

HIDROCARBONIZAÇÃO DA CASCA DE PINHÃO VISANDO À PRODUÇÃO DE MEMBRANAS PARA APLICAÇÃO EM MEIOS FILTRANTES

Ana Carolina Manfré Custódio (PIBIC/CNPq), Marcela M. Barbosa, Wardleison M. Moreira, Débora F. dos Santos, Maria Angélica S. D. de Barros (Orientador). E-mail: masdbarros@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Engenharia, Engenharia Química/ Tecnologia Química.

Palavras-chave: Casca de pinhão; Carvão ativado; Membranas.

RESUMO

A crescente geração de resíduos sólidos no setor agrícola exige alternativas de destinação ambientalmente corretas. Na produção de pinhão, a casca gerada é um resíduo carbonáceo, sem valor agregado, que pode servir de matéria-prima para a produção de hidrocarvão por hidrocarbonização. O hidrocarvão muito fino obtido pode ser incorporado às membranas, aumentando sua resistência mecânica e aplicabilidade adsorbtiva. O presente estudo teve como objetivo avaliar a síntese de hidrocarvão ativado a partir da casca de pinhão e sua aplicação em membranas para processos de filtração. Foram realizados ensaios de carbonização hidrotérmica para determinar as condições ótimas de operação, seguidos da síntese de hidrocarvão ativado e membranas e caracterização das membranas. Os resultados indicaram que as condições otimizadas maximizaram o rendimento, o teor de carbono fixo e a capacidade de adsorção de alicina. Observou-se ainda que membranas com maior percentual de hidrocarvão ativado em sua composição apresentaram maior fluxo, enquanto a análise do comportamento do fluxo evidenciou a ocorrência de compactação das membranas ao longo do tempo.

INTRODUÇÃO

A casca de pinhão é um resíduo sólido da *Araucaria angustifolia*, árvore abundante no Brasil, não é comestível e precisa de destinação adequada. Uma alternativa é sua conversão em carvões ativados. (MIZOBATA, 2022).

A carbonização hidrotermal, realizada entre 150 e 300 °C com a biomassa imersa em água sob pressão, transforma a matéria orgânica em carbono sólido de forma ambientalmente correta e eficiente, utilizando apenas água e temperaturas relativamente baixas no processo (FALCO *et al.*, 2011).

Estudos indicam que o uso do FeCl₃ (Cloreto férrico) como catalisador no processo de hidrocarbonização pode melhorar a qualidade do hidrocarvão. Os principais efeitos incluem o aumento da área superficial e a redução do tempo de reação, resultando em maior velocidade de carbonização (MACDERMID-WATTS *et al.*, 2021).

A alicina é um composto organossulfurado, sintetizado pelo alho quando ocorre dano tecidual. Nessa situação, a enzima aliinase facilita a conversão do aminoácido não proteinogênico aliina em alicina. Essa molécula funciona como um mecanismo de defesa do alho, apresentando diversas atividades biológicas, incluindo propriedades antibacterianas (SAVAIRAM *et al.*, 2023).

Por outro lado, a filtração é um processo de separação no qual sólidos são removidos de um fluido, sendo as membranas um método eficiente por combinarem seletividade e produtividade, além de não necessitarem de mudança ou regeneração de solventes. Neste trabalho, empregou-se a técnica de inversão de fases por precipitação por imersão, na qual a solução polimérica é formada por polímero, solvente e um aditivo (GUILLEN *et al.*, 2011).

O hidrocarvão, impregnado com alicina e suportado em membranas pode ter diferentes aplicações adsorptivas. Neste sentido, o presente trabalho teve por objetivo a síntese adequada deste sistema, cuja eficiência será avaliada posteriormente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Carbonização hidrotérmica e validação da melhor condição de síntese

A síntese do hidrocarvão foi realizada por carbonização hidrotérmica. Para este fim, cascas de pinhão, FeCl_3 e água foram adicionados em reatores com recipientes de teflon e submetido a aquecimento em uma estufa. A quantidade de solvente, temperatura e tempo de processo foram avaliados de forma a determinar a melhor condição de síntese. Após a carbonização, o material foi lavado, seco e aplicado como adsorvente. O processo foi feito utilizando um planejamento fatorial 3^2 e planejamento fracionário $2^{(k-p)}$ standard designs (Box, Hunter, & Hunter), com análise estatísticas envolvendo diagramas de Pareto, teste ANOVA, superfície de resposta, curva de nível e análise de desejabilidade.

Preparo da casca de pinhão e Síntese de carvão ativado

Inicialmente, as cascas de pinhão foram lavadas, secas, trituradas e padronizadas em peneira de 28 mesh. Posteriormente, passaram pelo processo de funcionalização com Cloreto Férrico (FeCl_3) e, após a secagem e padronização na peneira de 28 mesh, foram submetidas à hidrocarbonização em reatores (autoclaves), mantidos em estufa. O material hidrocarbonizado foi ativado por pirólise em forno tubular vertical (3kW), sob um fluxo de nitrogênio (150 mL min^{-1}). Em seguida, o material ativado foi lavado com auxílio de uma bomba à vácuo e impregnado com extrato de alho, previamente preparado. Após esse processo o material foi colocado em um dessecador para a remoção de sua umidade.

Síntese de membranas pelo método de inversão de fases

Para a síntese das membranas, a placa de vidro foi previamente limpa, ajustada e colocada em uma estufa. Em seguida, preparou-se a solução contendo PVDF, DMA e hidrocarvão ativado, mantida sob agitação e aquecimento. Após esse processo de preparação, a solução foi despejada na placa e submetida à imersão em água. Em seguida, as membranas obtidas foram transferidas para uma estufa e secas por 25

horas, a 50 °C, no caso das membranas com hidrocarvão ativado impregnado com extrato de alho, e a 70 °C, para aquelas sem estar impregnado.

Caracterização das membranas sintetizadas

Para a caracterização das membranas quanto à permeabilidade hidráulica, foi realizada em um módulo de filtração conectado a um compressor, utilizando água como fluido. A massa do permeado foi registrada a cada minuto durante 30 minutos para cada pressão, sendo testadas três pressões distintas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Carbonização Hidrotérmica

Por meio das ferramentas estatísticas e computacionais foi possível prever os valores adequados para cada parâmetro. Visando maximizar o rendimento, o teor de carbono fixo e a capacidade de adsorção de alicina, a fim de alcançar melhores condições experimentais. A partir da análise, verificou-se que a condição ideal para a hidrocarbonização foi obtida utilizando 10 g de casca de pinhão, 4,85 g de FeCl_3 , tempo de 15 horas e temperatura de 220 °C.

Síntese do carvão ativado de casca de pinhão

Na etapa de funcionalização da casca de pinhão, obteve-se 65,66% de rendimento da massa inicial. Na etapa de hidrocarbonização do material funcionalizado, o rendimento médio foi de $(75,01 \pm 1,06) \%$. O material da ativação apresentou rendimento de 67,95% e, após a lavagem, obteve-se 81,52% do material da ativação. A diminuição de massa na etapa de ativação do material é explicada pela liberação de compostos orgânicos voláteis, como a hemicelulose, celulose e parte da lignina (MIZOBATA, 2022).

Permeabilidade Hidráulica

A permeabilidade hidráulica de cada membrana foi obtida a partir do coeficiente angular da curva plotada pelo gráfico de fluxo em função da diferença de pressão. As membranas contendo 1% de hidrocarvão ativado em sua composição não apresentaram fluxo, possivelmente em razão de uma estrutura mais fechada, que dificulta a passagem da água. Por outro lado, as membranas 3 e 4 apresentaram valores reduzidos de permeabilidade, possivelmente em função da presença de 5,5% de hidrocarvão ativado. Por sua vez, as membranas 2*, 2** e 7 apresentaram os maiores valores de permeabilidade, coerentes com sua composição de 10% de hidrocarvão ativado, que favorece poros mais abertos e maior fluxo.

Além disso, a análise dos dados de fluxo evidenciou compactação das membranas. Sob a pressão aplicada, a membrana sofre um rearranjo na estrutura polimérica que resulta em redução do fluxo até o valor se estabilizar.

CONCLUSÕES

Os ensaios de carbonização hidrotérmica indicaram que as condições ideais para a síntese do hidrocarvão ativado de casca de pinhão foram 10 g de casca de pinhão, 4,85 g de FeCl_3 , 15 horas de processamento e 220 °C. Durante o processo de ativação do material hidrocarbonizado, ocorreu perda de massa atribuída à liberação de compostos orgânicos voláteis. Quanto à permeabilidade hidráulica, as membranas contendo 10% de hidrocarvão ativado em sua composição apresentaram maior permeabilidade, enquanto as com 1% de hidrocarvão ativado não tiveram fluxo, evidenciando que a composição influencia a abertura dos poros. Observou-se também compactação das membranas, caracterizada pela queda do fluxo ao longo do tempo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, pelo financiamento da bolsa durante o desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

FALCO, Camillo *et al.* Hydrothermal carbon from biomass: Structural differences between hydrothermal and pyrolyzed carbons via ^{13}C solid state NMR. **Langmuir**, v. 27, p. 14460–14471, 2011. Disponível em: <https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01457064/file/10.1021-la202361p.pdf>. Acesso em: 13 de agosto de 2025.

GUILLEN, G. R. *et al.* Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.50, n.7, p.1798-1817, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie101928r>. Acesso em: 13 de agosto de 2025.

MACDERMID-WATTS, Kavin *et al.* Effects of FeCl_3 Catalytic Hydrothermal Carbonization on Chemical Activation of Corn Wet Distillers` Fiber. **ACS Omega**, v.6, n.23, p.14875–14886, 2021. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsomega.1c00557?ref=article_openPDF. Acesso em: 13 de agosto de 2025.

MIZOBATA, A. A. Caracterização e estudo termogravimétrico da pirólise e da combustão da casca de pinhão visando seu aproveitamento energético. 2022. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2022. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/30832/1/pirolisecombustaoacascapinhao.pdf>. Acesso em: 13 de agosto de 2025.

SAVAIRAM, V. D. *et al.* Allicin: a review of its important pharmacological activities. **Pharmacological Research - Modern Chinese Medicine**, v.8, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667142523000696>. Acesso em: 13 de agosto de 2025.