VICBCTEM
Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira
PELOTAS 2024

Utilização da técnica de gravação direta a laser para produção de biochar: uma abordagem sustentável

Pâmela Cristine Ladwig Muraro[1]; Guilherme Maron[2]; Carlomagno Gonzalez[1]; Rafael Scheer[1]; Neftali Lenin Villarreal Carreno[2]; Raisi Natalia Lenz Baldez[1]

[1] Instituto Tecnológico Regional Norte (ITR Norte), Universidad Tecnologia del Uruguay (UTEC), Rivera/Rivera, Uruguai; [2] Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), Pelotas/RS, Brasil – pamela.ladwing@utec.edu.uy

Resumo: A indústria madeireira é um dos setores responsáveis pelo PIB do Uruguai, mas produz uma quantidade excessiva de resíduos agroindustriais. Esses resíduos trazem novas oportunidades para sua aplicação. A adsorção tem sido um processo promissor para o tratamento de águas residuais, como a adsorção de metais pesados e compostos orgânicos. O trabalho visa avaliar a aplicabilidade de materiais sustentáveis para a adsorção de poluentes orgânicos persistentes. A síntese do biochar é realizada por meio do método de gravação direta a laser, através da irradiação de um laser de CO_2 diretamente na superfície de um filme composto por biomassa. O biochar será caracterizado textural, morfologicamente e estruturalmente. Portanto, espera-se que o biochar tenha aplicações para o tratamento de águas contaminadas, buscando-se uma alta eficiência no processo e visando também a expansão de sua aplicação. Além disso, espera-se mostrar a eficácia da técnica de gravação direta a laser.

Palavras-chave: Adsorção, Biomassa, Biochar, Resíduos agroindustriais.

Using direct laser engraving technique for biochar production: a sustainable approach.

Abstract: Texcessive he timber industry is one of the sectors responsible for Uruguay's GDP, but it produces an excessive amount of agro-industrial waste. These wastes bring new opportunities for their application. Adsorption has been a promising process for wastewater treatment, such as the adsorption of heavy metals and organic compounds. The work aims to evaluate the applicability of sustainable materials for the adsorption of persistent organic pollutants. The synthesis of biochar is carried out by means of the direct laser engraving method, through the irradiation of a CO2 laser directly on the surface of a film composed of biomass. The biochar will be characterized texturally, morphologically and structurally. Therefore, biochar is expected to have applications for the treatment of contaminated water, seeking high efficiency in the process and also aiming at expanding its application. In addition, it is expected to show the effectiveness of the direct laser engraving technique.

Keywords: Adsorption, Biomass, Biochar, Agro-industrial waste.

1. INTRODUÇÃO

O setor florestal do Uruguai é um dos setores mais dinâmicos da economia nacional neste século (Lucho *et al.*, 2005). Após a aprovação da Lei Florestal de 1987, o número de florestas plantadas no país aumentou, impulsionando o desenvolvimento de outras indústrias, como serrarias e fábricas de celulose (Yuan *et al.*, 2021). Esta indústria representa atualmente cerca de 3% do PIB do país, com um crescimento significativo ao longo dos anos, e as exportações de produtos florestais (madeira, pasta e papel) representam cerca de 1/5 do volume total de exportações de mercadorias do país (Cerqueira *et al.*, 2012).

Além disso, a indústria também produz subprodutos do processamento de madeira classificados por tamanho, incluindo pó, serragem, maravalhas, cavacos e lenha (Couto *et al.*, 2012). Este resíduo tem diversas aplicações como produção de energia, fertilizante orgânico, produção de cerâmica e produção de carvão ativado (Figueiredo; Pereira, 2010). Resíduos de eucalipto como copas, galhos e serragem podem ser utilizados na produção de biochar devido à sua rica composição de carbono, alto teor de celulose, disponibilidade e árvore de rápido crescimento, atuando como potencial matéria-prima (Garcia-Garcia *et al.*, 2024).

Biochar é caracterizado como um material poroso rico em carbono com alta área superficial e capacidade de adsorção (Ferreira *et al.*, 2019) e apresenta boas propriedades ao interagir com uma variedade de materiais, adsorvendo partículas de diferentes tamanhos sem afetar a estrutura do material. Essas propriedades o tornam importante no contexto da gestão adequada de resíduos líquidos (Sales *et al.*, 2015). O processo de gravação direta a laser é particularmente atraente devido à sua simplicidade, versatilidade e capacidade de produzir materiais de alta qualidade sem a necessidade de processos químicos complexos ou equipamentos especializados (Lengger *et al.*, 2024).

Este método envolve a indução de uma reação pirolítica localizada, que transforma os materiais de partida, mantendo as características essenciais do material de base, ao mesmo tempo que confere as propriedades interessantes para aplicações como dispositivos de armazenamento de energia, sensores e adsorventes (Hawes *et al.*, 2019; Loguercio *et al.*, 2022). Neste contexto, o trabalho visa sintetizar um biochar usando o processo de gravação direta a laser a partir de resíduos agroindustriais para aplicação em um filtro para tratamento de águas

residuárias.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 *Carbonização da biomassa*

A metodologia para carbonização de biomassa consiste primeiramente na sua secagem em estufa a 100 °C por 24h e padronização de sua granulometria por meio de um processo de moagem em moinho de facas. O material resultante é peneirado em mesh 325, resultando em um particulado de 45 µm. Para a formação do filme precursor, uma solução de elevada viscosidade contendo água destilada, biomassa e plastificante (proporção 85:15) é mantida em agitação por 30 min a 50 °C. A solução é posteriormente espalhada na superfície de uma lâmina de vidro por meio da técnica de doctor blade, resultando em um filme com espessura de 400 µm, que é seco em estufa a 50 °C por 1h. Este filme é posteriormente submetido ao processo de gravação direta a laser, utilizando uma máquina de corte a laser de CO_2, com uma potência de 3 W e varredura de 100 mm/s, resultando na carbonização da biomassa, gerando uma estrutura de carbono tridimensional.

2.2 *Técnicas de caracterização*

2.2.1 Difratograma de Raio X (DRX)

.A difração de raios X é uma técnica não destrutiva para a caracterização de microestruturas que permite a identificação de fases cristalinas e tamanhos de cristalitos, através da dispersão de fotogramas de raios sobre a superfície do material analisado. Para analisar as figuras sintetizadas foi utilizado um difratômetro Bruker, modelo D2 Advance, com tubo de cobre (radiação Kα = 1,5418 Á). As exibições foram escaneadas na faixa 2θ de 5º a 70º, com tensão de aceleração e corrente aplicadas de 30 kV e 30 mA, respectivamente.

2.2.2 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado utilizando a metodologia de teste com 11 pontos de pH diferentes (2-12), adaptada da literatura (Postai *et al.*, 2016). Assim, a solução de contaminante orgânico incluí 0,1 g de biochar, com diferentes pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustando este pH inicial com HCl (Sigma - Aldrich, P.A.) e NaOH (Sigma- Aldrich, P.A.), ambos com concentração de

1,0 mol L^{-1}. O pH final será medido durante 24 horas a 120 rpm e temperatura ambiente (25 ± 2 oC). Assim, ao gráfico do pH inicial versus o pH final, o pH_{PCZ} corresponde à faixa onde foi observado o efeito tampão, é dito, onde o pH não variou (independentemente do pH inicial).

2.2.3 *Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR)*

A espectrofotometria infravermelha com Transformada de Fourier permite a identificação de grupos funcionais presentes nas demonstrações. A análise foi realizada na Universidade Tecnológica (UTEC) no espectrofotômetro Jasco 6600 no modo de transmissão na região de 4500 a 450 cm^{-1}, com 32 varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1}, onde foi possível a identificação de grupos funcionais.

2.3 Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção serão realizados em regime batelada, com 100 mL da solução de contaminante orgânico e biochar. Assim, serão coletadas alíquotas (5 mL) em tempos predeterminados (0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 e 180 minutos), serão filtradas (filtro de 0,22 µm, millex GP), e centrifugado (10.000 rpm durante 10 minutos) e posteriormente serão analisadas em espectrofotômetro UV-vis (Pginstruments, T70 PLUS) com comprimento de onda característica do contaminante orgânico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

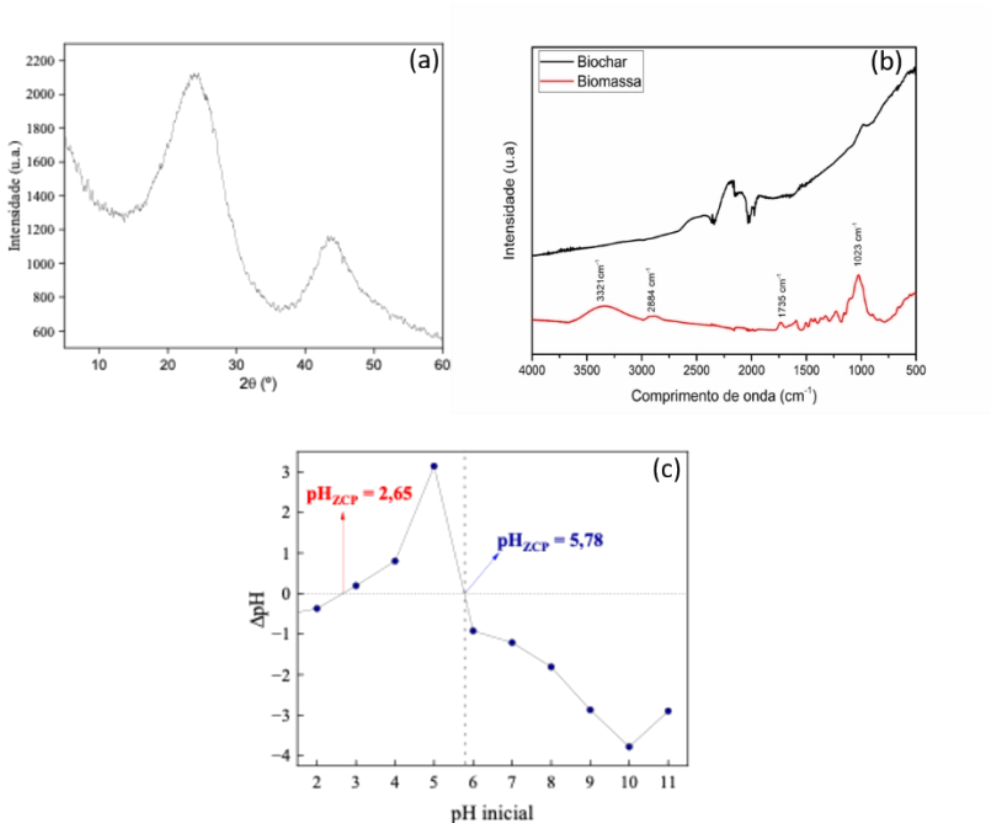
Este estudo encontra-se na etapa de caracterização do biochar produzido através de gravação a laser diretamente nos resíduos de madeira de Eucalipto, e na avaliação da sua capacidade de adsorção. A fase subsequente do projeto visa realizar uma comparação detalhada sobre biochar produzido pelo método de pirólise, utilizando o mesmo tipo de biomassa. Na Figura 1(a) pode ser observado os padroes de difração de raios-x do biochar produzido através do processo de pirolise. O biochar sintetizado apresentou um difratograma típico de materiais adsorventes com estrutura amorfa, como o carbono ativado, devido aos grupos carbonosos não cristalinos que constituem esses materiais sólidos.

A Figura 1(b) exibe os espectros de infravermelhos por transformada de

Fourier da biomassa de serragem e do biochar produzido pelo processo de pirólise. Os espectros de ambas as amostras foram registrados usando o método de absorbância na região de 4000 a 500 cm^{-1}. As duas amostras apresentam padrões de absorvência significativamente diferentes. O espectro da biomassa antes de passar pelo processo térmico é mais complexo, indicando a existência de um maior número de grupos funcionais na estrutura. Em 3320 cm^{-1} pode ser observado uma larga banda relacionada a vibrações de grupos O-H, tipicamente observado em amostras de em materiais lignocelulósicos (Paniz *et al.*, 2020). O intervalo entre 3000 e 2800 cm^{-1} demostra picos característicos de alongamentos assimétricos das ligações C–H nos grupos –CH, $–CH_2$ e $–CH_3$. Por fim, para a região do espectro entre 1800 e 1100 cm^{-1} exibe picos característicos de ligações C-O, C-O-C e C=C. (Guo *et al.*, 2020; Hoang; Liu; Le, 2024) A amostra de biochar apresenta perfil diferente, como uma redução do número e da intensidade dos picos, sugerindo que o processo de pirólise foi efetivo para carbonização da biomassa, gerando uma estrutura rica em carbono.

A Figura 1(c) mostra os resultados de pontos de carga zero obtidos, onde o adsorvente apresentou dois pontos de carga zero (pH_{PCZ}), em pH 2,65 e 5,78, respectivamente. O ponto de carga zero indica que em pH < pH_{PCZ} a superfície do adsorvente estará protonado, isto é, com carga superficial positiva, ao passo que em pH > pH_{PCZ}, a superfície estará desprotonada, e portanto, com carga superficial negativa. Entretanto, na faixa de pH entre 2,65 e 5,78 o comportamento pode ser mais complexo, podendo haver diferentes cargas superfícies devido aos grupos funcionais presentes na estrutura ou apresentar-se em um estado em que há uma combinação de cargas que se cancelam parcialmente (Zwitterion), resultando em uma carga líquida variável. Em se tratando de estabilidade físico-química, o biochar apresentou potencial zeta (PZ) igual a -22 ± 7,45 mV, indicando estabilidade do adsorvente em meio aquoso devido a fatores eletrostáticos.

Figura 1: (a) DRX do biochar por processo de pirólise; (b) espectros FTIR das amostras de biomassa e biochar (b); e (c) Pontos de carga zero do biochar produzido por pirólise.



4. CONCLUSÃO

A utilização de biochar, produzido através de um método de gravação direta a laser, emerge como uma solução promissora, rápida e eficaz para a produção de biochar usado na adsorção de poluentes orgânicos em tratamento de águas residuais. O biochar tem potencial para ser uma alternativa eficiente e sustentável ao método tradicional de pirólise, com vantagens na eficácia da adsorção e na possibilidade de aplicação em larga escala.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório Novonano da Universidade Federal de Pelotas, a Dirección de Investigación y Desarrollo de la Universidad Tecnológica del Uruguay, *Laboratorio de Ciencia e Ingeniería de Materiales del Instituto Tecnológico Regional Norte.*

5. REFERÊNCIAS

CERQUEIRA, P. H. A.; VIEIRA, G. C.; BARBERENA, I. M.; MELO, L. C.; FREITAS, L. C. F.Analysis of Wood Waste Generated by Sawmills in the Municipality of EunápolisBA. **Forest and environment**, v. 19, p. 506-510, 2012.

COUTO, G. M; DESSIMONI, A. A.; BIANCHI, M. L.; PERIGOLO, D. M.; TRUGILHO, P. F. Use of sawdust Eucalyptus sp. in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**,v. 36, p. 69-77, 2012.

FERREIRA, S.; NONATO, T. C.; MELO, L. C.; VIEIRA, D. S.; LIMA, D. R.; NETO, V. O. Test using chemically modified coconut shell for copper removal (ii): kinetics study and adsorption mechanism. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 2, p. 606-612, 2019.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. **Catalysis Today**, v.. 150, p. 2-7, 2010.

GARCÍA-GARCÍA, S. A.; RASCÓN-SOLANO, J.; PÉREZ-ÁLVAREZ, S.ALANÍS-RODRÍGUEZ, E.; HERNÁNDEZ-SALAS, J. Factores que originan la distribución espacial de las coníferas. **Revista Forestal Mesoamericana Kurú**, v. 21, n. 49, p. 9-22, 2024

HAWES, G. F. *et al*. Supercapacitors Fabricated via Laser-Induced Carbonization of Biomass- Derived Poly(furfuryl alcohol)/Graphene Oxide Composites. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 10, p. 6312–6324, 2019.

LENGGER, S. K.; NEUMAIER, L.; KOSEL, J. Laser-Induced Graphene Formation on Different Wood Species: Enhancement of Electronic Performance by Intrinsic Features of Certain Types of Wood. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 40, 2024.

LUCHO, C. A.; ALVAREZ, M.; BELTRÁN, R. I.; PRIETO, F.; POGGI, H. A multivariate analysisof the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. **Environment International**, v. 3, p. 313-323, 2005.

LOGUERCIO, L. F. *et al*. Direct Laser Writing of Poly (furfuryl Alcohol)/ Graphene Oxide Electrodes for Electrochemical Determination of Ascorbic Acid. v. 202200334, p. 1–12, 2022. PANIZ, O. G. *et al*. Cellulosic material obtained from Antarctic algae biomass. **Cellulose**, v. 27, n. 1, 2020.

POSTAI, D. I.; DEMACHI, C. L.; ZANATTA, F.; MELO, D. C. C.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of Aleurites Moluccana, a low cost adsorbent. **Alex. Eng. J.**, v. 55, p. 1713-1723, 2016.

SALES, P. F.; BERTOLI, A. L.; PINTO, F. M.; MAGRIOTES, Z. M. Production, Characterization and Application of Activated Carbon Obtained from the Corncob: The Search for the Reuse of an Agroindustrial Waste. **Revista Virtual Quimica**, v. 7, p. 1174-1188, 2015.

YUAN, L.; ZANG, J.; WU, X.; LI, N.; LIU, H.; HE, L. The Determination of Nitrite Content in Market Sausages. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 631, p. 1- 5, 2021.