

Otimização da produção de carvão ativado com resíduos da indústria de papel

Optimization of activated carbon production with waste from the paper industry

RESUMO

Geysa Yuri Suzuki Kawanishi
geysa@rmriopreto.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil.

Alessandra Stevanato
stevanato@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil.

Elizabeth Mie Hashimoto
ehashimoto@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil.

Roger Nabeyama Michels
rogernichels@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil.

Janksyn Bertozzi
janksynbertozzi@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil.

A biomassa arbórea, disponibilizada por uma empresa produtora de papel do estado do Paraná, demonstrou ser um bom precursor para a produção de carvão ativado. Esta biomassa é uma alternativa viável econômica e ambientalmente, pois ela apresenta baixo potencial de utilização na indústria e sua utilização para a produção de carvão atende o 6°, 11° e 12° Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS). A produção do carvão ativado se dá em duas etapas: a pirólise da biomassa seguida de a ativação, ambas em atmosfera inerte. Alterações nas variáveis do processo de ativação provocam modificações nas propriedades superficiais e de adsorção do carvão. Para a otimização das variáveis (temperatura e razão ativante/carvão) foi planejado um delineamento fatorial compósito central com alfa igual a um, permitindo a determinação dos efeitos principais e das interações com reduzido número de experimentos. O reator de pirólise foi construído de aço com volume de 1500 mL e o seu comportamento, frente a elevadas temperaturas, demonstrou estável e sem a formação de trincas ou pontos de tensão na estrutura.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção. Biomassa arbórea. Delineamento fatorial.

ABSTRACT

The tree biomass made available by a paper producer in the state of Paraná applied to be a good precursor for the production of activated carbon. This biomass is an economically and environmentally viable alternative, as it has low potential for use in industry and its use for coal production meets the 6th, 11th and 12th Sustainable Development Goals (SDGs). The production of activated carbon takes place in two stages: biomass pyrolysis followed by activation, both in an inert atmosphere. Changes in the variables of the activation process of changes in surface properties and coal adsorption. For the optimization of the variables (temperature and activating ratio / coal) a central composite factorial design with alpha equal to one was planned, allowing the determination of the main effects and interactions with a reduced number of experiments. The pyrolysis reactor was constructed of steel with a volume of 1500 mL and its behavior, in the face of high temperatures, proved stable and without the formation of cracks or tension points in the structure.

KEYWORDS: Adsorption. Tree biomass. Factorial design.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O carvão Ativado é um material que apresenta alta capacidade de adsorção, sendo eficiente e amplamente utilizado para o tratamento de água e efluentes. Entretanto, a fabricação desses adsorventes por vezes é de alto custo devido à origem e o valor da matéria prima (BACCAR et al., 2009, p. 1). Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na produção de carvão ativado (GONÇALVES et al., 2007, p. 2).

O carvão ativado feito de matéria prima alternativa se enquadra nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecida pela Organização das Nações Unidas (ONU), devido à toda aplicação, custo-benefício e sustentabilidade que ele pode oferecer. Por exemplo, os 6º, 11º e 12º objetivos, que são: “Água potável e saneamento”, “Cidades e comunidades sustentáveis” e “Consumo e produção sustentáveis”, respectivamente.

Sendo assim, a escolha de um material para a produção de carvão ativado deve-se considerar o custo da aquisição e sua composição que deve conter elevado teor de carbono fixo e reduzido teor de substâncias inorgânicas. As biomassas destacam-se nesses quesitos citando exemplos provenientes da agricultura como grãos e bagaço (no caso da cana de açúcar), da floresta com casca de árvores, serragem, resina, resíduos municipais, como papel e lodo de esgoto e fontes biológicas como carcaça de animais e espécies aquáticas. (Harrisson, 1999).

A produção de carvão ativado inicia-se realizando a pirólise do material precursor em temperaturas entre 600°C ~ 900°C sob atmosfera inerte (Silva; Vieira, 2020, p.125). O material pirolisado é submetido a um processo de ativação, que pode ser física ou química. Mohammad-Khah e Ansari (2009, p. 1) afirma que: “A escolha do método de ativação também depende do material de partida e se um carvão de baixa ou alta densidade, em pó ou granular é desejado”.

Na ativação física, o material carbonáceo é submetido a elevadas temperaturas entre 800 a 1100°C sob fluxo de gás inerte, vapor de água ou mistura de gases (RAMOS et al., 2009, p.1).

Já no processo de ativação química o material precursor pirolisado é impregnado com um agente químico como, base fortes, sais e ácidos, os mais usados de acordo com a literatura são: hidróxido de potássio (KOH) e ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de zinco (ZnCl₂), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ácido clorídrico (HCl) entre outros. Após o processo de impregnação, a mistura carvão é aquecida na faixa temperatura 450°C a 900°C dependendo do tipo ativante (GASPARD et al., 2014, p. 53).

Nessa etapa ocorre aumento da porosidade do carvão, decorrente da desobstrução de poros bem como formação de novos, de acordo com literatura, as variáveis que mais interferem no processo ativação química são: o tempo de ativação, temperatura e concentração de ativante (LILLO-RÓDENAS et al., 2008; NABAIS et al., 2008; HAMEED et al., 2008, p. 1).

A otimização das condições de ativação de carvões é facilitada com o emprego de planejamentos estatísticos e uso de ferramentas matemáticas na

construção de superfícies de resposta que possibilita determinar o efeito de cada variável e de possíveis interações no processo (BEZERRA et al., 2008; BARROS et.al., 2001, p. 966).

MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria prima biomassa arbórea coletada na empresa produtora de papel foram secas a 105,0 °C em uma estufa da marca *Quimis*. Posteriormente foram trituradas com o auxílio de um liquidificador e armazenadas em frasco plástico em temperatura ambiente.

Para a otimização das condições de ativação do carvão foram definidas como variáveis dependentes a temperatura e a razão ativante/carvão, o delineamento fatorial compósito central com $\alpha = 1$. A significância estatística dos fatores do modelo matemático será verificada realizando análise ANOVA, para isso as condições experimentais do ponto central serão realizadas com 3 repetições (Quadro 1).

Quadro 1 – Níveis codificados de temperatura de ativação e razão ativante/carvão.

Nível codificado	Temperatura (°C)	Razão ativante/carvão
-1	1050	6
0	800	4
1	550	2

Fonte: Autoria Própria (2019).

Para realizar a carbonização da biomassa foi necessária a construção de um reator com volume de 1500 mL (figura 1).

Figura 1 – Desenho de vista de montagem expandida do reator de pirólise.

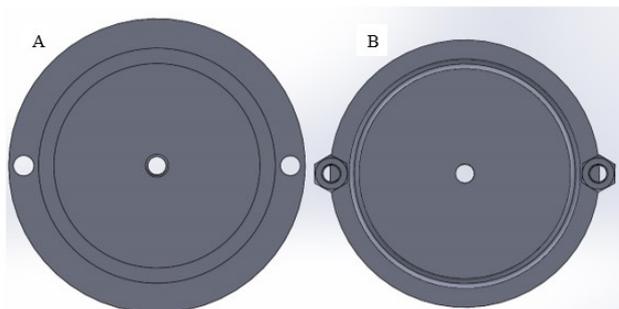


Fonte: Autoria própria (2019).

O reator foi construído utilizando tubo aço carbono 1045 sem costura com diâmetro interno de 11,03 mm e parede de 7,82 mm. A chapa que compõe o fundo utilizou a mesma liga de aço carbono, esta foi soldada a base do tubo com eletrodo revestido utilizando fonte de soldagem multiprocessado AC/DC da marca Digiplus. Além disso, a fixação da tampa do reator foi feita através de parafusos M10 de 70 mm rosca grossa as porcas M10 foram soldadas na lateral do tubo.

Devido o reator operar em temperaturas superiores a 800°C durante o processo pirólise, a vedação da tampa foi feita através de um rebaixo usinado na tampa do reator de forma que as paredes do reator usinado em perfil arredondado proporcione a vedação quando parafusado (figura 2).

Figura 2 – A) Vista inferior da tampa do reator. B) Vista superior do reator.



Fonte: Autoria própria (2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O delineamento fatorial escolhido, com três níveis, com as temperaturas de 1050°C, 800 °C e 550 °C e com as razões ativante/carvão de 6, 4 e 2 foram baseadas a partir da busca bibliográfica de forma a determinar um intervalo de valores que apresente efeito significativo na produção de carvão ativado a partir de biomassa vegetal.

Nesse delineamento não adicionou o fator tempo de ativação, pois a partir da busca bibliográfica e de trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa verificou-se que, dentro das faixas de tempo viáveis de utilização em ativações, este fator não era significativo.

Em relação à biomassa arbórea não utilizada no processo de produção, ela apresentou uma granulometria muito diversificada, ou seja, havia pedaços com diferentes tamanhos, alguns muito espessos, o que não iria caber dentro do reator. Por isso a necessidade de triturar por meio de um liquidificador, o que, além de uniformizar a granulometria, também possibilitou o aumento da área superficial do material.

Em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa foi utilizado um único reator de aço inoxidável com volume de 200 ml, porém o rendimento típico de carbono fixo da biomassa não ultrapassava 30% em massa, o que tornava muito onerosa a etapa de pirólise. Por isso, foi necessário a construção de um reator novo com um volume maior, como especificado na metodologia acima e ilustrado nas figuras 1 e 2.

O material escolhido para a construção deste novo reator levou em consideração a disponibilidade no mercado de tubos no diâmetro adequado para o projeto. Não foi encontrado tubos com o diâmetro adequado e feito de aço inoxidável e a sua construção demandaria usinagem de tarugo maciço, o que inviabilizaria financeiramente o projeto. Por isso, optou-se por confeccionar um reator feito de aço 1045, pois este material permite uma maior facilidade na usinagem e nas soldas.

A desvantagem utilizando o aço 1045 é que, por não ser inoxidável, pode apresentar menor inércia química, porém isso não é uma limitação para a etapa de pirólise, pois o material é aquecido em atmosfera inerte e as biomassas não

apresentam reatividade significativa com o metal. O resultado da construção do novo reator se encontra na figura 3.

Figura 3 – Fotografia do novo reator de pirólise.



Fonte: Autoria própria (2019).

O comportamento do reator frente a elevadas temperaturas demonstrou estável sem a formação de trincas ou pontos de tensão na estrutura, o delineamento projetado permite a determinação dos efeitos principais e das interações com baixo número de ensaios, também permite a validação da significância dos modelos gerados através da variância determinada pelas repetições previstas no ponto central.

CONCLUSÕES PARCIAIS

O reator de pirólise construído apresentou funcionamento satisfatório. A trituração da matéria prima do carvão ativado foi uma boa alternativa para torná-lo o mais uniforme possível para o experimento. E o delineamento fatorial projetado permite a construção e validação de modelos matemáticos dos efeitos das variáveis de ativação nas características relacionadas à textura do carvão.

REFERÊNCIAS

BACCAR, R. et al. **Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions**. Elsevier. Junho de 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Unicamp, 2003.

BEZERRA, M. A. et al. **Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical**. Talanta, v. 76, p. 965–977, 2008.

BRUM, S. et al. **Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café**. Química nova., Lavras, v. 31, n.5, p.1-5, jul. 2008.

DEGISI, S. et al. **Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review.** Sustainable Materials and Technologies, v. 9, p. 10–40, 2016.

GASPARD, Sarra et al. CHAPTER 2. **Activated Carbon from Biomass for Water Treatment.** Green Chemistry Series, [s.l.], p.46-105, 2014. Royal Society of Chemistry.

GONÇALVES, M. **Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso.** p.1-6, maio 2006.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. **Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology.** Journal of Hazardous Materials, v. 158, n. 2-3, p. 324–332, 2008.

HARISSON, Roy M.. Contributors. **Understanding Our Environment**, [s.l.], p.1-488, 1999. Royal Society of Chemistry.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. **Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH - An insight into the chemical activation mechanism.** Carbon, v. 41, p. 267-275, fev. 2003.

MOHAMMAD-Khah, A. e Ansari, R. **Activated charcoal: preparation, characterization and applications : a review article.** ChemTech. International Journal of Chem Tech Research. V. 1, n.4, p.859-864, out. 2009.

NABAIS, J. V.; CARROTT, P.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; LUZ, V.; ORTIZ, A. L. **Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp.** BioresourceTechnology, v.99, p. 7224-7231, 2008.

RAMOS, P. H. et al. **Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café.** Química Nova, v. 32, n. 5, p. 1139–1143, 2009.