl<sub>2</sub> e CAM/ZnCl<sub>2</sub>**



Fonte: (Elaborada pelo Autor)

#### 4.5 Ponto De Carga Zero (PCZ)

Os valores de PCZ (tabela 8) encontrados para os carvões ativados com ácido fosfórico CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foram de 3,02 e 3,01, respectivamente. Esses valores são próximos aos encontrados por Brandão (2020) no carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oriundo da casca de pequi, que obteve o valor de PCZ 2,50. Segundo o autor, isso acontece devido a inserção de grupos ácidos carboxílicos provenientes do ácido fosfórico. Enquanto os carvões ativados com cloreto de zinco, CAMB/ZnCl<sub>2</sub> e CAM/ZnCl<sub>2</sub> apresentaram valores de PCZ de 6,52 e 6,42 respectivamente (tabela 9). Esses valores também foram identificados por Catelan (2019) no carvão ativado com ZnCl<sub>2</sub> oriundo da palha de milho que obteve um valor de PCZ de 6,6, sendo explicado que isso se deve pela quantidade ligeiramente maior de sítios ácidos em comparação aos básicos na superfície do agente ativante.

Todos os resultados das análises em duplicata apresentaram resultados muito próximos, validando os valores encontrados na análise. O PCZ é o ponto em que a

concentração superficial das substâncias ativas se iguala às substâncias negativas, resultando numa carga igual a zero, ou, dito de outra forma, o ponto em que a carga superficial do material adsorvente atinge o equilíbrio (Nascimento et al., 2020; Freire; Nova; Filho, 2017; Claudino, 2003). A teoria mais aceita para explicar os fenômenos observados com PCZ é que os grupos  $H^+$  e  $OH^-$ , íons determinantes em potencial, estão presentes na superfície do adsorvente, sendo que os sítios ativos podem se dissociar ou associar prótons  $H^+$  da solução. Por isso, em valores de pH abaixo dos valores do PCZ, existirá uma associação entre os prótons da solução e o adsorvente, resultando em uma superfície de sítios ativos positivamente carregados, o que favorecerá uma adsorção de ânions. A dissociação dos prótons para a solução acontece em valores de pH acima do valor do PCZ, resultando em uma superfície de sítios ativos que favorecem uma adsorção de cátions. (Nascimento et al., 2020; Freire; Nova; Filho, 2017; Claudino, 2003; Cerovic et al., 2007). Dessa forma, em possível futuro teste de adsorção, caso o adsorvato seja aniônico, os maiores percentuais de adsorção serão em pH's abaixo dos valores encontrados no PCZ. Entretanto, se for um adsorvato catiônico, os melhores percentuais devem ser encontrados em pH's acima do PCZ (CAMB/ $H_3PO_4$  e CAM/ $H_3PO_4$  foram de 3,02 e 3,01 respectivamente; CAMB/ $ZnCl_2$  e CAM/ $ZnCl_2$  6,52 e 6,42 respectivamente)

**Tabela 8: Valores do ponto de carga zero dos carvões ativados com  $H_3PO_4$ , pirolisado (CAMB/ $H_3PO_4$ ) e diretamente da biomassa (CAM/ $H_3PO_4$ ) e suas respectivas duplicatas.**

Ponto De Carga Zero	CAMB/ $H_3PO_4$	CAM/ $H_3PO_4$	CAMB/ $H_3PO_4$ (Duplicata)	CAM/ $H_3PO_4$ (Duplicata)
Solução de pH Inicial	Solução de pH Final	Solução de pH Final	Solução de pH Final	Solução de pH Final
1,05	1,35	1,25	1,48	1,28
2,04	1,97	1,79	1,92	1,75
3,08	2,60	2,80	2,50	2,89
4,16	2,15	2,98	2,19	2,98
5,13	2,95	3,01	2,97	3,00
6,10	3,03	3,04	3,07	3,02
7,00	3,10	4,88	3,10	4,87
8,17	4,26	3,95	4,26	3,45
9,05	5,07	5,35	5,07	5,32
10,04	4,13	6,23	4,13	6,26
11,09	5,60	7,60	5,60	7,67
Resultado	3,02	3,01	3,04	3,00

Fonte: (Elaborada pelo Autor)

**Tabela 9: Valores do ponto de carga zero dos carvões ativados com ZnCl<sub>2</sub>, pirolisado (CAMB/ZnCl<sub>2</sub>) e diretamente da biomassa (CAM/ZnCl<sub>2</sub>) e suas respectivas duplicatas.**

Ponto De Carga Zero	CAMB/ZnCl <sub>2</sub>	CAM/ZnCl <sub>2</sub>	CAMB/ZnCl <sub>2</sub> (Duplicata)	CAM/ZnCl <sub>2</sub> (Duplicata)
Solução de pH Inicial	Solução de pH Final	Solução de pH Final	Solução de pH Final	Solução de pH Final
1,05	0,98	1,00	1,05	1,08
2,04	2,09	2,22	2,09	2,25
3,08	3,09	3,25	3,20	3,25
4,16	4,95	4,66	4,47	4,61
5,13	5,98	5,80	5,99	5,89
6,10	6,65	6,50	6,61	6,50
7,00	6,95	6,97	6,90	6,91
8,17	5,42	4,33	5,45	4,39
9,05	7,02	7,56	7,10	7,52
10,04	7,35	8,34	7,35	8,37
11,09	9,10	9,80	9,00	9,77
Resultado	6,52	6,42	6,50	6,40

Fonte: (Elaborada pelo Autor)

#### 4.6 Área Superficial (BET)

Os resultados da análise de área BET, como pode ser observado na tabela 10, apresentaram resultados de: Biocarvão de Maracujá 8m<sup>2</sup>; CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 7,5m<sup>2</sup>; CAMB/ZnCl<sub>2</sub> 8m<sup>2</sup>. Os valores obtidos são semelhantes aos encontrados por Heidarinead et al (2020) que observou valores baixos de área superficial para carvões ativados a partir de um material precursor que passou por pirólise rápida. Enquanto CAM/ZnCl<sub>2</sub> apresentou resultado de 717m<sup>2</sup>. Este resultado é próximo ao encontrado por Dos Reis et al (2015), que encontrou uma área superficial de 612 m<sup>2</sup> para o carvão ativado com cloreto de zinco oriundo da biomassa de lodo de esgoto. Segundo Ramos (2016) são esperados valores elevados de área superficial para carvões ativados com cloreto de zinco; Para CAM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> não houve desenvolvimento de porosidade relevante, sendo que esse valor encontrado é divergente aos valores obtidos por De Aguiar Linhares et al (2016) e Dutra (2021) que alcançaram resultados entre 500m<sup>2</sup> e 850m<sup>2</sup>. Dessa forma, por ter sido obtidos valores distintos aos esperados, a análise será realizada novamente para fins de novos estudos. Entretanto a diferença apresentada nos valores de área superficial indicam uma tendência que os materiais

que passaram pelo processo de pirolise, ou seja, o biocarvão de maracujá e CAMB/ZnCl<sub>2</sub> e CAMB/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que são carvões ativados oriundos do biocarvão apresentaram valores de BET muito baixo, enquanto o material que não passou pelo processo de pirolise CAM/ZnCl<sub>2</sub> apresentou um valor muito acima dos carvões ativados oriundos do biocarvão. Isto pode ser indicativo para futuras aplicações em catalise, direcionando que os carvões ativados que passaram pelo método de ativação diretamente da biomassa tendem a apresentar resultados mais satisfatórios (Heidarinead et al,2020).

**Tabela 10: Dados de Área BET das amostras**

Amostra	BET
Biomassa Maracujá	<b>Não</b>
Biocarvão de Maracujá (BM)	<b>8 m<sup>2</sup>/g</b>
CAMB/ZnCl <sub>2</sub>	<b>8 m<sup>2</sup>/g</b>
CAMB/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<b>7,5 m<sup>2</sup>/g</b>
CAM/ZnCl <sub>2</sub>	<b>717 m<sup>2</sup>/g</b>
CAM/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<b>Não Desenvolveu</b>

Fonte: (Elaborada pelo Autor)

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As caracterizações do biocarvão da biomassa da frutífera de maracujá mostraram que na análise imediata foram encontrados um maior teor de materiais voláteis na biomassa de maracujá se comparado com biocarvão e os carvões ativados, sendo que esses apresentaram maior percentual de carbono fixo e cinzas, o que é esperado visto que são materiais que passaram pelo processo de carbonização, sendo considerados promissores quanto às propriedades de adsorção do material. Resultados de difração de raio-X mostraram, que as estruturas das amostras de BM e carvões ativados com  $ZnCl_2$  e  $H_3PO_4$  são predominantemente amorfas. Resultados de espectroscopia de infravermelho (FTIR) carvões ativados com cloreto de zinco apresentaram um bandas de absorções semelhantes as bandas de absorções de BM com absorções do estiramento C=C relacionados a estruturas aromáticas, para os carvões ativados com ácido fosfórico apresentaram a presença de uma banda a qual é característica do fósforo e de compostos fosfocarbonáceos. Os resultados do ponto de carga zero para os carvões ativados com  $H_3PO_4$  e  $ZnCl_2$  foram respectivamente 3,02 e 6,42. Por fim, foi realizada a determinação da área superficial de todas as amostras, no qual a maioria não desenvolveu uma porosidade significativa, exceto o CAM/ $ZnCl_2$  que apresentou uma área superficial de  $713m^2$ . Assim, na perspectiva futura existe um otimismo na aplicação do CAM/ $ZnCl_2$  como adsorvente catalisador heterogêneo.

## **6 PERSPECTIVAS FUTURAS**

As perspectivas futuras deste trabalho ficam em torno de realizar a etapa de caracterização do carvão ativado com KOH, o qual já foi sintetizado, além de realizar caracterizações como MEV nos presentes materiais, bem como realizar modificações no material carbonáceo de maior área superficial e testá-lo como adsorvente e/ou catalisador heterogêneo na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

## REFERÊNCIAS

AHMADPOUR, A.; DO, D.D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. **Carbon**, v. 35, n. 12, p. 1723-1732, 1997.

AZEVEDO, Sebastiana Renata Vilela et al. **Produção de um sistema agroflorestal sob adubação orgânica em área degradada no Sertão Central do Estado de Pernambuco**. 2018.

BRANDÃO, Ana Carolina Tolentino; QUEIROZ, Vânia; SILVA, Ramon Geraldo Campos. Síntese e caracterização de carvão ativado quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH à partir da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 60945-60962, 2020.

CABRAL, Lucas Lacerda et al. **Carvão ativado de casca de maracujá como adsorvente alternativo na remoção de corantes alimentícios sintéticos em solução aquosa mono e multicomponente**. 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

CARVALHO, L. **Tratamento de biochar de semente de goiaba para imobilização de lipase e aplicação em reação de transesterificação** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - UNIVERSIDADE TIRADENTES, p. 109. 2019.

CARVALHO, Roseanne Santos de et al. Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, p. e12980, 2021.

CATELAN, Thais Caliman; MENDES, Ana Nery Furlan. Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e posterior utilização para remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 5, n. 3, p. 139-154, 2019.

CAVALCANTI, L. **Maracujá, a fruta da paixão**. *Pernambuco: abril. 2020*. Folha gastronômica. Disponível em: < <https://www.folhape.com.br/noticias/maracuja-a-fruta-da-paixao/135701/>>. Acesso em: 14/12/2023.

ČEROVIĆ, L. S.; MILONJIĆ, S. K.; TODOROVIĆ, M. B.; TRTANJ, M. I.; POGOZHEV, Y. S.; BLAGOVESCHENSKII, Y.; LEVASHOV, E. A. Point of zero charge of different

carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297, n. 1-3, p. 1-6, jan./set. 2007.

CHELLAPPAN, S.; NAIR, V.; SAJITH, S.; APARNA, K. Experimental validation of biochar based green Bronsted acid catalysts for simultaneous esterification and transesterification in biodiesel production. **Bioresource Technology Reports**, 2, p. 38-44, 2018.

CHELLAPPAN, S.; NAIR, V.; SAJITH, V.; APARNA, K. Synthesis, optimization and characterization of biochar based catalyst from sawdust for simultaneous esterification and transesterification, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 26, p. 2654-2663, 2018.

CHEN, Renjie et al. Atualização de lodo de esgoto por pirólise de baixa temperatura: propriedades do combustível biochar e comportamento de combustão. **Combustível**, v. 300, p. 121007, 2021.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CONZ, Rafaela Feola. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

COUTO, Luiz Carlos, et al. Vias de valorização energética da biomassa. **Biomassa & Energia**, 2004, 1.1: 71-92.

DE AGUIAR LINHARES, Felipe; MARCÍLIO, Nilson Romeu; MELO, Pedro Juarez. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74-79, 2016.

DE ALMEIDA, Milla Araújo et al. Desenvolvimento de carvão ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de ácido orgânico. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 4, n. 3, p. 2955-2965, 2021.

DE ALMEIDA, Romulo Pereira et al. Residue-based activated carbon from passion fruit seed as support to H3PW12O40 for the esterification of oleic acid. **Journal of cleaner production**, v. 282, p. 124477, 2021.

DE BRITO, Mariany Souza et al. Polissacarídeos não amiláceos na nutrição de monogástricos—revisão. **Acta Veterinária Brasilica**, v. 2, n. 4, p. 111-117, 2008.

DE COSTA, Patrícia D.; FURMANSKI, Luana M.; DOMINGUINI, Lucas. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista virtual de química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

DE LUCENA TAVARES, Silvio Roberto; DOS SANTOS, Thaís Estevão. Uso de diferentes fontes de biomassa vegetal para a produção de biocombustíveis sólidos. **Holos**, 2013, 5: 19-27.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C.; Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Rev. Virtual Quim.**, v. 4, p. 840-871, 2012.

DÍAZ-DÍEZ, M.A. et al. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of Woods. **Applied Surface Science**, v. 238, p. 309-313, 2004.

DICKERSON, Theodore; SORIA, Juan. Catalytic fast pyrolysis: a review. **Energies**, v. 6, n. 1, p. 514-538, 2013.

DOS REIS, Glaydson Simões; LIMA, Eder Claudio; SAMPAIO, Carlos Hoffman. Produção de carvão ativado a partir de lodo de esgoto doméstico e sua aplicação na adsorção do corante preto remazol 5 em solução aquosa. **e-xacta**, v. 8, n. 2, p. 15-23, 2015.

DUARTE, Rosangela Viana de Lima et al. **Preparação de compósitos de óxido de ferro e carvão ativado do ouriço (Mesocarpo) da castanha-do-brasil para remoção de corante azul de metileno em meio aquoso**. 2017.

DUPONT, J. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. **Química Nova**, v. 23, p. 825-831, 2000.

DUTRA, Danrley Kristyam Rosa. **Obtenção de carvão ativado a partir do resíduo de casca do eucalipto branco**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso.

Farinha de carne e ossos: Descubra como ela é obtida, benefícios e aplicações. **Fimaco**, 2020. Disponível em: <<https://fimaco.com.br/farinha-de-carne-e-ossos-como-e-obtida-beneficios-e-aplicacoes/>>. Acesso em: 20 de março de 2022.

FERREIRA, Lucélio Mendes; DE MELO, Rafael Rodolfo. Use of activated charcoal as bio-adsorbent for treatment of residual waters: a review. **Nativa**, v. 9, n. 2, p. 215-221, 2021.

FREIRE, A.; NOVA, N. C.; FILHO, M. L. Estudo de Adsorção para Remoção do Corante Remazol Preto B em Solução Aquosa Utilizando Carvão Ativado. **Processos Químicos**, Recife, p. 71-76, 2017.

GABRIEL, J. **Produção de biochar por pirólise de resíduos verdes de um horto e avaliação do seu potencial no crescimento de *Lactuca sativa*** Dissertação (Mestrado em Energias Sustentáveis) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, p. 122. 2019.

GIODA, Adriana. COMPARAÇÃO DOS NÍVEIS DE POLUENTES EMITIDOS PELOS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS PARA COCÇÃO E SUA INFLUÊNCIA NO AQUECIMENTO GLOBAL. **Química Nova**, [S.L.], v. 41, n. 8, p. 839-848, 19 jul. 2018.

HE, Chao; GIANNIS, Apóstolos; WANG, Jing-Yuan. Conversão de lodo de esgoto em combustível sólido limpo usando carbonização hidrotérmica: características do combustível hidrocarvão e comportamento de combustão. **Energia Aplicada**, v. 111, p. 257-266, 2013.

HEIDARINEJAD, Zoha et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 393-415, 2020.

HUE, Nguyen. Biochar for maintaining soil health. **Soil health**, p. 21-46, 2020.

JEDYNAK, Katarzyna; CHARMAS, Barbara. Preparation and characterization of physicochemical properties of spruce cone biochars activated by CO<sub>2</sub>. **Materials**, v. 14, n. 14, p. 3859, 2021.

LABEGALINI, A. **Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte.** 2013. 116 f. 2013. Tese de

Doutorado. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Instituto de Química Ambiental, Universidade Federal de Lavras, Lavras.

LI S; CHEN G. Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures. **Waste Management**, v. 78, p.198-207, 2018.

LIMA, T. V. Moura, A. R. 2016. A biomassa no contexto ecológico. Publicado em 2016 na plataforma digital **Webartigos**. Acesso em: 20 de julho de 2021. Disponível em: <https://www.webartigos.com/artigos/a-biomassa-no-contexto-ecologico/139542>

MAIA, CMB de F. Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. In: **Embrapa Florestas-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 9., 2011, Aracaju. Matéria orgânica natural e substâncias húmicas: dos avanços das técnicas de caracterização ao seqüestro de C.[Aracaju: UFS: IHSS, 2011]., 2011.

MOLINA-SABIO, M. et al. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. **Carbon**, v. 33, n. 8, p. 1101-1113, 1995

MOTA, Assis Mota Assis et al. Pirólise da biomassa lignocelulósica: uma revisão. **REVISTA GEINTEC-GESTÃO INOVAÇÃO E TECNOLOGIAS**, v. 5, n. 4, p. 2511-2525, 2015.

NAKAGAWA, Y.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub>. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 103, p. 29-34, 2007.

NASCIMENTO, C. et al. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DA PALHA DE MILHO A PARTIR DA ATIVAÇÃO QUÍMICA COM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> PARA A ADSORÇÃO DE ATRAZINA E CARBENDAZIM**, 2017.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2020.

NEMET, Yara Karla de Salles. **Caracterização de bioprodutos da pirólise de biomassa de baru (*Dipteryx alata* Vog) e seu potencial como coadjuvantes tecnológicos**. 2020.

NEVES, Camila Vargas et al. **Estudo da adsorção de compostos tiofênicos utilizando carvão de casca de coco de dendê submetido a modificações físico-químicas**. 2020.

NEVES, Henrique John Pereira. **Avaliação experimental e modelagem do processo de remoção de corante têxtil remazol preto B de fase aquosa por adsorção com carvão ativado**. 2015.

PERILLI, Thomaz Antônio Godoy et al. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês. **HOLOS**, v. 3, p. 264-271, 2014.

RAMOS, Márcia de Souza. **Obtenção de carvões ativados a partir de resíduos industriais e agrícolas**. 2016.

RAMOS, Paulize H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química nova**, v. 32, p. 1139-1143, 2009.

ROCHA, ALL. **Desenvolvimento de um reator de pirólise em escala de bancada para estudos com resíduos sólidos urbanos**. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental)-Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.R. et al. Correlation of methane uptake with microporosity and surface area of chemically activated carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 603-608, 2008.

SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves; BRAGA, Paulo Fernando Almeida. **Tratamento de minérios: práticas laboratoriais**. CETEM/MCT, 2007.

Santos, C.M. **Estudo do carvão ativado da casca de cupuaçu como suporte na catálise heterogênea**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus-AM, 2014.

SCHIRMER, Waldir Nagel; RUDNIAK, Andréia. Avaliação das emissões gasosas de diferentes tipos de combustíveis utilizados e seus impactos ambientais. **Tecnológica**, 2009, 13.1: 25-34.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2012.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A.; **Caracterização de materiais catalíticos**. 2008. 71 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologias Espaciais/Ciência e Tecnologia de materiais e sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos- SP.

SOHI, Saran P., et al. A review of biochar and its use and function in soil. **Advances in agronomy**, 2010, 105: 47-82.

TOSCANO, N. **Investigação das condições operacionais para produção de bio-óleo e biochar a partir de bagaço de cana-de-açúcar por meio de simulação e aplicação em planta piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 312. 2018.

**VALE-X MADEIRA IMUNIZADA**, 2021, Informações técnicas sobre madeira tratada de eucalipto Disponível em: <<https://valexeucaliptotratadomg.com/noticia/Informacoes-tecnicas-sobremadeira-tratada-EUCALIPTO-TRATADO-MG-GO-TO/15/>> acessado em: 18/07/2021

VILAR, D. **Adubação de Cobertura para a cultura do Maracujá**. *Espirito Santo: out. 2021*. Portal Agriconline. Disponível em: <<https://agronline.com.br/portal/artigo/adubacao-de-cobertura-para-a-cultura-do-maracuja/>>. Acesso em: 14/12/2023.

WEBER, Kathrin; QUICKER, Peter. Properties of biochar. **Fuel**, 2018, 217: 240-261.  
YURYEV, Ruslan; LIESE, Andreas. Biocatálise: o proscrito. **ChemCatChem**, v. 2, n. 1, pág. 103-107, 2010.