

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE NA PRODUÇÃO DE CARVÃO DE RESÍDUO DE FECULARIA DE MANDIOCA PARA A ADSORÇÃO DE CHUMBO

Lara Talita Schneider (*), Luana Braun, Júnior Staudt, Fabiano Bisinella Scheufele, Aparecido Nivaldo Módenes

* Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Toledo, R. Faculdade, 645, Jardim La Salle, 85903-000, E-mail: laarats@gmail.com.

RESUMO

O Brasil assume um papel importante no mercado global de biomassas, com previsão de aumento de disponibilidade das mesmas por ainda possuir áreas aráveis que podem ser utilizadas para o acréscimo na produtividade. Uma das alternativas de aproveitamento é o emprego dessas biomassas como precursoras na obtenção de carvão ativado, material comumente aplicado em processos de tratamento e que possui características químicas e morfológicas distintas conforme a matéria-prima e as condições de preparo e ativação. Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da temperatura de pirólise na capacidade de adsorção (q) de carvões produzidos a partir de resíduo de fecularia de mandioca. Para isso, o resíduo foi ativado quimicamente com soluções ácidas e básicas e submetido à pirólise em temperaturas de 395 e 850 °C. Após a obtenção dos carvões, os mesmos foram aplicados nos testes de remoção de chumbo (Pb) em solução. Com base nos resultados obtidos, o carvão produzido na temperatura de 850 °C apresentou o maior valor de capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção do composto avaliado ($q = 270 \text{ mg g}^{-1}$ e 40%, respectivamente), o que indica que temperaturas elevadas favorecem modificações estruturais responsáveis pela maior afinidade entre o carvão e a molécula de Pb.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos agroindustriais, biomassa, carvão ativado, adsorção, íons metálicos.

INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento das indústrias químicas responsáveis pela geração de diversos tipos de efluentes que contêm poluentes orgânicos e inorgânicos como fármacos, metais e corantes, por exemplo, faz com que haja a necessidade do estudo de técnicas que viabilizem a remoção desses compostos de águas residuais, os quais podem causar a contaminação de corpos hídricos e impactos na saúde humana (ZANIN *et al.*, 2017).

Concomitante a isso, por possuir uma vasta extensão territorial e ampla produção agrícola, o Brasil assume um papel importante no mercado global de biomassas, e uma das alternativas de aproveitamento, que une benefícios econômicos a ambientais, é o emprego dessas biomassas como precursoras na obtenção de carvão ativado, material comumente aplicado na remoção de uma gama de compostos poluentes presentes em efluentes industriais (WELFLE, 2017).

As características físicas e químicas dos adsorventes são dependentes da matéria-prima e das condições de preparo e ativação, as quais influenciam diretamente na presença de grupos funcionais, propriedades de superfície e porosidade, tornando o material seletivamente acessível a uma determinada combinação de moléculas (GREGG; SING, 1982).

Dentre as matérias-primas tradicionalmente utilizadas para a produção de carvão ativado têm-se madeiras, resíduos de petróleo, polímeros e linhito, materiais, com exceção da madeira, de alto valor agregado e não renováveis, tornando os processos de tratamento mais onerosos e muitas vezes inviáveis em escala industrial (YAGUB *et al.*, 2014). Diante disso, faz-se necessária a contínua investigação de adsorventes sustentáveis, de alta eficiência de remoção, fácil separação e, sobretudo, de baixo custo.

OBJETIVOS

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo a utilização de resíduo de fecularia de mandioca como matéria-prima para a produção de carvões e avaliação do potencial de remoção do íon metálico chumbo (Pb) em solução, buscando identificar a influência de diferentes temperaturas de pirólise na capacidade de adsorção (q) dos sólidos e investigar as possíveis modificações químicas e estruturais causadas nos materiais responsáveis pela interação adsorvato/adsorvente.

METODOLOGIA

A metodologia empregada na produção e aplicação dos carvões baseou-se nas etapas descritas na Figura 1.

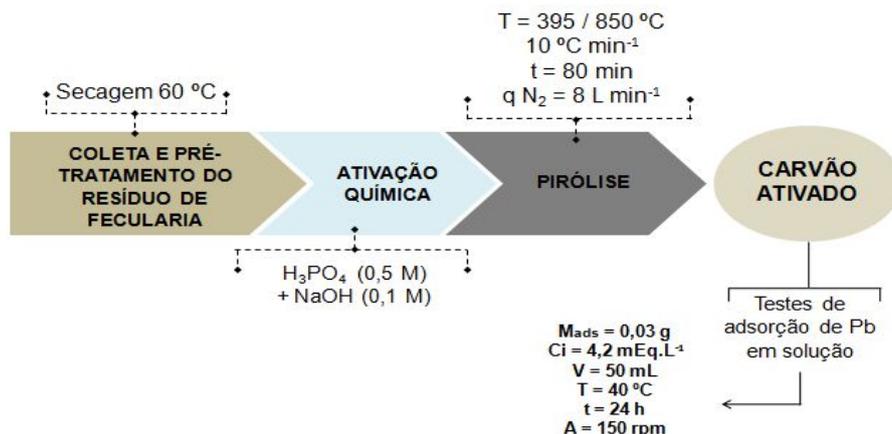


Figura 1: Fluxograma das etapas de produção e aplicação dos carvões.

Coleta e ativação

O resíduo de fecularia de mandioca foi fornecido pela Indústria de Fécula e Amido do Grupo Horizonte Ltda, localizada no município de Marechal Cândido Rondon - PR. Em virtude do elevado teor de umidade, foi encaminhado a um pré-tratamento que consistiu em secagem ao sol e posterior secagem em estufa a 60 °C até peso constante.

Em seguida, o material passou pela etapa de ativação química com soluções de H₃PO₄ - 0,48M e NaOH - 0,1M, conforme metodologia sugerida por Módenes *et al.* (2017). Os reagentes químicos empregados em todas as etapas são de grau de pureza analítico (PA).

Pirólise

A produção dos carvões foi realizada a partir da pirólise em forno (FIVE PQ 10P – EDG – UNIOESTE – Campus Toledo) em condição de atmosfera inerte, com vazão de N₂ de 8 L min⁻¹ e tempo de pirólise de 80 min para ambos materiais. Com a intenção de avaliar a influência da temperatura na morfologia dos carvões e conseqüentemente na capacidade de adsorção (*q*) dos mesmos, o resíduo previamente ativado foi submetido a duas temperaturas distintas, 395 e 850 °C, ambos com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Testes de adsorção de Pb

Os testes de adsorção em sistema fechado e batelada foram realizados em erlenmeyers de 125 mL, contendo 0,03 g do respectivo carvão e 50 mL da solução de Pb, em concentração de 4,2 mEq L⁻¹ e pH 4, preparada a partir de PbCl₂.

Os ensaios de adsorção foram realizados em equipamento *shaker*, sob agitação de 150 rpm, temperatura de 30 °C e por um período de 24 h. Após o tempo determinado as amostras foram retiradas do *shaker*, centrifugadas a 3000 rpm por 5 min e analisadas pela técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF) S2 Picofloxx (Marca Bruker). Os ensaios foram realizados em duplicata.

A quantidade de Pb adsorvida pelos carvões foi calculada por meio do balanço de massa da fase líquida, disposto na Equação 1:

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m_{ads}} \quad \text{equação (1)}$$

em que:

q - quantidade de soluto adsorvido pelo carvão (mg g⁻¹); *C*₀ - concentração inicial de Pb em solução (mg L⁻¹); *C* - concentração final de Pb em solução (mg L⁻¹); *V* - volume da solução (L) e *m*_{ads} - massa de adsorvente utilizada no experimento (g).

RESULTADOS

Na Tabela 1, observam-se os resultados dos testes de adsorção de Pb utilizando os carvões produzidos.

Tabela 1. Condições experimentais de produção dos carvões e resultados dos testes de adsorção de Pb.

Amostra	Temperatura de pirólise (°C)	Tempo de pirólise (min)	q (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
C1	395	80	40	6
C2	850	80	270	40

Conforme os dados apresentados na Tabela 1, a maior capacidade de adsorção (q) corresponde ao carvão produzido em temperatura de 850 °C. A temperatura de pirólise é citada por alguns autores como um dos parâmetros significativos do processo, onde temperaturas superiores levam a uma maior decomposição e volatilização da primária da matéria-prima, influenciando nas propriedades estruturais do carvão quanto a volume de poros e área específica superficial, além de diminuir, conseqüentemente, o rendimento do sólido e gerar um produto com maior porcentagem de carbono fixo, cinzas e metais alcalinos (PALMA *et al.*, 2016).

Em estudo realizado por Huang *et al.* (2018), também utilizando resíduo de fecularia de mandioca para a produção de biocarvões, os autores citam que o aumento da temperatura de pirólise (350 a 750 °C) influenciou positivamente na adsorção de determinada molécula orgânica. Os mesmos concluíram que esses biocarvões apresentam maior área específica superficial, fator que juntamente com interações eletrostáticas, troca catiônica e pontes metálicas podem ter sido responsáveis pela maior interação entre a molécula e os carvões avaliados.

A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que as diferentes temperaturas de pirólise influenciaram na morfologia dos carvões produzidos, e que em 850 °C, as alterações causadas na biomassa afetaram de forma positiva a adsorção do metal avaliado. Entretanto, para identificar quais foram as modificações estruturais responsáveis pela maior interação entre o carvão e o íon metálico (área específica superficial, porosidade, grupos funcionais) é necessária a realização de análises de caracterização química e morfológica dos materiais a partir de técnicas analíticas avançadas.

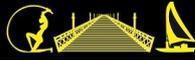
CONCLUSÕES

O carvão de resíduo de fecularia de mandioca produzido na maior temperatura apresentou maior potencial de remoção do íon metálico Pb em solução, atingindo um valor de $q = 270 \text{ mg g}^{-1}$ e porcentagem de remoção de 40 %, concluindo-se que a temperatura influenciou de forma positiva na interação entre o C2 e o íon metálico, porém, não é possível afirmar quais foram as alterações morfológicas responsáveis por essa afinidade.

Dentre as vantagens de carvões derivados de fontes alternativas pode-se citar a disponibilidade das matérias-primas em larga escala e com baixo valor agregado, o desempenho muitas vezes equivalente ao carvão ativado tradicionalmente empregado nos processos de tratamento de águas e efluentes, e ainda, a mitigação de problemas ambientais causados pelo descarte e queima incorreta de biomassas e resíduos lignocelulósicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GREGG, S.J. E SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press Inc. London, 2nd edition, 1982.
2. HUANG, P.; GE, C.; FENG, D.; YU, H.; LUO, J.; LI, J.; STRONG, P. J.; SARMAH, A. K.; BOLAN, N. S.; WANG, H. **Effects of metal ions and pH on ofloxacin sorption to cassava residue-derived biochar**. Science of the Total Environment, v.; 616–617, p.1384–1391, 2018.
3. MÓDENES, A. N.; DE OLIVEIRA, A. P.; ESPINOZA-QUIÑONE, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; KROUMOV, A. D.; BERGAMASCO, R. **Study of the involved sorption mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) species onto dried *Salvinia auriculata* biomass**. Chemosphere, v. 172, p. 373-383, 2017.
4. PALMA, C.; LLORET, L.; PUEN, A.; TOBAR, M.; CONTRERAS, E. **Production of carbonaceous material from avocado peel for its application as alternative adsorbent for dyes removal**. Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 24, p. 521–528, 2016.
5. WELFLE, A. **Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade**. Biomass and Bioenergy, v. 105, p. 83-95, 2017.
6. YAGUB, M. T.; SEM, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 209, p. 172-184, 2014.



- ZANIN, E.; SCAPINELLO, J.; DE OLIVIRA, M.; RAMBO, C. L.; FRANSCESCON, F.; FREITAS, L.; DE MELLO, J. M. M.; FIORI, M. A.; OLIVEIRA, J. V. MAGRO, J. D. **Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent**. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 105, p. 194–200, 2017.