

# Oxidação/nitração de finos de carvão para produção de biochar

<sup>1</sup> Liliam C. Angelo (PG), <sup>1</sup> Karen M. Mantovani (IC), <sup>1</sup> Marta E. Doumer (PG) e <sup>1</sup> Antonio S. Mangrich (PQ)

\* liliam.angelo@gmail.com

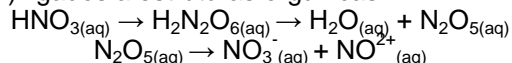
<sup>1</sup> Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Centro Politécnico da UFPR, CP 19081, Jardim das Américas, CEP 81531-980.

Palavras Chave: biochar, nitração, CTC, EPR e FTIR.

## Introdução

A funcionalização de estruturas de carvão vegetal tem sido um desafio químico, pois necessita da introdução de grupos químicos funcionais na superfície do material.<sup>1</sup> O uso de finos de carvão oriundos do rejeito de indústrias metalúrgicas para funcionalização, visa obter biochar, material que mimetiza a matéria orgânica do solo, servindo como condicionador do solo que sequestra carbono.

A modificação na superfície inicia-se com a oxidação dos carvões. No processo de nitração/oxidação são produzidos grupos nitro ( $\text{NO}^{2+}$ ) ligados a estruturas orgânicas.

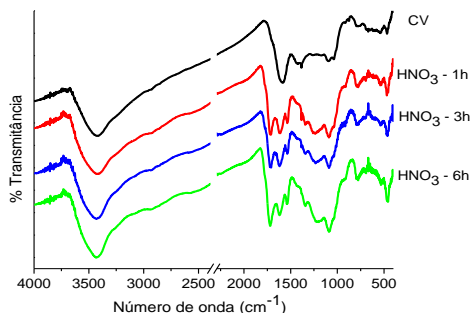


A mesoporosidade e a capacidade de troca catiônica (CTC) no material produzido foram determinadas pelo método de adsorção de azul de metileno. Segundo Chen *et al*, o cátion de azul de metileno ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$ ) substitui os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  adsorvidos, ocorrendo um processo de adsorção irreversível.

Neste trabalho funcionalizou-se carvão vegetal para produzir ligantes macromoleculares por reação com  $\text{HNO}_3$ . Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopias de FTIR e EPR.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros de FTIR de amostras do carvão vegetal (CV) puro, e tratado com  $\text{HNO}_3$  (12 mol.L<sup>-1</sup>) em refluxo por 1, 3 e 6 horas. Verifica-se que os tratamentos com  $\text{HNO}_3$  levaram a formação de grupos  $\text{C}=\text{O}$  (bandas em 1725 e 1720 cm<sup>-1</sup>), e grupos  $\text{C}-\text{NO}_2$  (bandas em 1350 e 1535 cm<sup>-1</sup>). O espectro do carvão vegetal é dominado pela banda em 1600 cm<sup>-1</sup> devido aos modos de estiramento dos anéis aromáticos.



**Figura 1.** FTIR das amostras de carvão vegetal (CV) e nitradas/oxidadas ( $\text{HNO}_3$ -1h;  $\text{HNO}_3$ -3h e  $\text{HNO}_3$ -6h).

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de EPR, densidade de spins (spins/g), fator g e largura de linha

( $\Delta\text{H}_{\text{PP}}$ ). A densidade de spins das amostras cresce da amostra CV para as amostras nitradas/oxidadas, sugerindo perda de material diamagnético, ou geração de radical livre orgânico (RLO). Os valores do fator g= 2,0028 a 2,0034 indicam RLO em átomos de carbono para todas as amostras. As larguras de linhas  $\Delta\text{H}_{\text{PP}}$  sugerem que os RLO estão somente ligados às estruturas orgânicas.

**Tabela 1.** Parâmetros de EPR das amostras.

Amostra	Spin/g	Fator g	$\Delta\text{H}_{\text{PP}}$ (G)
CV	$1,31 \times 10^{16}$	2,0028	3,33
$\text{HNO}_3$ - 1h	$2,62 \times 10^{18}$	2,0032	2,53
$\text{HNO}_3$ - 3h	$2,86 \times 10^{18}$	2,0032	2,29
$\text{HNO}_3$ - 6h	$1,13 \times 10^{18}$	2,0034	2,94

A boa capacidade de retenção de azul de metileno (AM) dos carvões deve-se à presença de grupos de superfície com elétrons livres capazes de formar ligações químicas com o adsorvato (adsorção química), fator que atua sinergicamente com a porosidade do material (adsorção física), conferindo capacidade adsorvativa ao mesmo (Tabela 2).<sup>3</sup> A porcentagem de remoção e a massa de AM retida da amostra  $\text{HNO}_3$ -6h triplicou em relação à amostra sem tratamento (CV).

O carvão funcionalizado obtido foi comparado com o carvão comercial ativado (CAP 106/90), e pôde-se verificar a evidente similaridade nos resultados, principalmente, para o carvão funcionalizado com 6 horas de refluxo.

**Tabela 2.** Mesoporosidade (Retenção do corante AM)

Amostra	Massa de AM retida (mg/g)	% Remoção
CV	38,5	33
CAP	120	100
$\text{HNO}_3$ - 1h	90,5	76
$\text{HNO}_3$ - 3h	109,3	91
$\text{HNO}_3$ - 6h	117,6	99

## Conclusões

Os resultados de FTIR e EPR mostraram que o ácido nítrico foi um eficiente agente funcionalizante do carvão vegetal. O teste de adsorção de AM revelou um significativo aumento da mesoporosidade e capacidade de troca catiônica do carvão com os tratamentos.

## Agradecimentos

UFPR, CAPES, CNPq, FINEP, INCT.

<sup>1</sup> Mahalakshmy, R.; Indraneel, P. e Viswanathan, B. *Indian J. of Chemistry*. **2009**, 48 A, 352-356.

<sup>2</sup> Chen, T.J.; Santos, P.S.; Ferreira H.C.; Calil, S.F.; Zandonadi, A.R e Campos, L.V. *Cerâmica*. **1974**, 79, 305-326.

<sup>3</sup> Hu, Z. e Srinivasan, M. P. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2001**, 43, 267-275.