

## HIDROCARBONIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

Bruno Rodrigues Xavier (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (Orientador), e-mail: angelicabarros.deq@gmail.com.  
Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Tecnológicas  
Maringá, PR.

### 30603064 – Engenharia Química – Carvão

**Resumo:** Este trabalho teve como objetivo a hidrocarbonização do bagaço de cana-de-açúcar utilizando vinhaça como meio aquoso, ativação do carvão obtido, caracterização e aplicação em ensaios de adsorção de paracetamol do carvão ativado. A hidrocarbonização foi realizada com proporção biomassa/água de  $50 \text{ g.mL}^{-1}$ , a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de permanência de 48 horas, condição que, por pesquisas anteriores, resulta no hidrocarvão com as melhores características. A ativação foi realizada por uma metodologia convencional, utilizando KOH. Na caracterização, foi obtida uma área BET para o hidrocarvão ativado de  $1318 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , volume total de poros de  $0,8184 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  e um  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 6,83. Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando um banho Shaker a 150 rpm a temperatura constante de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 mg de hidrocarvão ativado e 20 mL de solução de paracetamol (a pH 10), com concentração dependente do processo, dispostos em erlenmeyers. A adsorção teve duas partes: a cinética e a isoterma. Na cinética, concluiu-se que o tempo de equilíbrio foi de 240 minutos e a quantidade máxima de adsorção foi de  $87,73 \text{ mg.g}^{-1}$ . Na isoterma, concluiu-se que a hidrocarvão adsorve paracetamol de maneira ótima, seguindo o modelo matemático de Langmuir, ou seja, o processo se deu majoritariamente por adsorção em monocamadas.

**Palavras-chave:** hidrocarbonização, bagaço de cana-de-açúcar, adsorção.

### Introdução

No contexto da busca por fontes renováveis de energia e reutilização de subprodutos, é interessante a transformação de resíduos para minimizar problemas ambientais e o consumo de energia. No Brasil, o setor agricultor é um grande produtor de biomassa, isto é, toda massa orgânica que tem potencial para produção de energia e para servir de combustível. Dentre os caminhos para o reaproveitamento de biomassa tem-se transformação desta em carvão, agregando valor. O método mais popular é a pirólise, que consiste na degradação da biomassa em ausência de oxigênio a altas temperaturas, de  $600$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (ROMANO *et al.*, 2012). Uma alternativa é a carbonização hidrotérmica (CHT) ou hidrocarbonização, que consiste no tratamento da biomassa em meio aquoso a temperaturas mais amenas, entre  $180$  e  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ , produzindo o hidrocarvão. A CHT é eco-amigável, pois utiliza apenas água ou soluções aquosas no processo, produzindo uma quantidade de gases nocivos muito menor quando comparado à pirólise (POERSCHMANN *et al.*, 2015).

O projeto tem como objetivo a hidrocarbonização do bagaço-de-cana, utilizando a vinhaça como meio aquoso, resíduo também proveniente do setor sucroalcooleiro. O carvão produzido foi ativado, caracterizado e

utilizado como adsorvente para a remoção de paracetamol de meios líquidos.

### **Materiais e Métodos**

Para hidrocarbonização, utilizaram-se reatores de teflon (30 mL). Foi acondicionado 1 g de bagaço-de-cana seco, de granulometria fino e médio e 20 mL de vinhaça (biomassa/água= 50 g.mL<sup>-1</sup>). Os reatores foram colocados em mufla com temperatura de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 220 °C mantida por 48 horas. O hidrocarvão foi filtrado e seco a 105 °C durante 4 horas.

Para a ativação do hidrocarvão utilizou-se 250 mL de solução de KOH (60 mg.L<sup>-1</sup>) (LI *et al.*, 2011) e 3 g de hidrocarvão. A mistura foi alocada sobre agitador magnético em temperatura de 150 °C até que houvesse a redução do volume para 30 mL. A suspensão concentrada foi submetida a um fluxo de argônio, dentro de um reator, a uma vazão de 500 mL.min<sup>-1</sup>. Utilizando a mufla, o reator foi então aquecido até os 800 °C durante 45 minutos. O produto sólido foi lavado, filtrado e seco por 12 horas a 120 °C.

As amostras foram caracterizadas por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Obteve-se a área específica e o volume e a distribuição de poros, pelo método BET. A MEV foi realizada no microscópio FEI Company, modelo Quanta-250, acoplado com energia dispersiva de raios x, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). O procedimento de determinação do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>), foi baseado no trabalho de Park e Regalbutto (1995).

Para a cinética e isoterma, foram pesados 10 mg de amostra em erlenmeyers e adicionados 20 mL da solução. Para a cinética utilizou-se solução de paracetamol com concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>. Ao final dos tempos estabelecidos as amostras foram filtradas e feitas às leituras. Para a isoterma foram utilizadas soluções de paracetamol de diferentes concentrações: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 100, 125, 150, 200, 250 e 300 mg.L<sup>-1</sup>. Ambos os procedimentos foram realizados em banho Shaker (150 rpm, 25 °C e pH 10). Os ensaios foram realizados em duplicata. Para a leitura de paracetamol foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS em 245 nm. Os dados experimentais das curvas cinéticas (qt versus t), foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Com os resultados das isotermas foram construídos os gráficos de q<sub>eq</sub> x C e ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

### **Resultados e Discussão**

Na caracterização do hidrocarvão, foram obtidas as Figuras 1 e 2.

A Figura 1 apresenta uma imagem MEV do hidrocarvão. A superfície é pouco rugosa e contém partículas micrométricas. A área específica BET foi de 6,48 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Foi obtido um volume total de poros de 0,018 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

A Figura 2 apresenta uma imagem MEV do hidrocarvão ativado. Diferente do hidrocarvão não ativado, observa-se uma grande quantidade de aberturas e macroporos. As microesferas que eram presentes na superfície foram extintas, evidenciando a mudança morfológica causada pela ativação. A área específica BET foi de 1318 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. O volume total de poros foi de 0,8184 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. O ponto de carga zero do hidrocarvão ativado foi de 6,83.

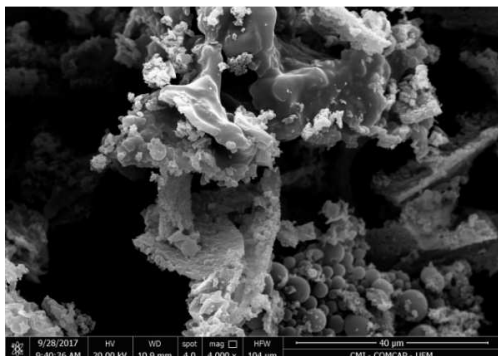


Figura 1. - Imagem de MEV da amostra de hidrocarvão

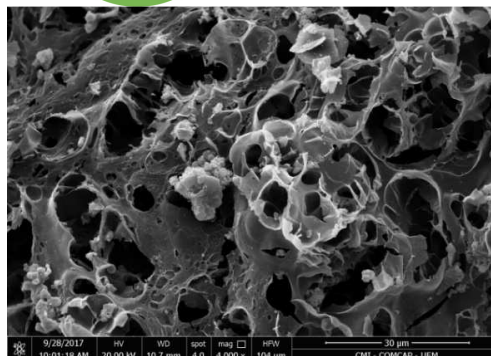


Figura 2. Imagem de MEV da amostra de hidrocarvão ativado

As Figuras 3 e 4 representam os ensaios de adsorção para cinética e isoterma, respectivamente.

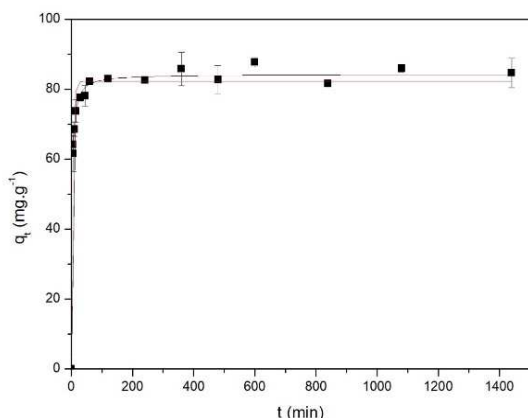


Figura 3. Gráfico da cinética de adsorção.  
(- ) PPO; (- ) PSO.

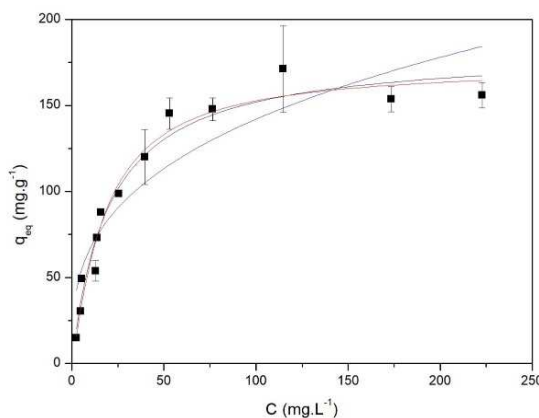


Figura 4. Gráfico da isoterma de adsorção.  
(- ) Modelo de Langmuir; (- ) Modelo de Freundlich; (- ) Modelo de Sips

Tabela 1. Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos.

Modelo	$q_{eq}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
PPO	82,25±1,22	0,225±0,023		0,9610
PSO	84,29±0,75	-	0,0057±0,0006	0,9885

Na cinética de adsorção, por meio do gráfico da Figura 3, a quantidade adsorvida fica constante após os 120 minutos, indicando que o sistema se aproxima do equilíbrio. Considerou-se que o tempo de equilíbrio foi de 240 minutos, garantindo que não houve mais adsorção a partir desse tempo. Pelo gráfico, com somente 10 minutos de adsorção, a quantidade adsorvida já era mais de 80 % da capacidade, indicando rápida adsorção no início e boa afinidade entre adsorvente e adsorvato. Da Tabela 1, tem-se que o modelo mais ajustável aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. Observa-se que a quantidade obtida pelo modelo foi de 84,29 mg.g<sup>-1</sup> próximo ao experimental, de 87,73 mg.g<sup>-1</sup>.

Tabela 2. Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma.

Modelo	$q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$k$ (L.g <sup>-1</sup> )	$1/n$	$R^2$
Langmuir	182,22±8,08	0,050±0,007	-	-	0,9608
Freundlich	-	-	31,73±6,7 9	0,325±0,048	0,8429
Sips	173,13±11,35	0,056±0,010	-	1,163±0,190	0,9605

Na isoterma de adsorção (Figura 4) observa-se que o hidrocarvão ativado adsorve paracetamol facilmente à baixas concentrações, comum de isotermas do tipo de Langmuir. Na Tabela 2, observa-se que o modelo mais ajustável aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir. Além disso, valor do fator  $1/n$  no modelo de Sips foi de 1,16, indicando pouca influência do modelo de Freundlich. A quantidade máxima obtida pelo modelo de Langmuir foi de 182,22 mg.g<sup>-1</sup> próximo ao obtido experimentalmente de 171,2 mg.g<sup>-1</sup>. O modelo que melhor se ajusta na adsorção do paracetamol no hidrocarvão ativado foi o modelo de Langmuir em que a adsorção ocorre em monocamadas. Ferreira (2014), ao realizar adsorção de paracetamol em carvões ativados de dendê e de babaçu verificou que o modelo que melhor se adequou aos dados experimentais foi de PSO nas cinéticas, com tempo de equilíbrio de 4 horas, e para as isotermas, o modelo de Langmuir.

### Conclusões

A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que o hidrocarvão do bagaço de cana-de-açúcar, produzido com vinhaça como meio aquoso, quando ativado, adsorve paracetamol de maneira ótima, com um tempo de equilíbrio de 4 horas, relativamente baixo. A ativação aumentou muito a área específica hidrocarvão, melhorando suas características para adsorção.

### Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Iniciação Científica.

### Referências

FERREIRA, R. C.; OLIVEIRA, T. F. V.; COUTO JUNIOR, O. M.; BARROS, M. A. S. D.; CARVALHO, K. Q. **Mecanismo de adsorção de paracetamol em carvões de origem nacional**. COBEQ, 2014.

LI, M.; LI, W.; LIU, S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. **Carbohydrate research**, v. 346, p. 999–1004, 2011.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. **A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness**. University of Illinois at Chicago, 1995.

POERSCHMANN, J.; WEINER, B.; WOSZIDLO, S.; KOEHLER, R.; KOPINKE, F. D. Hydrothermal carbonization of poly (vinyl chloride). **Chemosphere**, v. 119, p. 682–689, 2015.

ROMANO, M. S.; GAMBHIR, S.; RAZAL, J. M.; GESTOS, A.; WALLACE, G. G.; CHEN, J. Novel carbon materials for thermal energy harvesting. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, p. 1229–1235, 2012.