

BIOCHAR DE EUCALIPTO DOPADO COM MAGNETITA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Thays de Oliveira Guidolin – thaays.gl@hotmail.com

Universidade de Santa Cruz do Sul, Laboratório de Engenharia Ambiental
Av. Independência, 2293 – Universitário, Bloco 51, sala 5112
96815-900 – Santa Cruz do Sul - RS

Cauan Brizolla Bindani – cauanbindani0@gmail.com

Universidade de Santa Cruz do Sul, Laboratório de Engenharia Ambiental

Camila Crauss – camila5@unisc.br

Universidade de Santa Cruz do Sul, Laboratório de Engenharia Ambiental

Bruno Engel – brunoeng@unisc.br

Universidade de Santa Cruz do Sul, Laboratório de Engenharia Ambiental

Adriane de Assis Lawisch Rodriguez – adriane@unisc.br

Universidade de Santa Cruz do Sul, Laboratório de Engenharia Ambiental

Resumo: Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), como a fotocatalise heterogênea, têm sido explorados para a remoção de poluentes das águas residuárias. A combinação de biochar e magnetita surge como uma abordagem promissora nessa área. O biochar, derivado de resíduos de biomassa, é notável por sua estabilidade e atua como um suporte eficaz, melhorando a eficiência dos fotocatalisadores na remoção de poluentes. A magnetita, com suas propriedades ferrimagnéticas e superparamagnéticas, oferece uma superfície reativa e facilita a separação do catalisador da solução, utilizando apenas um ímã. O biochar de Eucalipto (*Eucalyptus*) foi preparado em granulometrias médias de 3,55 e 1 mm, e combinado com magnetita sintetizada pelo método citrato-nitrato. Os compósitos formados ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}$) foram utilizados como fotocatalisadores em diferentes concentrações (0,5, 1 e 2 g/L) para degradar o corante Azul de Metileno (AM). Os ensaios foram realizados em um reator cilíndrico equipado com lâmpadas de luz visível, utilizando a combinação de 4 e 8 lâmpadas acesas e sob agitação. Os resultados mostraram que o $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}$ foi mais eficiente na remoção do corante. Na ausência de luz, o $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}$ com granulometria de 1 mm e concentração de 2 g/L removeu 45% do corante, comparado a 40% com magnetita pura e baixa eficiência com biochar puro. Com o uso de 4 lâmpadas de luz visível, a combinação da granulometria de 3,55 mm e concentração de 2 g/L removeu 74% do corante, semelhante aos resultados com 8 lâmpadas. O $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}$ mostrou-se uma alternativa eficiente para a degradação de AM.

Palavras-chave: Fotocatálise Heterogênea, Biochar, Magnetita, Azul de Metileno.



MAGNETITE-DOPED EUCALYPTUS BIOCHAR FOR EFFLUENT TREATMENT

Abstract: Advanced Oxidative Processes (AOPs), such as heterogeneous photocatalysis, have been explored for the removal of pollutants from wastewater. The combination of biochar and magnetite emerges as a promising approach in this area. Biochar, derived from biomass residues, is notable for its stability and acts as an effective support, improving the efficiency of photocatalysts in pollutant removal. Magnetite, with its ferrimagnetic and superparamagnetic properties, provides a reactive surface and facilitates the separation of the catalyst from the solution, using only a magnet. Eucalyptus biochar was prepared in average particle sizes of 3.55 and 1 mm and combined with magnetite synthesized by the citrate-nitrate method. The formed composites ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EB}$) were used as photocatalysts at different concentrations (0.5, 1 and 2 g/L) to degrade the Methylene Blue (MB) dye. The tests were performed in a cylindrical reactor equipped with visible light lamps, using a combination of 4 and 8 lamps lit and under stirring. The results showed that $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}$ was more efficient in removing the dye. In the absence of light, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EB}$ with a particle size of 1 mm and a concentration of 2 g/L removed 45% of the dye, compared to 40% with pure magnetite and low efficiency with pure biochar. With the use of 4 visible light lamps, the combination of a particle size of 3.55 mm and a concentration of 2 g/L removed 74% of the dye, like the results with 8 lamps. The $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EB}$ proved to be an efficient alternative for MB degradation.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Biochar, Magnetite, Methylene Blue.

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais técnicas estudadas para remover poluentes das águas residuárias são os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Dentre os POAs mais utilizados para o tratamento de efluentes pode-se citar a fotocatalise heterogênea, processo que consiste na combinação de um fotocatalisador e radiação UV ou visível.

O Biochar é um material de baixo custo, estável, ecologicamente correto e sustentável, produzido a partir de resíduos de biomassa disponíveis por métodos de pirólise, hidrólise, gaseificação e carbonização (ZHAO *et al.*, 2013). Ele possui boa condutividade elétrica, o que pode acelerar a transferência de elétrons fotogerados e possibilitar sua aplicação na melhoria do desempenho de fotocatalisadores (WU *et al.*, 2022a). Também tem uma excelente estabilidade química e grande área de superfície específica que pode adsorver mais poluentes na superfície do fotocatalisador, melhorando assim a eficiência de degradação de poluentes (LUO *et al.*, 2023).

A magnetita é um material ferrimagnético e apresenta magnetização espontânea à temperatura ambiente, como fotocatalisador as nanopartículas de magnetita possuem destaque devido à sua superfície altamente reativa e sua propriedade superparamagnética, promovendo fácil recuperação e reutilização do catalisador (MINELLA *et al.*, 2014). Desta forma, estão entre os materiais mais utilizados nos Processos Oxidativos Avançados.

Com a intenção de avaliar a eficiência da combinação biochar/magnetita como fotocatalisador na degradação do corante Azul de Metileno (AM), foram realizadas diversas pesquisas e testes de adsorção e fotocatalise, utilizando um reator com luz visível e testando granulometrias diferentes do biochar.



2. METODOLOGIA

2.1 Síntese da magnetita

No processo de síntese da magnetita foram utilizados 26,17 g de nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e 7,18 g de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), onde cada reagente foi dissolvido em 25 ml de água destilada. Após a dissolução completa, as soluções foram misturadas em um béquer de 250 mL e colocadas sob uma chapa aquecedora, com agitação constante, sendo aquecida a $80^\circ\text{C} \pm 5$ em banho maria, por um período médio de 2 h, até a mistura formar uma espécie de gel. Em seguida, o gel foi colocado em estufa por 24 h (POLLÁ *et al.*, 2022). Após esse período, o gel seco foi tratado termicamente, de modo que porções pequenas de material foram colocadas em um béquer superaquecido, com isso, foi possível observar a formação da fase Fe_3O_4 . Essa observação ocorreu de modo que se colocou um ímã em contato com as partículas, sendo possível verificar a magnetização do material.

2.2 Preparação da magnetita suportada no biochar

O biochar utilizado como suporte fotocatalítico foi o biochar de Eucalipto (*Eucalyptus*), sendo feito por meio da pirólise em temperatura de 550°C . A separação foi feita por meio de peneiras granulométricas colocadas gradativamente em um agitador, onde as partículas do biochar utilizadas foram as de granulometria entre 2,36 mm e 4,75 mm, e entre 0,85 mm e 1,18 mm. A síntese ocorreu da mesma forma apresentada na seção 2.1, se diferenciando pela adição do biochar juntamente com os reagentes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. A magnetita foi suportada em duas granulometrias do biochar de Eucalipto, sendo a granulometria média de 3,55 mm $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}(3,55)$ e 1 mm $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}(1)$.

A Figura 1 apresenta o procedimento de síntese realizado.

Figura 1 – Procedimento de síntese da magnetita suportada no biochar de Eucalipto.



Fonte: Autora.

2.3 Ensaios de degradação/remoção do AM

Foram realizados diversos ensaios de degradação/remoção do AM, utilizando o biochar puro nas diferentes granulometrias [BE(3,55) e BE(1)], a magnetita pura (Fe_3O_4) e a magnetita suportada no biochar [$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}(3,55)$ e 1 mm $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}(1)$].

Utilizou-se 200 mL de solução de AM com concentração de 10 mg/L de corante em um tubo de quartzo. Esse tubo foi colocado em um reator vertical, no formato cilíndrico, dotado de lâmpadas de LED (radiação visível). A solução foi agitada utilizando um borbulhador de aquário. A Figura 2 apresenta o reator utilizado no trabalho e seus componentes.

Figura 2 – Imagem do reator de luz visível, composto por: (I) Borbulhador (II) Conjunto de lâmpadas de LED e (III) Tubo de quartzo.



Foram utilizadas diferentes concentrações de fotocatalisadores/adsorventes (0,5 g/L, 1 g/L e 2 g/L). A cada 30 min foi retirado uma amostra para analisar a redução do AM na solução, onde utilizou-se um espectrofotômetro UV-vis, no comprimento de onda de 665 nm. Cada ensaio durou 3 h e com isso, foi possível avaliar o efeito de diferentes mecanismos atuando no sistema.

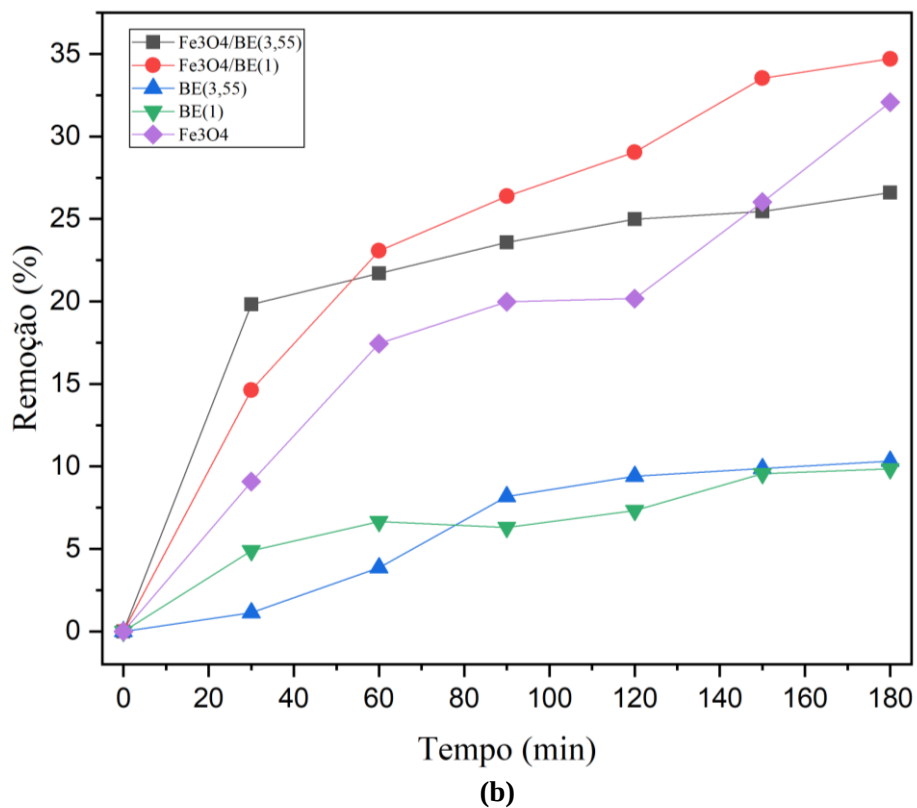
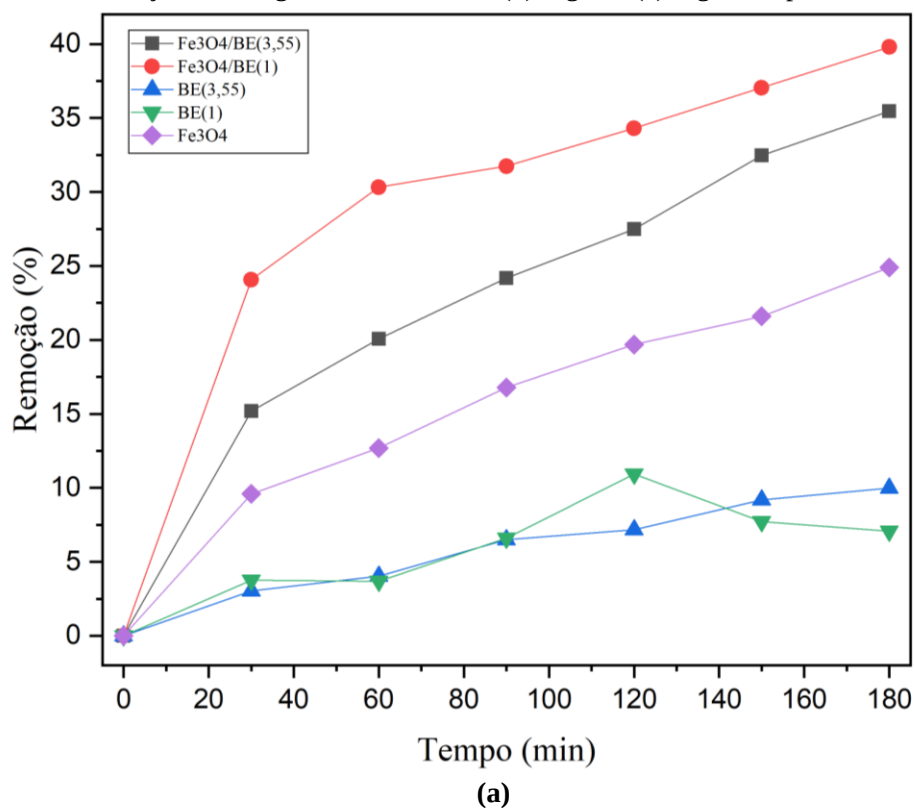
Os ensaios foram feitos utilizando 8 lâmpadas ligadas, 4 lâmpadas e com ausência de luz. Dentre os mecanismos avaliados têm-se: fotólise, influência apenas da luz, sem adição de fotocatalisador; fotocatalise, influência do fotocatalisador e da quantidade de radiação inserida; e adsorção, influência do adsorvente, sem a presença de luz.

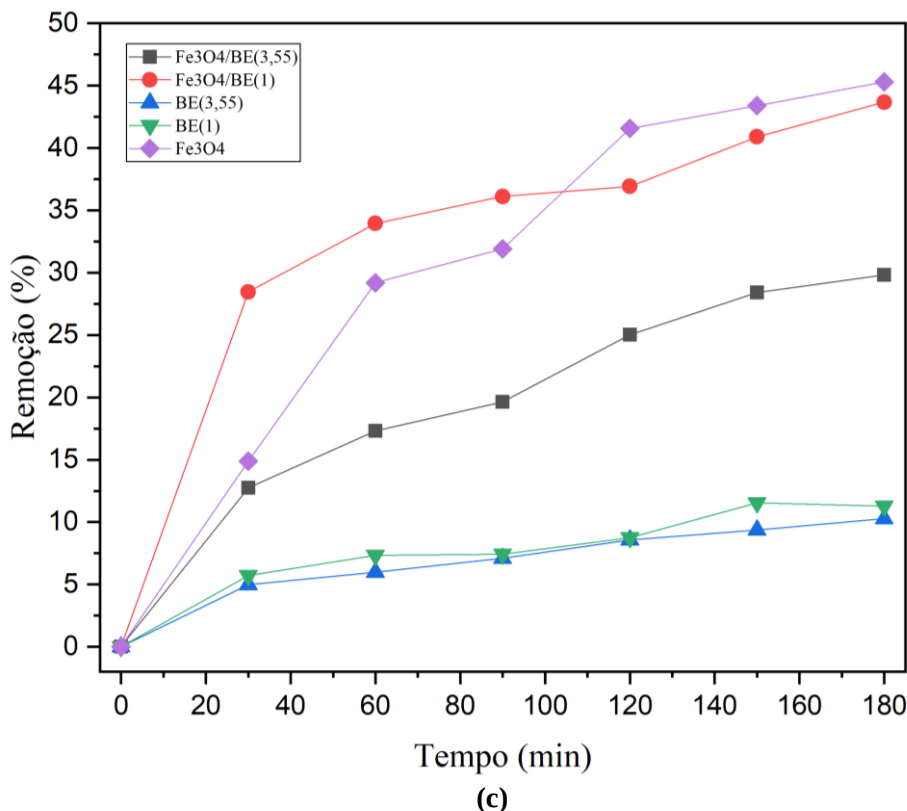
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 apresenta os resultados da remoção do corante AM pelas amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}(3,55)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}(1)$, BE(3,55), BE(1) e Fe_3O_4 ao longo de 3h, com diferentes concentrações de adsorvente (0,5 g/L, 1 g/L e 2 g/L) e em ausência de luz. análise dos dados mostra a eficácia de cada material na remoção do corante em condições de ausência de radiação. Ela destaca as diferenças na eficiência entre os materiais com e sem suporte de biochar, também com a influência das diferentes concentrações de adsorvente sobre a capacidade de remoção do AM.



Figura 3 - Capacidade de adsorção de AM pelos materiais estudados, onde (a) representa a concentração de 0,5 g/L de adsorvente, (b) 1 g/L e (c) 2 g/L, respectivamente.





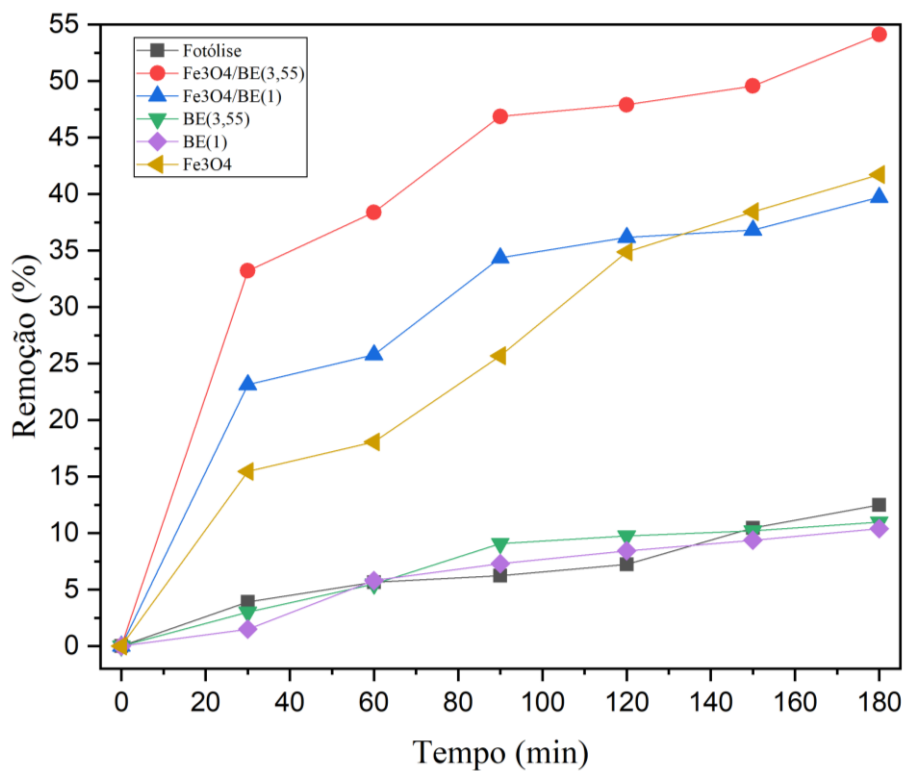
Os resultados obtidos na Figura 3 com a ausência de luz e no tempo de 3 horas mostram a eficiência na remoção do corante Azul de Metileno, onde a Fe₃O₄/BE(1) e a Fe₃O₄ obtiveram os melhores resultados. Utilizando a concentração de 2 g/L de fotocatalisador a Fe₃O₄/BE(1) e a Fe₃O₄ atingiram remoção de 45% do AM. Utilizando as concentrações de 0,5 e 1 g/L os materiais alcançaram remoção do corante de 25% e 32%, respectivamente. Já os testes com biochar puro, respectivamente, não obtiveram eficiência, possuindo assim uma baixa remoção.

A Figura 4 apresenta os resultados da degradação do corante AM pelas amostras Fe₃O₄/BE(3,55), Fe₃O₄/BE(1), BE(3,55), BE(1) e Fe₃O₄ ao longo de 3h, com diferentes concentrações de adsorvente (0,5 g/L, 1 g/L e 2 g/L), utilizando 4 lâmpadas de luz visível ligadas.

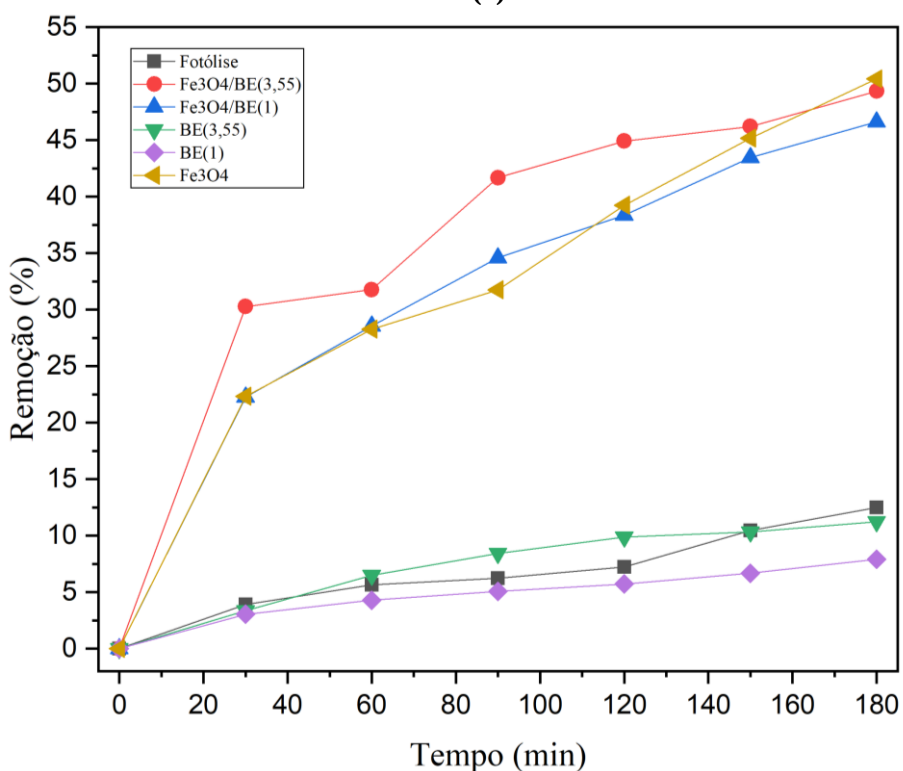
Nesta configuração, os dados mostram a capacidade dos fotocatalisadores de proporcionar a degradação do AM sob a influência da radiação visível. A Figura detalha como a presença de luz visível possui diferenças na eficiência de degradação em comparação com a ausência de luz, demonstrando que as amostras com biochar suportado por magnetita, especialmente a Fe₃O₄/BE(3,55), apresentam maior eficiência na degradação do corante. As diferentes concentrações de fotocatalisador também foram analisados para entender a eficácia do processo fotocatalítico, a análise dos resultados mostra a importância da combinação de fotocatalisador que possa maximizar a remoção de poluentes.

Figura 4 - Capacidade de degradação de AM pelos materiais estudados, utilizando 4 lâmpadas, onde (a) representa a concentração de 0,5 g/L de adsorvente, (b) 1 g/L e (c) 2 g/L, respectivamente.



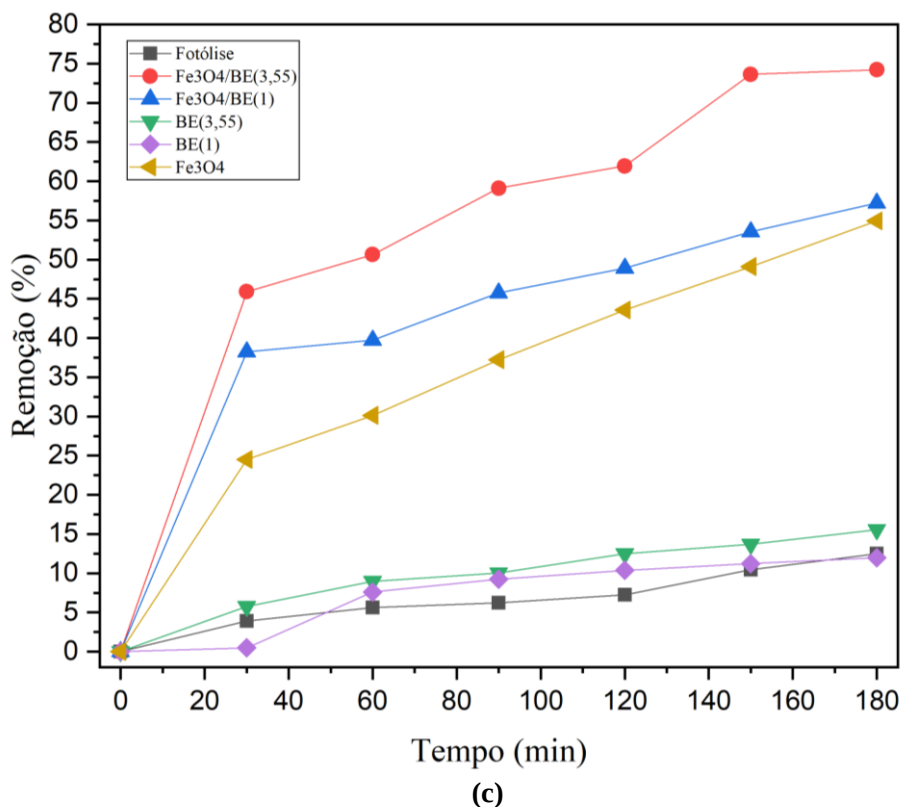


(a)



(b)





Os resultados obtidos na degradação do corante AM ao longo de 3 horas utilizando 4 lâmpadas de LED ligadas possuiu maior eficiência na remoção de AM. O ensaio utilizando a maior concentração de fotocatalisador demonstrou os melhores resultados. O biochar com granulometria média de 3,55 mm impregnado com magnetita e concentração de 2 g/L obteve uma remoção de 74% do AM, já as outras concentrações obtiveram remoção próximas a 50%. Os outros ensaios com a Fe₃O₄ e a Fe₃O₄/BE(1) também possuíam remoção na faixa de 50%.

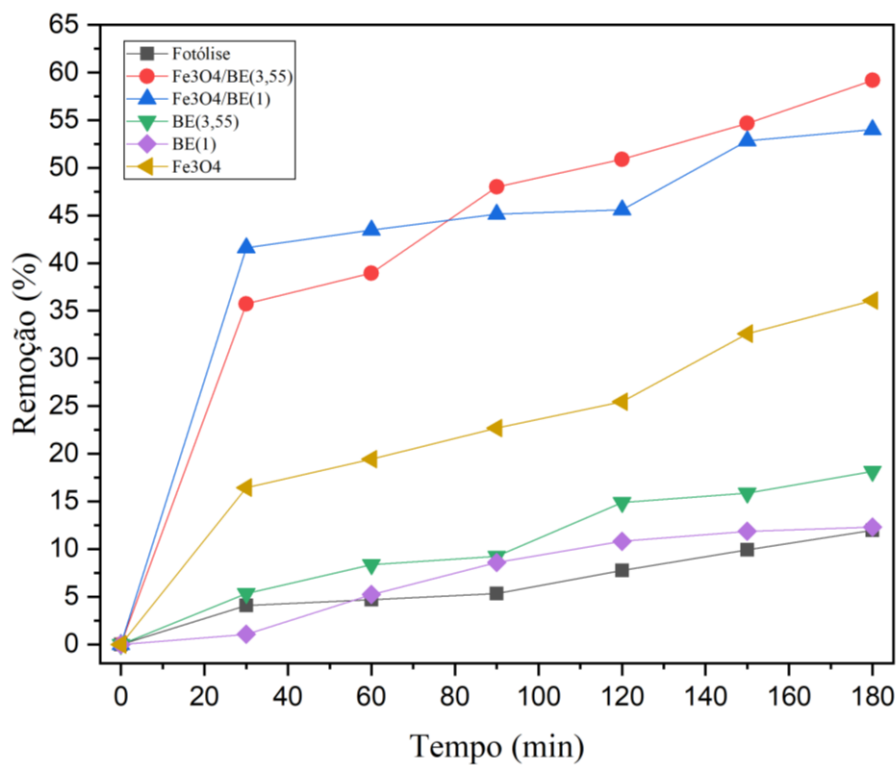
Apenas o biochar sem impregnação nas diferentes granulometrias juntamente com a fotólise obtiveram baixa remoção do AM, alcançando em torno de 12%.

A Figura 5 apresenta os resultados da degradação do corante AM pelas amostras Fe₃O₄/BE(3,55), Fe₃O₄/BE(1), BE(3,55), BE(1) e Fe₃O₄ ao longo de 3h, com diferentes concentrações de adsorvente (0,5 g/L, 1 g/L e 2 g/L), utilizando 8 lâmpadas de luz visível ligadas,

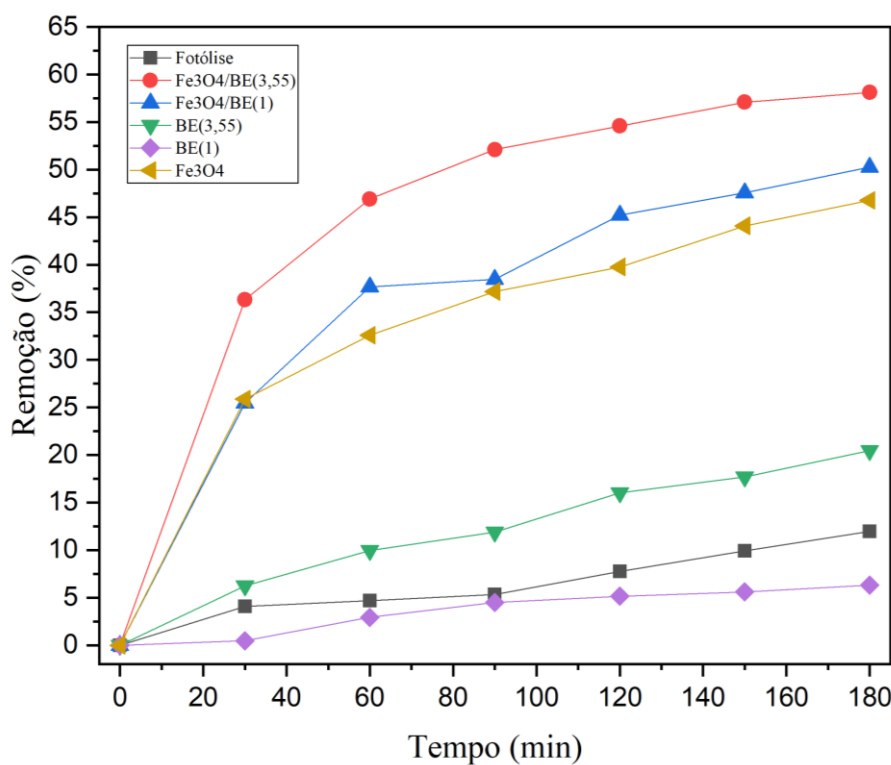
Os ensaios com 8 lâmpadas proporcionam uma intensidade luminosa maior em comparação com a utilização de menores quantidades de lâmpadas ligadas, o que tende a aumentar a produção de radicais livres e melhorar a eficiência geral do processo fotocatalítico. Isso permite uma distribuição mais uniforme da luz e um maior potencial de excitação dos fotocatalisadores.

Figura 5 - Capacidade de degradação de AM pelos materiais estudados utilizando 8 lâmpadas, onde (a) representa a concentração de 0,5 g/L de adsorvente, (b) 1 g/L e (c) 2 g/L, respectivamente.



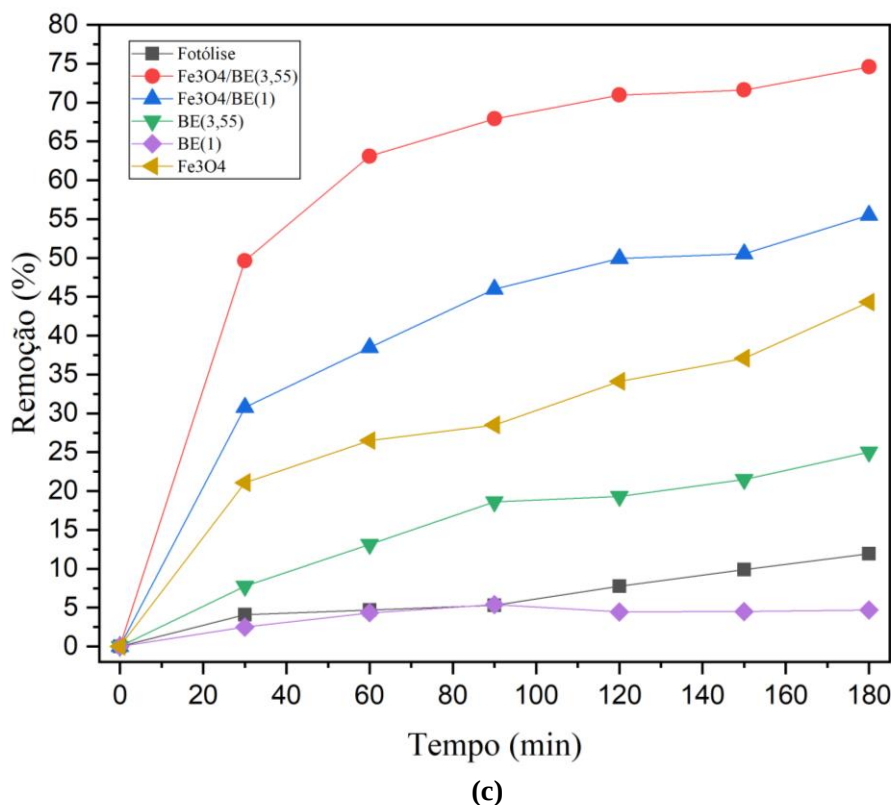


(a)



(b)





Os resultados obtidos nos testes utilizando 8 lâmpadas visíveis possuíram eficiência semelhante aos testes realizados utilizando 4 lâmpadas. O ensaio com granulometria média de 3,55 mm com concentração de 2 g/L do biochar impregnado com magnetita removeu 74,5% do corante, onde o de menor granulometria e diferentes concentrações possuíram eficiências de 50% a 55% de remoção. Apenas a magnetita como catalisador também alcançou eficiência nessa faixa.

O material que obteve resultados superiores aos testes anteriores foi o biochar puro de granulometria 3,55 mm, com concentração de 2 g/L que degradou 25% do AM, os outros testes com tamanho de partículas diferentes juntamente com a fotólise tiveram resultados inferiores a 20% de remoção.

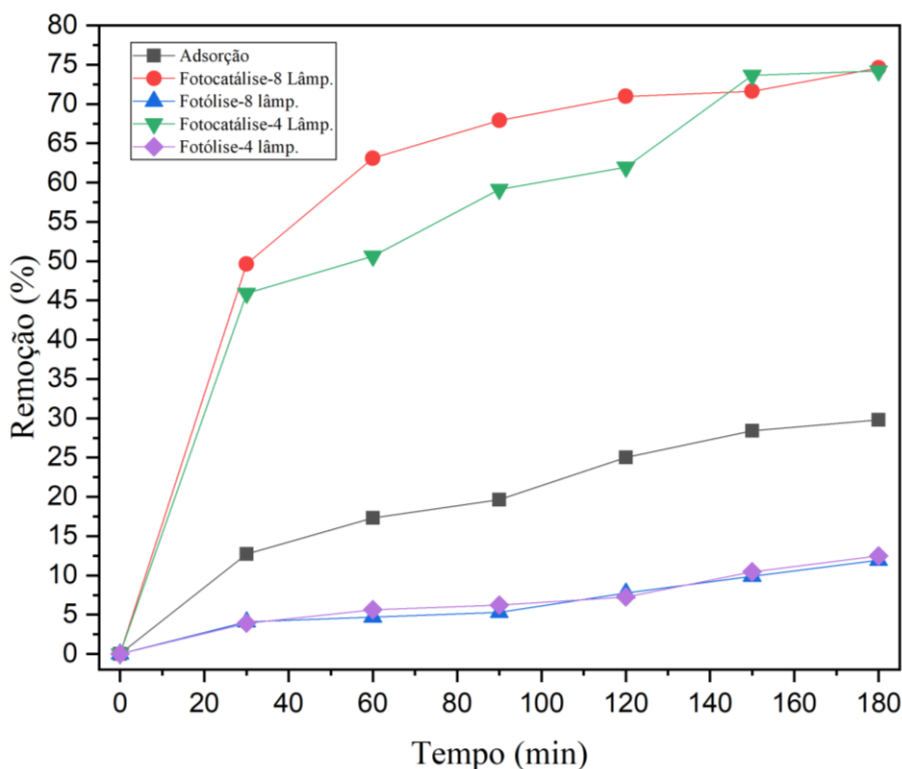
A Figura 6 apresenta a comparação dos mecanismos de degradação/remoção do AM utilizando a amostra Fe₃O₄/BE(3,55) e a concentração de 2 g/L.

Foram avaliados três mecanismos principais: fotólise, fotocatalise e adsorção. A fotólise é a degradação do corante sob a influência da luz visível sem a presença de fotocatalisador. A fotocatalise integra a utilização de fotocatalisador sob radiação visível, o que promove as reações que resultam na degradação do AM, utilizando a capacidade do fotocatalisador para gerar radicais livres que reagem com o corante. A adsorção é avaliada com o fotocatalisador com a ausência de luz, demonstrando a capacidade do fotocatalisador em reter o corante na superfície sem a influência da radiação.

Esta comparação identifica qual mecanismo é mais eficaz para a remoção do AM e fornece opções que possam otimizar o processo para obter resultados eficientes em aplicações práticas. Observando a eficiência de remoção com diferentes concentrações de adsorvente/fotocatalisador e intensidades de luz, pode-se compreender melhor a interação entre os fatores testes e o desempenho do fotocatalisador. Essa interpretação é crítica para adaptar e aprimorar as técnicas utilizadas no tratamento de efluentes, procurando obter uma maior eficiência e sustentabilidade nos processos de descontaminação.



Figura 6 – Comparação dos mecanismos de degradação/remoção utilizando a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}(3,55)$ e a concentração de 2 g/L.



Esses resultados corroboram a eficiência da $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}(3,55)$ na concentração de 2 g/L, onde obteve degradação de 74% do corante AM. A quantidade de lâmpadas utilizadas não apresentou influência nos resultados, sendo que a utilização de 4 ou 8 lâmpadas apresentaram resultados bem próximos.

A adsorção utilizando apenas o biochar sem a presença de luz possuiu eficiência próxima a 30% de remoção, comparando assim com a fotólise que obteve 12% de remoção do corante.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ensaios foram realizados utilizando soluções de corante azul de metileno (AM) em um reator vertical de luz visível com diferentes concentrações de fotocatalisadores e quantidade de lâmpadas. Os testes foram elaborados para avaliar a eficiência dos fotocatalisadores em condições de fotólise, fotocatalise e adsorção.

Após os resultados obtidos foi observado que o biochar de Eucalipto impregnado com magnetita, com granulometria média de 3,55 mm, apresentou uma grande eficiência sendo utilizado como fotocatalisador. A combinação $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}(3,55)$ na remoção do AM, comparada aos materiais como o biochar puro e a magnetita pura, possui desempenho semelhante ao usar 4 ou 8 lâmpadas de luz visível, demonstrando que nesse caso a intensidade de luz visível apresentou pouca influência sobre a eficiência da degradação.

A fotocatalise com a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BE}(3,55)$ demonstrou resultados significativamente melhores do que a fotólise e a adsorção simples. A fotólise obteve aproximadamente 12% de remoção do corante, enquanto a adsorção com biochar puro alcançou cerca de 30% de remoção.



O biochar não apenas melhorou a eficiência dos fotocatalisadores, mas também proporcionou um suporte estável e sustentável para a magnetita, apresentando uma excelente opção para tornar mais eficaz a degradação de poluentes orgânicos em processos fotocatalíticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem imensamente à Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC) e ao Departamento de Engenharia Ambiental, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) [Edital FAPERGS 02/2022 - Inova Clusters Tecnológicos (Termo de outorga: 22/2551-0000833-0); Edital FAPERGS 026/2021 - Programa de Redes Inovadoras de Tecnologias Estratégicas do Rio Grande Do Sul - RITES/RS] e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Edital CNPq Universal 2021 – 403226/2021-0) pelo apoio a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- LUO, Y. et al. Adsorption and photodegradation of reactive red 120 with nickel-iron-layered double hydroxide/biochar composites. *Journal of Hazardous Materials*, v. 443, p. 130300, 5 fev. 2023.
- MINELLA, M. et al. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 154-155, pg.102– 109, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.006>.
- POLLA, M. et al. Low-temperature sol – gel synthesis of magnetite superparamagnetic nanoparticles: Influence of heat treatment and citrate – nitrate equivalence ratio. n. October, 2022a.
- WU, G. et al. Facile fabrication of Bi₂WO₆/biochar composites with enhanced charge carrier separation for photodecomposition of dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 634, p. 127945, 5 fev. 2022a.
- ZHAO, L. et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, v. 256–257, p. 1–9, 2013.

