

Otimização das condições de preparação de carvão ativado de aparas de papel utilizando delineamento fatorial

Optimization of preparation conditions for activated carbon from paper shavings utilizing factorial design

RESUMO

Desde a antiguidade é registrada a utilização de carvão ativado, atualmente é crescente a gama de aplicações desse produto tecnológico como adsorção de poluentes, suporte para catalisadores, purificações de compostos, tratamento de efluentes em fases gasosa e líquida, farmacêutica e cosmética. O carvão ativado pode ser produzido a partir de diferentes materiais com elevado teor de carbono, estes inicialmente são pirolisados seguido do procedimento de ativação, as condições de realização da ativação influenciam diretamente nas propriedades texturais do carvão produzido. Este estudo tem objetivo de realizar a modelagem e validação dos parâmetros de ativação temperatura, tempo de ativação e razão ativante/carvão. O reator de pirolise foi construído de aço com volume de 1500 mL. A matéria-prima foi triturada a úmido, seca em estufa e armazenada em local seco à temperatura ambiente. 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 apenas 18 experimentos.

PALAVRAS-CHAVE: Ativação. Adsorção. Celulose.

ABSTRACT

Since antiquity, the use of activated carbon has been registered, currently the range of applications of this technological product is increasing, such as pollutant adsorption, support for catalysts, purification of compounds, treatment of effluents in gaseous and liquid phases, pharmaceuticals and cosmetics. Activated charcoal can be produced from different materials with a high carbon content, these are initially pyrolysed followed by the activation procedure, the conditions for carrying out the activation directly influence the textural properties of the produced charcoal. This study aims to model and validate the activation parameters temperature, activation time and activating / carbon ratio. The pyrolysis reactor was constructed of steel with a volume of 1500 mL. The raw material was ground, wet, kiln dried and stored in a dry place at room temperature. The behavior of the reactor against high settings adjusted without the formation of cracks or stress points in the structure, the project design allows the determination of the main effects and interactions with only 18 experiments.

KEYWORDS: Activation. Adsorption. Cellulose.

Giovana Moia Embersite

gm.embersite@outlook.com

Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Londrina, PR, 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

rogermichels@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

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 09 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

Os primeiros registros da utilização do carvão ativado foram descritos por povos da antiguidade utilizado no tratamento de intoxicações, hoje suas aplicações são inúmeras, citando como exemplo adsorção de poluentes, suporte para catalisadores, purificação de vários compostos e no tratamento de efluentes em fases gasosas e líquidas (BRUM et.al,2008).

O carvão ativado (CA) pode ser produzido a partir fontes não renováveis como carvão mineral ou fontes renováveis como biomassas, casca de pinhão, vagens das árvores, resíduos de café, casca de arroz entre outros materiais orgânicos (BRUM et.al, 2008).

O carvão é denominado ativado, pois passa por processos químicos e físicos que promovem o aumento da porosidade e consequente aumento da área superficial, esta pode ser medida através da capacidade adsorção, ou seja, a área total é estimada através de sítios com capacidade de adsorver moléculas. Os poros são classificados de acordo com seu diâmetro; microporos (inferior a 2nm), mesoporos (entre 2 e 20 nm) e macroporos (maior que 20 nm). Os macroporos apresentam baixa capacidade de adsorção por apresentarem diâmetro maior que as moléculas, os mesoporos são responsáveis pela maior contribuição de adsorção de moléculas (SCHETTINO, 2004)

As substâncias são adsorvidas por meio das interações eletrostáticas ou não eletrostáticas. Existem dois tipos de adsorção: a química (quimissorção) e a física (fisissorção). A quimissorção ocorre por intermédio de ligações químicas entre as moléculas e a superfície, formando monocamadas, a fisissorção através das interações de Van der Waals resultando em um processo reversível e a formação de multicamadas (SCHETTINO, 2004)

A capacidade de adsorção do carvão ativado é influenciada pelo tamanho da molécula adsorvida, limitando o acesso aos poros, à solubilidade na fase além de grupos funcionais das moléculas que podem ser doadores ou receptores de elétrons interferindo nas interações eletrostáticas (MORENO-CASTILHA, 2003).

A produção de CAs inicia-se com a carbonização do material precursor em temperaturas entre 600°C a 900°C e atmosfera inerte, comumente utilizando fluxo de gás nitrogênio, nessa etapa ocorre a remoção de gases H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2O e componentes voláteis, resultando uma estrutura porosa primária de alto teor de carbono (Xia; Shi, 2015).

Após essa etapa ou concomitante ao processo de pirólise é realizado o processo de ativação que pode ser física ou química, é feita em altas temperaturas, elimina carbonos mais reativos ampliando a porosidade, bem como formando grupos funcionais na superfície (GASPARD, 2015).

Na ativação física o material pirolisado é oxidado com um gás, que pode ser dióxido de carbono ou vapor de água. (XIA e SHI, 2015).

A ativação química pode ser realizada através reagentes como: hidróxido de potássio (KOH), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido clorídrico (HCl) entre outros, os ativantes são adicionados ao material pirolisado seguido pelo aquecimento de 450-900 C (dependendo do reagente) sob fluxo de gás nitrogênio, alterando sua

estrutura física e química. A crescente demanda de carvão ativado em processos cada vez mais tecnificados da indústria exige a elucidação dos efeitos das variáveis do processo de ativação nas características estruturais e químicas do produto. (GASPARD et al, 2015).

A otimização de um sistema tem como finalidade obter maior quantidade de benefícios a partir dele. Na Química, o termo otimização, significa monitorar as variáveis que interferem determinado processo e obter uma melhor resposta experimental. Para otimizar os experimentos emprega-se a análise estatística multivariada (BEZERRA et al., 2008).

Os delineamentos fatoriais são importantes ferramentas na otimização de processos, permitem verificar quais variáveis influenciam nas propriedades desejadas do produto de interesse, bem como a interação dessas variáveis no sistema (BEZERRA et al., 2008; Barros et.al, 2003).

As variáveis ou fatores são classificados como qualitativos (tipo de catalisador, reagente, equipamentos) e quantitativos (temperatura, tempo, pH,). São chamadas de controláveis (fatores manipulados no processo) e incontroláveis (fatores sem manipulação) (MONTGOMERY, 2012; Barros et.al, 2001).

A metodologia de superfície de resposta (MSR) é um conjunto de dados matemáticos e estatísticos baseado no ajuste de modelos empíricos aos dados experimentais resultante de um planejamento experimental empregando funções polinomiais, lineares ou quadráticas para caracterizar o processo, o (BEZERRA, et al., 2008).

Para construção da MSR é necessário um planejamento simétrico dos níveis das variáveis, em processos com duas ou mais variáveis, o planejamento composto central apresenta excelentes resultados, uma vez que são analisadas todas as combinações possíveis de níveis dos fatores de um processo (MONTGOMERY, 2012).

MATERIAL E MÉTODOS

Durante a realização da revisão bibliográfica e levantamento de matérias-primas disponíveis na região, verificou que no campus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná há grande quantidade de resíduos de papel proveniente da descaracterização (picotagem) das provas e documentos. O material foi coletado e triturado a úmido utilizando aparelho de liquidificador, posteriormente procedeu à secagem a 105 °C em uma estufa da marca Quimis. Armazenou-se em ambiente seco em temperatura ambiente.

A construção do delineamento fatorial para otimização do processo de ativação foi realizada através da construção de um delineamento fatorial composto central rotacional com 5 níveis, sendo otimizada as variáveis temperatura de ativação, tempo de ativação e razão ativante/carvão (Tabela 1).

Para obtenção de material pirolisado suficiente para realização dos experimentos do delineamento fatorial foi necessário à construção de reator com volume de 1500 mL (figura 1).

Tabela 1: Níveis codificados de temperatura de ativação, tempo de ativação e concentração de ativante.

Níveis codificados	Temperatura (C°)	Tempo de ativação (minutos)	Razão Ativante/carvão
1,68	943	120	7,00
1	833	103	5,79
0	672	80	4,00
-1	510	56	2,21
-1,68	400	40	1,00

Fonte: Autoria própria (2019).

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



Fonte: Autoria própria (2019).

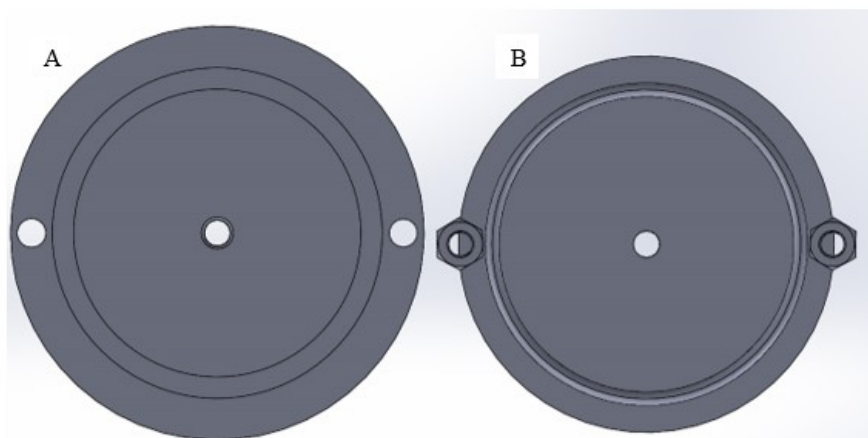
O reator foi construído utilizando tubo aço carbono 1045 sem costura com diâmetro interno de 11,03 mm e parede de 7,82 mm, a chapa que compõe o fundo utilizou a mesma liga de aço carbono, esta foi soldada a base do tubo com eletrodo revestido utilizando fonte de soldagem multiprocesso AC/DC da marca Digiplus.

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 proporciona a vedação quando parafusado (figura 2).

Foi realizado furos passantes de 8,0 mm na tampa e o fundo do reator na sequência realizou a usinagem interna da rosca para conectar do tubo que conduz o gás inerte para o interior do reator utilizando flange e luva para tubo 8mm x 1/4 pol em liga de latão UNS - C37700 - TM .

Figura 2. A) vista inferior tampa do reator. B) vista superior reator.



Fonte: Autoria própria (2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos trabalhos prévios desenvolvidos pelo grupo de pesquisa empregou único reator de aço inoxidável com volume de 200 mL, porém o rendimento típico de carbono fixo das biomassas não ultrapassa 30% em massa, isso tornava muito onerosa a etapa de pirólise de forma obter material suficiente para os ensaios de ativação, optou-se em desenvolver reator de volume maior específico para etapa de pirólise, mantendo o reator menor para os ensaios de ativação.

A escolha do material para construção do reator de pirólise levou em consideração a disponibilidade no mercado de tubos no diâmetro adequado para o projeto, não foi encontrado tubos com o diâmetro de aço inoxidável, a construção demandaria a usinagem de tarugo maciço o que inviabiliza o projeto devido a elevados custos de aquisição e usinagem, optou-se em confeccionar utilizando aço 1045 que apresenta tubos com diâmetro adequado disponível, maior facilidade em realizar a usinagem e soldas, tem a desvantagem de apresentar menor inércia química quando comparado ao aço inoxidável, 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 (Figura 3).

A matriz de valores codificados construída para o planejamento composto central rotacional com 18 experimento sendo 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais (dois pontos axiais, em cada eixo das variáveis, distantes 1,68 do centro do planejamento) e 4 replicatas no ponto central é apresentada na Tabela 2.

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 apenas 18 experimentos, também permite a validação da significância dos modelos gerados através da variância determinada pelas repetições previstas no ponto central.

Figura 3 – Fotografia do novo reator de pirólise.



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 2: Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com as variáveis codificadas

Ensaio	Temperatura (C°)	Tempo de ativação (minutos)	Concentração ativante
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

Fonte: Autoria própria (2019).

CONCLUSÕES PARCIAIS

O reator de pirólise apresentou funcionamento satisfatório sem apresentação de trincas frente o aquecimento, o delineamento fatorial rotacional projetado permite a construção e validação de modelos matemáticos dos efeitos das variáveis de ativação nas características texturais do carvão.

REFERÊNCIAS

- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Quím. Nova**. v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.
- 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.
- BORBA, R. F. **Carvão Mineral**. 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineralbrasileiro-2001-carvao-mineral>>. Acesso em: 21 jun. 2018.
- BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, Lavras, p. 1048-1052, 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.
- HARISSON, R. M. **Contributors. Understanding Our Environment**, Royal Society of Chemistry, p.1-488, 1999.
- MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8th ed. New York: J. Wiley, 2012. 757 p.
- REZENDE, S. C. **Valorização da casca do pinhão, um subproduto da semente de *Araucaria angustifolia*, para produção de materiais poliméricos**. 2016. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Qualidade e Segurança Alimentar, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2016.
- SHERP, P.; MACHADO, B. CHAPTER 1. **Carbon (Nano)materials for Catalysis. Catalysis Series: Carbon (Nano) materials for catalysis**, p.1-45, 2015. Royal Society of Chemistry.
- SCHETTINO JUNIOR, M. Â. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. 2004. 78 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.
- XIA, C.; SHI, S. Q. Self-activation for activated carbon from biomass: theory and parameters. **Green Chemistry**, Royal Society of Chemistry (RSC). v. 18, n. 7, p. 2063-2071, 2016.

GASPARD, S. et al. CHAPTER 2. Activated Carbon from Biomass for Water Treatment. Green Chemistry Series, Royal Society of Chemistry, p. 46-105, 2014.