

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DE CASCA DE TINGUI

Débora Federici dos Santos¹, Indianara Conceição Ostroski², Maria Angélica Simões Dornellas de Barros³

¹Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 87020- 900, Paraná, Brasil. deborafederici37@gmail.com

²Co-orientadora. Docente em Engenharia Química. Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 74690-900, Goiás, Brasil. indianara_ostroski@ufg.br

³Orientadora. Docente em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 87020- 900, Paraná, Brasil. masdbarros@uem.br

RESUMO

Os contaminantes emergentes referem-se ao extenso grupo de substâncias naturais ou sintéticas que são encontradas frequentemente no ecossistema e que não estão enquadrados em nenhum programa governamental de monitoramento, apresentando riscos eminentes à saúde dos seres humanos e animais. São exemplos de contaminantes emergentes os produtos farmacêuticos, de higiene pessoal e esteroides, dentre outros. A remoção desses micropoluentes pode ser obtida por meio da adsorção resultando em melhorias na qualidade da água em termos de biodegradabilidade e de toxicidade. Desta forma, o objetivo principal desse trabalho foi determinar a melhor condição pirolítica para produção de biochars proveniente das cascas de Tingui para posteriormente, serem ativados e aplicados no processo adsorativo de contaminantes. Com esse estudo foi possível observar que a condição otimizada de pirólise para obtenção do melhor biochar de cascas de Tingui foi em temperatura de 550°C e com tempo de retenção de 120 minutos. Nestas condições, o biochar de Tingui apresentou o maior rendimento (32,0%) e o maior teor de carbono fixo (75,0%), o que conseqüentemente, o torna em um biochar promissor para ser empregado nos processos de adsorção.

PALAVRAS-CHAVES: Adsorção; Contaminantes emergentes; Pirólise; Planejamento experimental.

1 INTRODUÇÃO

A perda de disponibilidade e deterioração da qualidade das águas superficiais e subterrâneas e, conseqüentemente, o aumento da demanda por água potável é decorrente do crescimento populacional urbano que vêm acontecendo principalmente no século XXI (JENSEN & WU, 2018; PEÑA- GUZMÁN *et al.*, 2019).

Além dos problemas de disponibilidade e qualidade das águas por conta do aumento da população, houve o aumento no consumo de produtos químicos como medicamentos, cosméticos, fragrâncias, produtos de limpeza, de cuidados pessoais e outros, que são fabricados e comercializados para suprir as necessidades humanas. Tal consumo contribuiu para o progresso socioeconômico em todo o mundo, porém, originou, como conseqüência, a detecção destas substâncias químicas nos corpos receptores o que tem influenciado nos ecossistemas ali presentes e também a todos a eles relacionados (GAVRILESCU *et al.*, 2015; VARGAS-BERRONES *et al.*, 2020). Estes compostos, quando presentes em águas são denominados de Contaminantes Emergentes (CEs).

Os CEs são substâncias químicas que estão presentes no ambiente aquático em níveis vestigiais, porém têm o potencial de causar efeitos adversos à saúde humana e ecológica, uma vez que seus riscos ainda não são totalmente conhecidos pela ciência (GEISSEN *et al.*, 2015).

Infelizmente a maioria dos tratamentos biológicos e químicos usados pelas estações de tratamento de águas residuais é ineficiente para remoção desses CEs, pois estão em baixas concentrações (FABBRI *et al.*, 2019).

Deste modo, a remoção desses micropoluentes pode ser obtida por meio da adsorção empregando diferentes tipos de materiais porosos. Essa técnica é considerada

promissora devido a sua simplicidade de operação, baixo custo e possibilidade de recuperação do material adsorvente (EREN *et al.*, 2010; SOTO *et al.*, 2011; MLUNGUZA *et al.*, 2019).

Os materiais carbonáceos são os mais empregados no processo adsorativo de poluentes orgânicos devido ao seu bom desempenho em fase aquosa consequência de sua alta porosidade, além de possuírem grupos funcionais específicos que favorecem a adsorção de determinados compostos orgânicos (BHADRA *et al.*, 2017). A eficiência desse método depende também da fonte precursora, bem como os métodos de carbonização e ativação (GONZALEZ e CID, 2005).

A pirólise é conhecida como um método de carbonização no qual, é realizado a degradação térmica dos constituintes químicos presentes em uma determinada biomassa em elevadas temperaturas, mantendo a atmosfera de reação inerte para obtenção de energia (TRIPATHI *et al.*, 2016).

A biomassa tem atraído cada vez mais interesse como matéria-prima para a produção de material adsorvente devido à sua natureza sustentável, carbono neutro, renovável e amplamente encontrada em diferentes partes do mundo (ZHANG *et al.*, 2021). Além disso, a biomassa quando convertida em biochar por meio do processo de pirólise passa a ser considerada como um produto de alto valor agregado (INYANG *et al.*, 2010).

Dentre as biomassas vegetais, as cascas da *Magonia pubescens* popularmente conhecida como Tingui, podem ser utilizadas como matérias-primas para fabricação de um novo material adsorvente por meio da pirólise. Vale lembrar que a ingestão de sementes desta planta por bovinos ocasiona aborto e, como consequência, prejuízos financeiros. Por conta disso, tem sido prática a remoção desta planta nativa do cerrado das pastagens nativas, o que tornará, em breve, o Tingui uma planta em extinção (ANTERO *et al.*, 2019). Assim, uma das formas de prevenir suas retiradas é utilizar seus frutos para outros fins econômicos e sociais.

Deste modo, a busca por adsorventes obtidos a baixo custo e eficazes para o processo adsorativo tem sido estudo por diversos pesquisadores com a finalidade de remover esses micropoluentes emergentes presentes no ambiente aquático.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar a melhor condição pirolítica para produção de biochar a partir de cascas do fruto Tingui sendo que, posteriormente, esse biochar poderá ser ativado e empregado nos processos adsorativos com a finalidade de remover os CEs presentes nas águas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

Os frutos de Tingui (*Magonia pubescens*) foram coletadas em uma área de Cerrado, no município de Nioaque, estado de Mato Grosso do Sul (Brasil).

Após a coleta, os frutos foram abertos para remoção de suas sementes, seguido de lavagem para retirada das sujeiras e secos em temperatura ambiente. Posteriormente, essa matéria-prima foi fragmentada em moinho de facas (ANTERO *et al.*, 2019). As cascas de Tingui, biomassa utilizada ao longo deste estudo, encontra-se ilustrado na Figura 1.

Em seguida, o material fragmentado foi pirolisado com a finalidade de obter o melhor biochar. No entanto, para que isso ocorra, foi realizado um planejamento experimental de dois parâmetros, envolvendo temperatura e tempo de retenção (carbonização) com o objetivo de obter a condição ótima de pirólise.



Figura 1: Cascas do fruto de Tingui (*Magonia pubescens*)

2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA A PRODUÇÃO DO BIOCHAR

Os experimentos de pirólise foram realizados em uma unidade pirolítica composta por um reator de leito fixo de aço inox com entrada e saída de gases aquecido por um forno tubular bipartido (Sanchis, potência 3 kW, 220V, temperatura máxima de operação de 1200 °C) acoplado a um controlador de temperatura, cilindro de gás (N₂ ou CO₂) e rotâmetro para controle de vazão de gás inerte (N₂). Além disso, o sistema conta ainda com um condensador de serpentina acoplado a um banho termostaticado para alimentação de água resfriada (10 °C), balão coletor responsável pela coleta do óleo de pirólise e uma tubulação conectada ao sistema de exaustão de gases. Um esquema da unidade experimental utilizada neste trabalho é apresentado detalhadamente na Figura 2.



Figura 2: Unidade pirolítica

Os experimentos foram planejados a fim de explorar a faixa de temperatura e do tempo de residência. Assim, para avaliar a influência de tais parâmetros na produção de biochar, utilizou-se um planejamento fatorial 2² com 2 pontos centrais utilizando o modelo de 2^{**}(K-p) standard designs (Box, Hunter, & Hunter) com o auxílio do software Statistic.

As corridas realizadas para a síntese do biochar foram realizadas de forma randomizada. As condições experimentais programadas encontram-se apresentadas na Tabela 1. É necessário salientar ainda, que aproximadamente 100 g de casca de Tingui foi pirolisada em cada corrida sendo os demais parâmetros de processo mantidos fixos como uso de gás nitrogênio a uma vazão 20 mL min⁻¹, tamanho de partícula entre 1,0 – 2,0 cm e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Tabela 1: Condições pirolíticas de síntese do biochar de Tingui

Pirólise	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	500	60
2	600	60
3	500	120
4	600	120
5 (C)	550	90
6 (C)	550	90

2.3 CÁLCULO DO RENDIMENTO DA ETAPA DE PIRÓLISE PARA OS BIOCHARS SINTETIZADOS

O rendimento do biochar foi calculado conforme a Equação (1):

$$\text{Rendimento(\%)} = \frac{\text{massa}_{\text{biochar}}}{\text{massa}_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (1)$$

2.4 CÁLCULO DO TEOR DE CARBONO FIXO DA ETAPA DE PIRÓLISE PARA OS BIOCHAR SINTETIZADOS

Por meio da análise próxima foram determinados os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo de acordo com a norma ASTM D 1762-84 (Reapproved 2021), em duplicata. Em todos os parâmetros, a massa de amostra utilizada foi de $1 \pm 0,01$ g. Foram usados cadinhos de fibra de vidro com uma área de $0,1 \text{ cm}^2$. O teor de carbono fixo foi calculado conforme a Equação (2):

$$\text{Teor de carbono fixo (\%)} = 100 - \text{teor de umidade} - \text{teor de matéria volátil} - \text{teor de cinzas} \quad (2)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PIRÓLISE NAS VARIÁVEIS RESPOSTAS

3.1.1 Resposta do estudo estatístico em relação a resposta rendimento (%)

Na Tabela 2 e 3 foram apresentados os resultados obtidos para as condições experimentais realizadas em relação a resposta Rendimento (%) e as estimativas de efeitos do processo, respectivamente.

Tabela 2: Resultado de Rendimento (%) em relação as condições pirolíticas.

Pirólise	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	500	60	33,2
2	600	60	30,5
3	500	120	33,9
4	600	120	30,0
5 (C)	550	90	31,9
6 (C)	550	90	32,1

Tabela 3: Estimativas de efeito

Effect Estimates; Var.:Rendimento (%); R-sqr=.99705; Adj.:.99262 (Spreadsheet1) 2**(2-0) design; MS Residual=.0166667 DV: Rendimento (%)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	31,93333	0,052705	605,8924	0,000003	31,70656	32,16010	31,93333	0,052705	31,70656	32,16010
(1)Temperatura (°C)	-3,30000	0,129099	-25,5617	0,001527	-3,85547	-2,74453	-1,65000	0,064550	-1,92774	-1,37226
(2)Tempo (min)	0,10000	0,129099	0,7746	0,519616	-0,45547	0,65547	0,05000	0,064550	-0,22774	0,32774
1 by 2	-0,60000	0,129099	-4,6476	0,043311	-1,15547	-0,04453	-0,30000	0,064550	-0,57774	-0,02226

Com os resultados apresentados na Tabela 2 e 3 foi possível verificar que o parâmetro temperatura e a interação de temperatura e tempo (1 by 2) foram significativos para os experimentos em relação ao resultado de Rendimento (%). Além disso, o r^2 foi de 0,9922 confirmando um bom ajuste ao modelo matemático proposto. A equação do modelo matemático em relação ao rendimento é apresentada na Equação 3.

$$Z = 40,033 - 0,015 * x + 0,11167 * y - 0,0002 * x * y \quad (3)$$

Onde: x é em relação a temperatura e y é em relação ao tempo

Já, na Figura 3 foi apresentado a superfície ajustada para a variável rendimento.

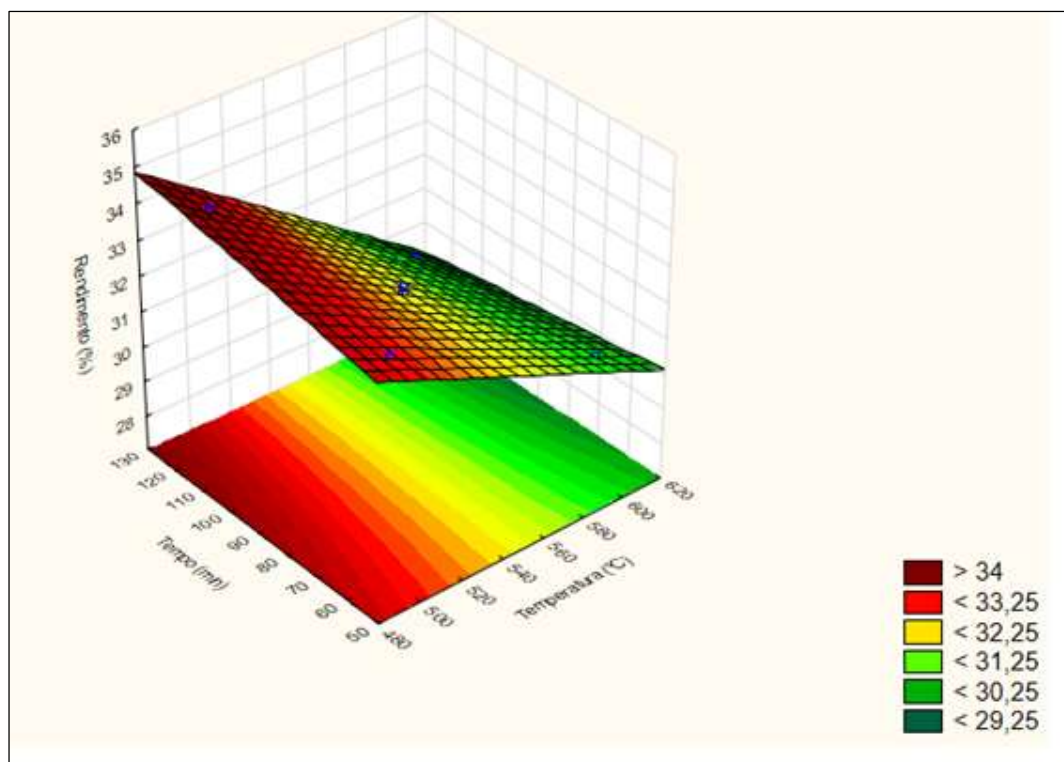


Figura 3: Superfície ajustada para variável Rendimento (%)

Com a Figura 3 foi possível observar que em menores temperaturas o valor de rendimento é maior que quando comparado em altas temperaturas. Esse fato já era esperado, pois em altas temperaturas se tem uma maior queima (perda) do material precursor.

E, por fim, na Figura 4 foi apresentado os valores preditos em relação aos obtidos nos experimentos de pirolise de Tingui, mostrando um bom ajuste dos dados experimentais com os otimizados.

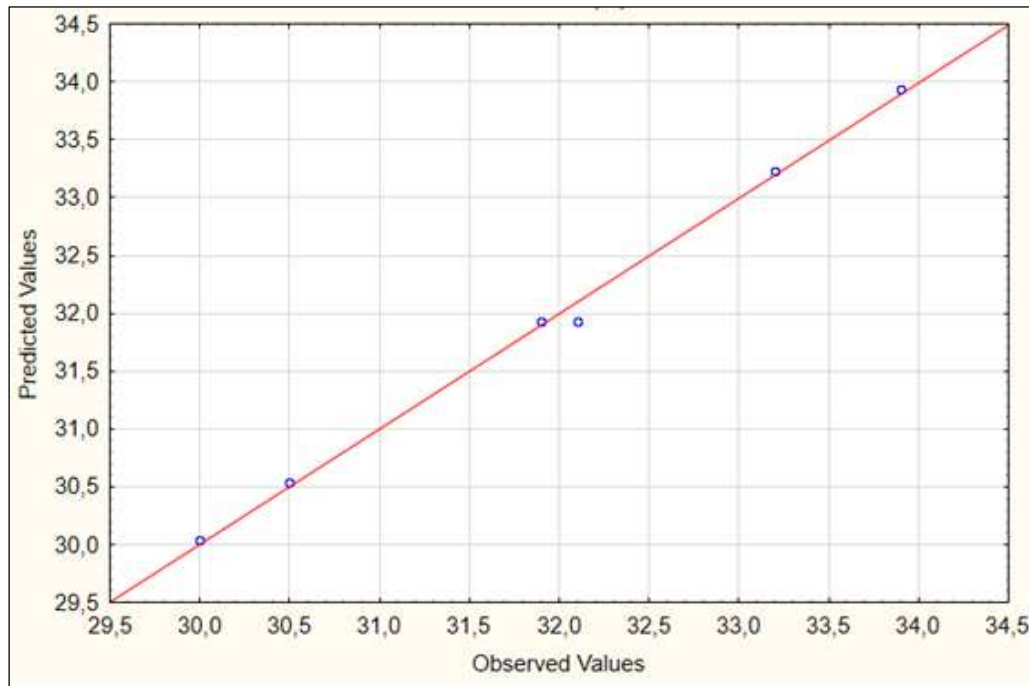


Figura 4: Valores preditos em relação aos obtidos nos experimentos de pirólise.

3.1.2 Resposta do estudo estatístico em relação a resposta teor de carbono fixo (%)

Na Tabela 4 e 5 foram apresentados os resultados obtidos para as condições experimentais realizadas em relação ao teor de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo (%) e as estimativas de efeitos do processo, respectivamente. Vale ressaltar que no estudo do planejamento experimental apenas o Teor de carbono fixo (%) foi empregado como variável resposta.

Tabela 4: Resultado da média da duplicata da análise próxima nas condições experimentais de produção de biochar de Tingui

Pirolise	Teor de Umidade	Teor de M. Volátil	Teor de Cinzas	Teor de carbono fixo
1 (500 °C e 60 min)	4,10	16,82	5,83	73, 25
2 (600 °C e 60 min)	5,23	11,75	6,95	76,07
3 (500 °C e 120 min)	3,82	16,91	5,95	73,32
4 (600 °C e 120 min)	2,16	13,16	8,14	76,54
5 (550 °C e 90 min)	2,75	13,89	8,00	75,36
6 (550 °C e 90 min)	4,75	14,05	6,39	74,82

Tabela 5: Estimativas de efeito

Effect Estimates; Var.:Teor de carbono fixo (%); R-sqr=.97242; Adj. .93106 (Spreadsheet1) 2**(2-0) design; MS Residual=, 1309167 DV: Teor de carbono fixo (%)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(2)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	74,89333	0,147714	507,0156	0,000004	74,25777	75,52890	74,89333	0,147714	74,25777	75,52890
(1)Temperatura (°C)	3,02000	0,361824	8,3466	0,014052	1,46320	4,57680	1,51000	0,180912	0,73160	2,28840
(2)Tempo (min)	0,27000	0,361824	0,7462	0,533325	-1,28680	1,82680	0,13500	0,180912	-0,64340	0,91340
1 by 2	0,20000	0,361824	0,5528	0,635962	-1,35680	1,75680	0,10000	0,180912	-0,67840	0,87840

Com os resultados apresentados na Tabela 4 e 5 foi possível verificar que apenas o parâmetro temperatura foi significativo para os experimentos em relação ao resultado de Teor de carbono fixo (%). Além disso, o r^2 foi de 0,97242 confirmando um bom ajuste ao modelo matemático proposto. A equação do modelo matemático em relação ao teor de carbono fixo é apresentada na Equação 4.

$$Z = 61,17834 + 0,024199 * x - 0,032166 * y + 0,000066673 * x * y \quad (4)$$

Onde: x é em relação a temperatura e y é em relação ao tempo.

Já, na Figura 5 foi apresentado a superfície ajustada para a variável teor de carbono fixo.

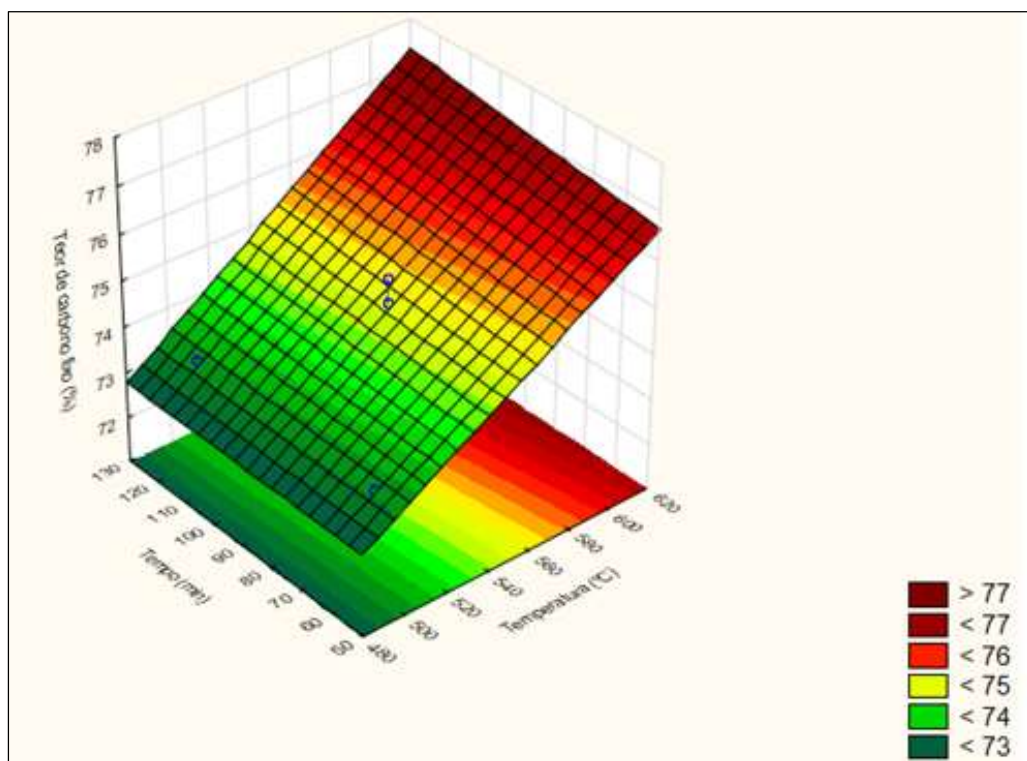


Figura 5: Superfície ajustada para variável Teor de carbono fixo (%)

Com a Figura 5 foi possível observar que em maiores temperaturas o valor de teor de carbono fixo é maior que quando comparado em baixas temperaturas. Esse fato já era esperado, pois em altas temperaturas se tem uma diminuição do teor de matéria volátil o que, conseqüentemente, resulta no aumento de teor de carbono fixo no material precursor.

E, por fim, na Figura 6 foi apresentado os valores preditos em relação aos obtidos nos experimentos de pirolise de Tingui, mostrando um bom ajuste dos dados experimentais com os otimizados.

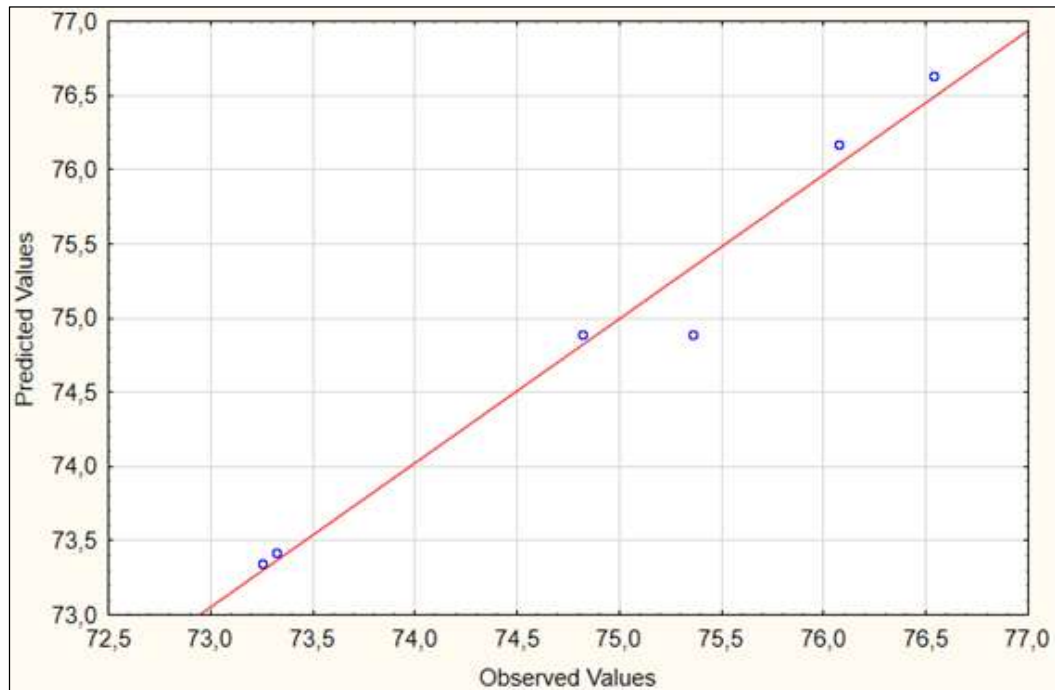


Figura 6: Valores preditos em relação aos obtidos nos experimentos de pirólise

3.2 ESTUDO DOS PERFIS PARA VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE

Com essa ferramenta do software Statistic pode-se prever o valor “ideal” de temperatura e tempo para se obter o maior valor de rendimento e de teor de carbono fixo a fim de, obter uma melhor condição experimental na realização dos experimentos de pirólise de Tingui. Na Figura 7 foi apresentado os perfis para valores preditos e desejabilidade pelo software Statistic em relação ao Rendimento (%) e Teor de carbono fixo (%).

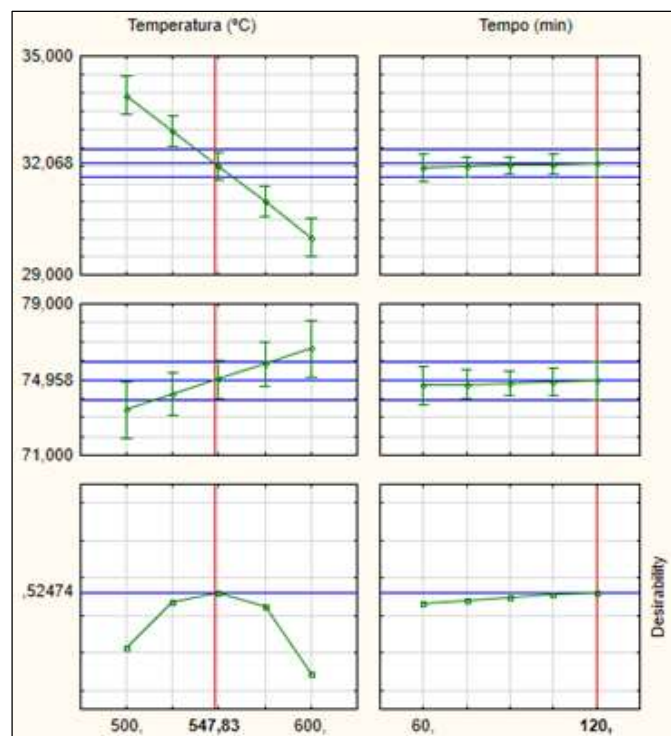


Figura 7: Perfis para valores preditos e desejabilidade pelo software Statistic em relação ao Rendimento (%) e Teor de carbono fixo (%)

Com os dados apresentados na Figura 7 foi possível observar que a temperatura e tempo otimizado para os experimentos de pirólises do carvão de Tingui foi de 547,83 °C e 120 min, respectivamente.

Por fim, na Figura 8 foi mostrado a resposta de superfície e contorno em relação aos valores desejáveis do planejamento experimental proposto.

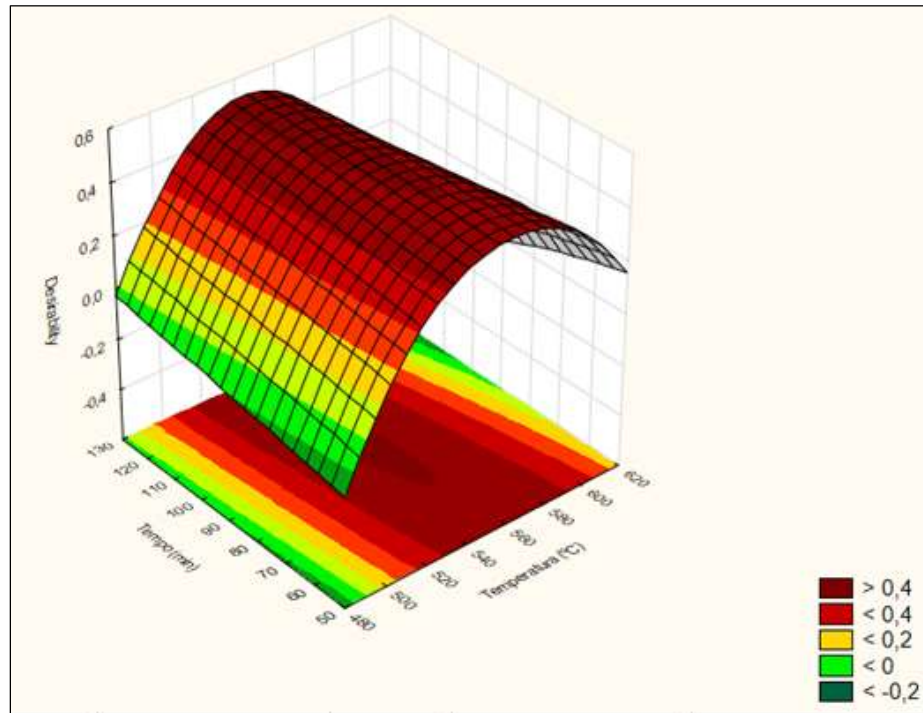


Figura 8: Superfície/contornos desejáveis pelo método Spline Fit

4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os contaminantes emergentes são constantemente encontrados no ecossistema aquático em baixas concentrações, e por este motivo apresentam resistência aos tratamentos convencionais, visto que estes não são capazes de removê-los de forma eficaz. Deste modo, é necessário recorrer aos tratamentos avançados tais como adsorção, que é um dos processos mais empregados para remover esses micropoluentes.

A otimização do planejamento experimental para síntese do biochar de Tingui resultou que as melhores condições de temperatura e tempo de retenção são em torno de 550 °C e 120 minutos, respectivamente.

Como perspectivas futuras, esse biochar poderá ser ativado por meio de ativação física ou química, e posteriormente, empregado em processo adsorptivos para remoção de contaminantes emergentes presentes nas águas.

REFERÊNCIAS

ANTERO, Romario Victor Pacheco *et al.* A new approach to obtain mesoporous-activated carbon via hydrothermal carbonization of Brazilian Cerrado biomass combined with physical activation for bisphenol-a removal. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 11, p. 1498-1514, 2019. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1601625>

BHADRA, Biswa Nath *et al.* Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 50-58, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.127>

EREN, E. et al. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 88-96, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.020>

FABBRI, Debora *et al.* Photocatalytic abatement of emerging pollutants in pure water and wastewater effluent by TiO₂ and Ce-ZnO: degradation kinetics and assessment of transformation products. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 18, n. 4, p. 845-852, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8pp00311d>

GAVRILESCU, Maria *et al.* Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>

GEISSEN, Violette *et al.* Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. **International soil and water conservation research**, v. 3, n. 1, p. 57-65, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>

INYANG, Mandu *et al.* Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse. **Bioresource technology**, v. 101, n. 22, p. 8868-8872, 2010. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.06.088>

JENSEN, Olivia; WU, Huijuan. Urban water security indicators: Development and pilot. **Environmental Science & Policy**, v. 83, p. 33-45, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2018.02.003>

MLUNGUZA, Nomchenge Yamkelani *et al.* Adsorventes e estratégias de remoção de antiinflamatórios não esteroidais de corpos d'água contaminados. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103142, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103142>

PEÑA-GUZMÁN, Carlos *et al.* Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of environmental management**, v. 237, p. 408-423, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>

SOTO, María Luisa *et al.* Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 1-27, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.010>

TRIPATHI, Manoj; SAHU, Jaya Narayan; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.122>

VARGAS-BERRONES, Karla et al. Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study-Nonylphenol. **Science of the Total Environment**, v. 726, p. 138493, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138493>

ZHANG, Chenting *et al.* Pyrolysis of cellulose: Evolution of functionalities and structure of bio-char versus temperature. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110416, 2021. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110416>