

III - 1339 - BIOCARVÃO DE RESÍDUOS COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL AO CARVÃO ANTRACITOSO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Francisco Raimundo da Silva⁽¹⁾

Bacharel em Química pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP). Mestre em Química Analítica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho de Araraquara (UNESP). Químico responsável DAAE Araraquara/SP. Doutorando em Química Analítica e Saneamento na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho de Araraquara (UNESP).

Bruna Sampaio de Mello

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre em Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP/ Instituto de Química *Campus* de Araraquara/SP). Doutoranda em Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP/ Instituto de Química *Campus* de Araraquara/SP).

Brenda Clara Gomes Rodrigues

Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia pela Universidade Federal de Tocantins. Pesquisadora do IPBEN (Instituto de Pesquisa em Bioenergia/IQA). Doutoranda em Biotecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP/ Instituto de Química *Campus* de Araraquara/SP).

Clóvis Augusto Ribeiro

Bacharelado Em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, mestrado em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho e doutorado em Química (Química Analítica) [Sp-Capital] pela Universidade de São Paulo. Professor Doutor Adjunto do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

Arnaldo Sarti

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de São Carlos. Pesquisador do IPBEN (Instituto de Pesquisa em Bioenergia/IQA). Professor Doutor do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química na Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP/ Instituto de Química de Araraquara/SP).

Endereço⁽¹⁾: Av. Prof. Francisco Degni, 55 - Jardim Quitandinha, Araraquara - SP - CEP: 14800-900 - Brasil - Tel: (16) 3301-9500 - e-mail: francisco.raimundo-silva@unesp.br

RESUMO

Este estudo investigou a possibilidade de produzir biocarvões a partir de resíduos celulósicos e avaliou a eficiência destes na remoção de poluentes da água. A temperatura ótima de torra encontrada por análise termogravimétrica foi de 280°C, temperatura em que foram produzidos biocarvões e estes biocarvões foram selecionados para as etapas posteriores. O carvão mostrou-se capaz de reduzir cor, turbidez e ferro, além de ter reduzido a DQO de amostras de água tratada. O pH em equilíbrio e a capacidade de adsorção de azul de metileno do carvão produzido foram satisfatórios, mas a capacidade de adsorção foi menor do que a do carvão antracitoso. Este estudo indica que os biocarvões produzidos a partir de resíduos celulósicos podem ser uma opção sustentável para o tratamento de água, contribuindo para a preservação do meio ambiente e a economia circular.

PALAVRAS-CHAVE: Sustentabilidade, Reaproveitamento de resíduos, Tratamento térmico, Adsorção.

INTRODUÇÃO

Um dos objetivos da sustentabilidade é promover a minimização da geração de resíduos e o reaproveitamento ou reciclagem destes quando possível, segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos

(BRASIL, 2010). Este trabalho apresenta uma pesquisa sobre o uso de carvão de resíduos lignocelulósicos como alternativa ao carvão antracitoso utilizado nas estações de tratamento de água (GWENZI, 2017). As temperaturas de torra foram determinadas por análise termo gravimétrica e os biocarvões foram avaliados quanto à estabilidade térmica (DIAS, 2017), pH (AHMEDNA et al. 1997), índice de iodo (ASTM, 2006), remoção de DQO, cor, turbidez e ferro (RICE, 2012) e capacidade adsorvente por azul de metileno (CHENG, Gong et al, 2013). A matéria-prima utilizada foi o resíduo de casca de amendoim, que normalmente é queimada para geração de energia térmica em fornos.

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a eficiência e aplicabilidade de biocarvões de biomassas de resíduos lignocelulósicos na obtenção de água potável. Investigar de forma objetiva parâmetros para obtenção dos biocarvões por meio de análise termo gravimétrica e testes posteriores de forma a filtrar em quais temperaturas os biocarvões devem ser produzidos, de forma a otimizar o tempo de desenvolvimento, sem a necessidade de realizar torra em várias condições de temperaturas, para no final, haver a seleção de apenas uns poucos produtos.

A utilização de resíduos celulósicos na produção de carvão tem se mostrado uma alternativa promissora para a redução de resíduos e para a produção de materiais com propriedades adsorventes. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo estudar a temperatura ótima de torra para a produção de carvão a partir de resíduos celulósicos, bem como avaliar suas propriedades adsorventes e sua capacidade de remoção de contaminantes presentes na água. Foram realizados testes de torrefação em diferentes temperaturas e os resultados indicaram que a temperatura ótima para a produção de carvão foi de 280°C. Os biocarvões produzidos foram testados em relação a sua capacidade de redução de contaminantes em amostras de água tratada e apresentaram resultados promissores, com redução significativa de cor, turbidez, ferro e DQO. Além disso, foram avaliadas outras propriedades dos biocarvões, como pH, capacidade de adsorção de azul de metileno e índice de iodo. Os resultados indicam que o carvão produzido a partir de resíduos celulósicos apresenta potencial para ser utilizado como adsorvente em processos de tratamento de água, contribuindo assim para a sustentabilidade ambiental e para a redução de resíduos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A biomassa empregada no estudo foi o resíduo de casca de amendoim, e o processo de desenvolvimento dos biocarvões consistiu em submeter a amostra de resíduo ao processo de pirólise lenta e baixa temperatura, torrefação, o qual forneceu altos rendimentos em sólidos, em um forno programável EDG-EDGCON 5P, FV-2-EDG Equipment and Controls Inc, em restrição de oxigênio, seguindo razão de aquecimento 10°C/min, com temperaturas de residência (180 a 300°C) e tempos de residência de 30 min.

2.1 Coleta da biomassa de casca de amendoim

Uma amostra de resíduos de casca de amendoim foi coletada no sítio Santa Terezinha (Dumond/SP) (2115°49.1'S 4757°39.4"W), pertencente a empresa familiar Agroindústria Agostinho (Dumond/SP). O amendoim cuja casca foi obtida foi coletado em 15/03/2018, da variedade Runner L3 e foi cultivado na Fazenda Santa Elisa I (Sertãozinho/SP) (arrendada) (21°07'47.9"S 48°04'46.8"W). A amostra foi previamente moída em um beneficiador próprio à base de moedor de facas e estes resíduos foram encaminhados ao Horto da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Unesp de Araraquara, para serem homogeneizados e submetidos à secagem em estufa com circulação de ar a 60 da Soc. Fabel Ltda., Modelo 170, Voltagem (220V), potência (4500 W), por sete dias.

2.2 Beneficiamento da biomassa de amendoim.

Após tritura, a casca de amendoim foi peneirada em uma Peneira de Teste de Laboratório A Bronzinox, abertura 2.00mm. Após esta etapa, estes resíduos (BMA) foram reservados para a formação de biocarvões e determinação termogravimétrica da temperatura de torra. Foram confeccionados pêletes de 50 mg em um molde macho-fêmea (Fig. 1) com diâmetro interno de 65 mm e prensados em prensa hidráulica (Fig. 2) com pressão de 1 t, os quais foram usados para determinar a temperatura de torra dos pêletes de casca de amendoim. O uso de pêletes em determinação termogravimétrica forneceu melhor resolução dos sinais analíticos.

2.3 Estabilidade térmica.

Foram avaliados por TG/DTG previamente antes dos procedimentos de torra, as melhores condições de rendimento de conteúdo carbonáceo através do estudo de estabilidade térmica das biomassas (DIAS, 2017).

Para a determinação da temperatura final de torrefação por termogravimetria foi necessário planejar um procedimento variando a temperatura final e estabelecer tempos de retenção de forma a se obter um regime de torrefação da casca de amendoim de forma que o rendimento de sólidos seja maximizado. Os péletes obtidos em 2.2 foram levados à determinação de estabilidade térmica segundo procedimento 2.2.3 com rampas de aquecimento de 10° C/min até 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260°C, 280°C e 300°C.



Fig. 1. Molde de aço macho-fêmea.



Fig. 2. Prensa hidráulica

2.2.4 Formação dos biocarvões

Béqueres de 150mL foram preenchidos totalmente com cerca de 80 g de casca de amendoim, selados com papel alumínio e levados ao forno programável em restrição de oxigênio, seguindo razão de aquecimento 10°C/min, com temperaturas finais de 260, 280 e 300°C e tempo de retenção de 30 min.

2.2.5 Estabilidade em meio aquoso

Para melhor seleção do biocarvão baseado na temperatura final de torra, foi necessário verificar sua estabilidade em meio aquoso (DIAS, 2017). Desta forma três péletes de massa 500mg de cada um dos biocarvões de torrefação à 260°C, 280°C e 300°C foram obtidos utilizando-se 4,0 t de pressão com moldes de aço macho e fêmea e postos em erlenmeyers com 100 mL de água deionizada por dois meses, com eventual agitação para verificar integridade.

2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos biocarvões foi verificada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com micrografias geradas por contraste topográfico através de um equipamento FEG-MEV (JEOL, modelo 7500F) acoplado com EDS (analisador de energia de raios X dispersos), possibilitando obter a composição de metais na superfície das amostras. Para aquisição das imagens MEV, foram utilizadas resoluções 5.000X, 10.000X, 25.000X, 50.000X e 100.000X e voltagem de aceleração de 2,0 Kv (NARTEY e ZHAO, 2014).

2.2.7 pH

Para a análise de pH foi adotado o método descrito por NG et al. 2002, que consiste inicialmente em preparar uma solução de 1% massa do biocarvão em água e aquecer até 90°C e submeter a agitação contínua, durante 20 min, seguido de arrefecimento até a temperatura ambiente. O pH da suspensão é subsequentemente determinado com um medidor Thermo Orion pH-ISE.

2.2.8 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos”

(GUILARDUCI et al. 2006, REGALBUTO e ROBLES 2004). O procedimento consistiu em se fazer uma mistura de 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 M, e medir o pH após equilíbrio de 24 horas. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, e fazendo-se uma média entre os pontos que tendem a um mesmo valor, tem-se o PCZ que corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

2.2.9 Determinação do índice de iodo

A determinação de índice de iodo foi procedida conforme Norma ASTM2006, sendo basicamente uma titulação iodométrica do iodo remanescente da adsorção pelos biocarvões com uso de tiosulfato de sódio.

2.2.10 Avaliação dos biocarvões

A avaliação dos biocarvões foi efetuada de forma a obter a capacidade de remoção máxima de cor, turbidez, ferro, pH, índice de iodo e DQO. As análises de cor (RICE, 2012) foram realizadas em um colorímetro Digimed DM-Cor, calibrado com padrões 0 mg, 10 mg, 50 mg, 100 mg e 500 mgPt-Co.L-1 da Specsol. As análises de turbidez (RICE, 2012) foram realizadas em um turbidímetro Dellab DLT-WV, calibrado com padrões 0,1 NTU, 10 NTU, 100 NTU e 800 NTU da HACH. As análises de ferro (RICE, 2012) foram realizadas em um espectrofotômetro HACH DR-2000, utilizando método interno pelo princípio da ortofenantrolina.

3. RESULTADOS

3.1 Estabilidade térmica

Através do teste de estabilidade térmica foi encontrado que as temperaturas de 260°C, 280°C e 300°C fornecem os melhores rendimentos de sólidos (Fig.4 e Fig. 5). Ao final das determinações termogravimétricas, foi possível observar, verificado o resíduo restante (Fig. 3), que a torra ou queima de BMA começa a ocorrer a 240°C. No entanto, nesta temperatura, não houve suficiente formação de biocarvão. A partir de 260°C, foi observado formação de biocarvão em BMA.

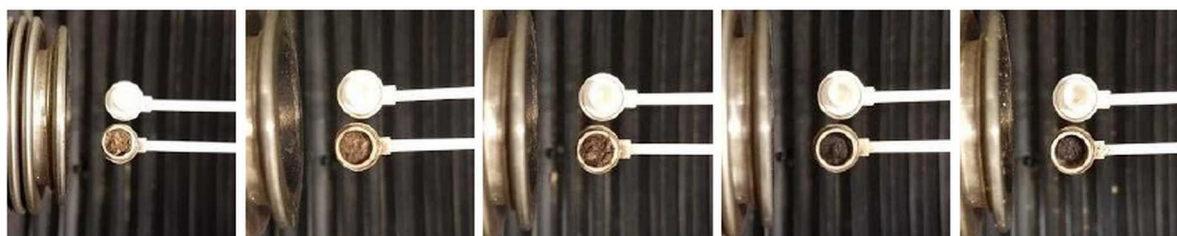


Figura 3 – Resíduo da TG a 10 °C/min e temperaturas finais de 220 (a), 240 (b), 260 (c), 280 (d) e 300 °C (e) e retenção de 30 min em vazão de 100mL/min de N₂.

3.2 Torrefação

Com base nestas determinações, foi possível prever quais regimes de temperatura foram os mais adequados para proceder a torrefação da biomassa de casca de amendoim segundo procedimento. Foram testadas as temperaturas finais de 260°C, 280°C e 300°C, com taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹ e tempo de retenção de 30 min na formação dos biocarvões em forno.

A torrefação a 10°Cmin⁻¹ até 280°C e retenção de 30 min produziu um biocarvão com melhor aspecto em relação a torrefação a 10°Cmin⁻¹ até 260°C e retenção de 30 min. Em aspecto, os biocarvões produzidos com temperatura final de 280°C e 300°C apresentaram aparência de torra completa, enquanto o que foi produzido a 260°C apresentou um aspecto de torra incompleta.

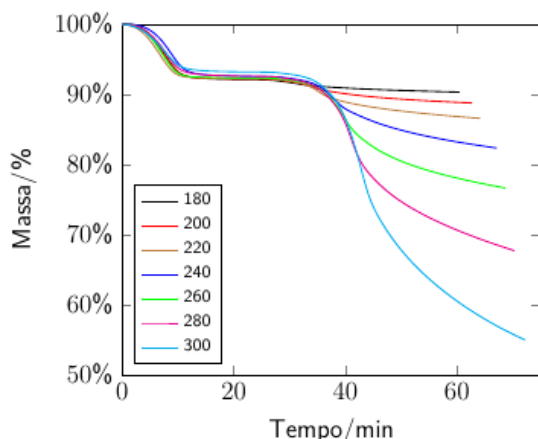


Fig. 4. Estabilidade térmica por TG.

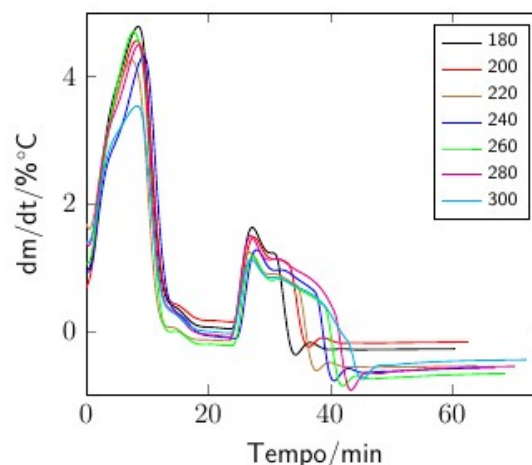


Fig. 5. Estabilidade térmica por DTG.

3.3 Estabilidade em água

Os péletes de biocarvão obtidos a 280°C e 300°C afundaram imediatamente. Os péletes de biocarvão obtido a 260°C afundaram após 15 min. Os péletes de biocarvão obtido a 300°C apresentaram-se quebradiços após duas horas, levando a concluir que a torrefação nesta temperatura deteriora estruturas importantes da casca do amendoim, as quais favorecem a integridade do pélete em meio aquoso.

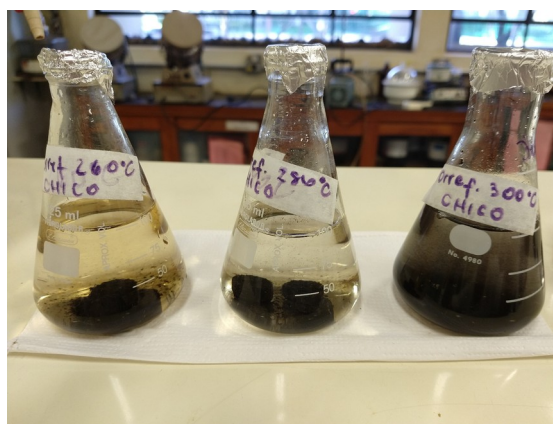


Fig. 6. Estabilidade em meio aquoso dos péletes de torrefação a 260°C, 280°C e 300°C.

Após dois dias verificou-se que os péletes de biocarvão obtidos a 260°C e 300°C apresentaram aspecto de quebradiços, e o pélete 260°C fez com que houvesse coloração âmbar na água (Fig. 6). Os outros dois apresentaram-se límpidos. Após um mês, os péletes de biocarvão obtido a 280°C apresentaram-se íntegros e a água límpida, demonstrando-se promissores para as próximas etapas.

A peletização do biocarvão de casca de amendoim se mostrou viável apenas depois da torrefação. Devido à sua heterogeneidade, decidiu-se que esta poderia ser melhorada peneirando a casca já triturada antes da torrefação, então foram usadas peneiras com granulometria de 1,0 mm e 2,0 mm para peneiragem da casca a ser torrada e o material se dividiu exatamente em massas iguais para as duas aberturas de 1,0 mm e 2,0 mm. Procedeu-se a torrefação com temperatura final de 280°C desses materiais e o que se observou foram dois biocarvões distintos, mas com aspecto bem homogêneo. Estes foram denominados BMA1 (1,0 mm) e BMA2 (2,0 mm).

3.4 Avaliação dos biocarvões

Pesou-se 1,0 g dos biocarvões BMA1, BMA2 e CAT (carvão antracitoso) em triplicata em erlenmeyers de 125 mL, foram postos em agitação constante em cerca de 50 mL água bruta de manancial superficial com cor ($96,3 \pm 1,3$ mgPtCo/L), turbidez ($39,15 \pm 0,81$ uT) e ferro ($2,30 \pm 0,08$ mg/L). Após 24h, foram determinados cor, turbidez e ferro dissolvido para obter a taxa de remoção máxima destes parâmetros. Os resultados estão sumarizados na Fig. 7.

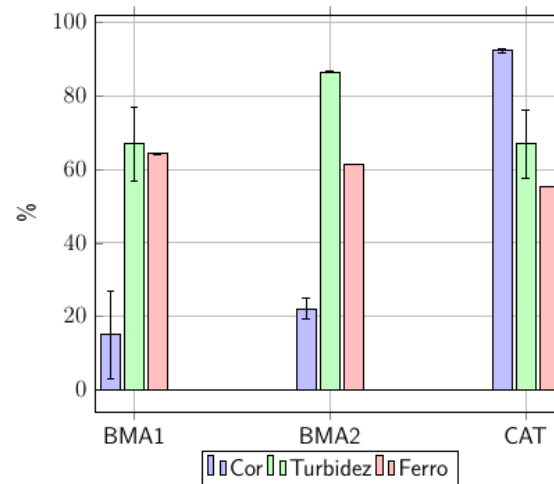


Fig. 7. Eficiência de remoção de cor, turbidez e ferro.

Destes resultados, foi possível verificar que embora a remoção de cor para o carvão CAT tenha sido superior, o desempenho dos biocarvões BMA1 e BMA2 apresentaram-se comparáveis a CAT para os parâmetros turbidez e ferro, o que indica que com as devidas otimizações, é possível substituir o carvão antracitoso por biocarvões de resíduos lignocelulósicos.

3.5 Determinação de pH

Os biocarvões BMA1, BMA2 foram submetidos à determinação de pH e seus resultados estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1 – pH dos biocarvões

Biocarvões	pH
BMA1	7,54+-0,02
BMA2	7,34+-0,02

3.6 Avaliação da faixa de trabalho (PCZ)

O ponto de carga zero apresentou-se do pH 4 ao pH 9 para BMA2 (Fig 8), e de pH 4 a pH 10 para os CAT (Fig 9).

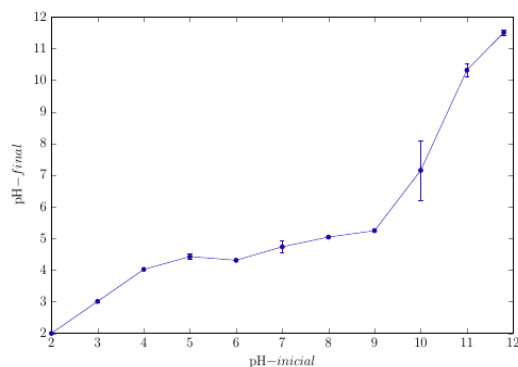


Fig. 8. PCZ biocarvão BMA2.

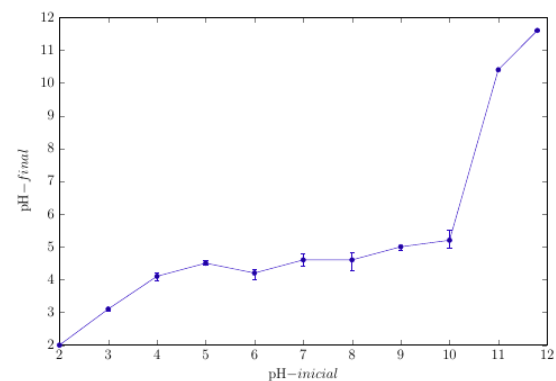


Fig. 9. PCZ carvão CAT.

Ambos os carvões possuem faixa de trabalho abrangente na faixa de pH da água potável.

3.7 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo para os biocarvões BMA2 e CAT e os resultados apresentados estão na tabela 2.

Tabela 2 – Índice de iodo para os biocarvões CA2MM e CAT.

Biocarvões	Índice de iodo
BMA2	187,60 ± 0,20
CAT	202,61 ± 0,25

O biocarvão BMA2 apresentou índice de iodo muito abaixo do carvão CAT. Um índice de iodo maior significa maior porosidade, mas também mais material combustível disponível, o que de fato faz sentido para um biocarvão obtido por torrefação, em que o rendimento de sólidos situa-se em aproximadamente 50%.

3.8 Avaliação de remoção de DQO

Foram coletadas amostras 250 mL de água da torneira de entrada do laboratório e medidas a DQO destas antes e após as colunas de acrílico de 20 cm de comprimento por 2,5 cm de diâmetro interno contendo o biocarvão BMA2. Os resultados estão expressos na tabela 3.

Tabela 3 – DQO do efluente das colunas.

Coluna/Amostra	DQO (mg/L)
Água rede	14,000±0,001
BMA1	7,000±0,001
BMA2	18,000±0,001

A DQO das amostras submetidas aos biocarvões de menor granulometria (1mm) apresentaram valores inferiores à matriz utilizada, enquanto que as amostras submetidas às colunas contendo carvão com granulometria maior (2mm) os resultados foram muito próximos aos da matriz.

3.9 Morfologia por MEV

Na Figura 10 está apresentada a imagem MEV do biocarvão BMA2.



Figura 10 – Imagem MEV do biocarvão BMA2 à escala de 50 micrômetros e ampliação de 1.500X.

Na Figura 9 está apresentada a imagem MEV do biocarvão CAT.

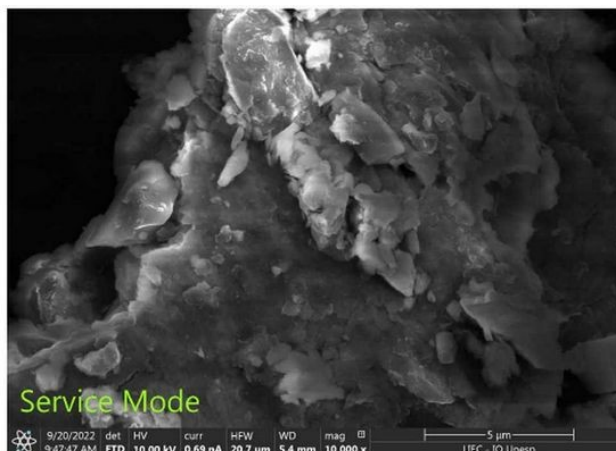


Figura 9 – Imagem MEV do biocarvão CAT à escala de 50 micrômetros e ampliação de 1.500X.

O biocarvão CAT apresenta estrutura cristalina, oriunda de sua origem mineral, enquanto que no biocarvão BMA2, é possível ver parte da estrutura da casca do amendoim, no que é possível inferir que a torra deste tipo de material foi incompleta na temperatura de 280°C.

3.10 Adsorção de azul de metileno

O biocarvão BMA2 apresentou capacidade adsorção máxima de azul de metileno de 8,17 mg/g de carvão, enquanto que CAT (carvão antracitoso) apresentou 11,29 mg/g, resultado favorável para uma possível substituição de CAT.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A temperatura de torra ótima encontrada foi de 280°C por determinação termo gravimétrica, de uma faixa temperaturas pré-determinada (180°C, 200°C, 220°C, 240°C, 260°C, 280°C e 300°C).

Por análise do resíduo da determinação termo gravimétrica, foram selecionadas as temperaturas de 260°C, 280°C e 300°C para proceder o preparo dos biocarvões.

Foram confeccionados péletes desses biocarvões e colocados em 100mL de água destilada por 24h, com eventuais agitações. Somente o carvão obtido à 280°C permaneceu íntegro e sem fornecimento de cor à água destilada. Este carvão foi selecionado então para as etapas posteriores. Mesmo após 2 meses, os péletes deste carvão permaneceram íntegros e a água destilada límpida.

O carvão obtido foi separado em duas frações com granulometria de 1mm e 2mm e mostrou-se capaz de reduzir as cor (25%), turbidez (85%), ferro (60%), em comparação com o carvão antracitoso, cujos resultados foram cor (90%), turbidez (65%), ferro (55%).

Também foi capaz de reduzir a DQO de amostras de água tratada de 14 mg/L para 7 mg/L. Embora seja um parâmetro comumente utilizado para caracterização de efluentes, a DQO mostrou-se de grande valor para avaliação de biocarvões, sendo de grande ajuda no seu desenvolvimento.

Apresentou pH em equilíbrio de 7,34 a 7,54, faixa de trabalho de pH 4 até pH 10 pelo ensaio de PCZ,

Índice de iodo de 187,60, contra 202,61 do carvão antracitoso.

Capacidade adsorção máxima de azul de metileno de 8,17 mg/g de carvão, contra 11,29 mg/g do carvão antracitoso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL, Constituição. Política nacional de resíduos sólidos (Lei nº 12.305/2010). Brasília: Diário Oficial da União. 2010.

2. GWENZI, W. et al. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. *Journal of Environmental Management*, v. 197, p. 732–749, 2017.
3. DIAS, Diogenes S. et al. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 131, p. 705-712, 2018.
4. AHMEDNA, M. et al. Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 75, n. 1, p. 117-124, 1997.
5. ASTM, D. 4607-94, Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2006.
6. RICE, Eugene W. et al. (Ed.). Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American public health association, 2012..
7. CHENG, Gong et al. Adsorption of methylene blue by residue biochar from copyrolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. *Desalination and Water Treatment*, v. 51, n. 37-39, p. 7081-7087, 2013.
8. GUILARDUCI, Viviane Vasques da Silva et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química nova*, v. 29, p. 1226-1232, 2006.
9. REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The engineering of pt/carbon catalyst preparation. University of Illinois, Chicago, p. 14, 2004. 51
10. NARTEY, O. D.; ZHAO, B. Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: An overview. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2014, 2014. ISSN 16878442. 45
11. NG, C. et al. Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin. *Bioresource Technology*, v. 84, p. 177–185, 2002. ISSN 09608524. 31, 32, 34, 52