

I-005 – RECUPERAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ GERADO NA PURIFICAÇÃO DE GLICERINA

Celso Ferreira dos Santos⁽¹⁾

Graduando em Química pela Universidade Estadual do Centro-Oeste. Técnico da empresa Alphacarbo Industrial Ltda.

Liliane Schier de Lima⁽²⁾

Doutora em Química pela Universidade Estadual do Centro-Oeste. Pós-doutoranda na Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Sueli Pércio Quináia^(N)

Doutora pela Universidade Federal de São Carlos. Professora titular do programa de pós-graduação da Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Endereço⁽¹⁾: Rua Simeão Camargo Varela de Sá, 03 – Vila Carli – Guarapuava - PR - CEP: 85040-080 - Brasil - Tel: (42) 3629-8301 - e-mail: liliane@alphacarbo.com.br

RESUMO

Carvões ativados pulverizados são frequentemente utilizados em processos industriais para remoção de componentes causadores de gosto, odor e cor. Uma vez aplicado, após saturação, o adsorvente é descartado pelas indústrias para aterros industriais. As leis ambientais cada vez mais rígidas, em conjunto com a conscientização e busca de sustentabilidade por parte das indústrias chamou a atenção para a busca de soluções para a recuperação e reaproveitamento deste resíduo. O carvão ativado em pó usado pela indústria na purificação de glicerina foi lavado e submetido a tratamentos térmicos. Os resultados mostraram que 70 % do carvão ativado pode ser recuperado quando submetido a temperatura de 500 °C por 10 minutos.

PALAVRAS-CHAVE: Recuperação, Carvão Ativado em pó, reutilização.

INTRODUÇÃO

Os carvões ativados pulverizados têm sido amplamente utilizados na indústria como coadjuvantes de tecnologia, auxiliando na purificação do produto final, seja da indústria química, de alimentos, farmacêutica ou de saneamento básico.¹

O produto pulverizado comumente é empregado em sistemas de bateladas, tendo, portanto utilização única, ou seja, uma vez aplicado não pode ser reutilizado. É então separado através de decantação ou de filtros prensa ou a vácuo, e em seguida, o material saturado é descartado e direcionado pela indústria para aterros industriais licenciados. O carvão ativado usado possui características de toxicidade e periculosidade do material adsorvido, por isso, sua classificação segundo as normas brasileiras de classificação de resíduos sólidos (NBR 10.004:2004) depende da aplicação ao qual foi submetido, o que pode aumentar ainda mais o custo de aterro do material para o usuário.²

A indústria de alimentos em geral, adiciona cerca de 1 a 3 % (m/m) do carvão ativado em pó, muitas vezes misturado com um auxiliar filtrante, para remoção de cor, odor e gosto nas soluções a serem purificadas. Comumente uma pré-capa com um auxiliar filtrante é preparada e em seguida a suspensão carvão+solução passa pelo filtro, que irá reter o carvão ativado em pó e deixar passar o líquido purificado. Este carvão em pó saturado é descartado junto com o auxiliar filtrante. As proporções de uso carvão/auxiliar filtrante são particulares de cada processo. O tipo de filtro que é utilizado para separação do resíduo pode definir a necessidade ou não do uso do auxiliar filtrante.

Observa-se que a preocupação da sociedade com a preservação ambiental e a destinação correta dos resíduos sólidos tem aumentado com o passar do tempo e novas políticas tem sido implementadas estipulando regras e orientação às indústrias em geral, como por exemplo, o Decreto 12.305 de 2/8/2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos.³ Neste contexto, muitos usuários de carvão ativado em pó têm colocado junto aos seus fornecedores algumas indagações sobre a possibilidade de reativação, reciclagem ou

reaproveitamento deste resíduo, quando não, impondo-lhes uma logística reversa, buscando a sustentabilidade em toda a cadeia de produção.

Considerando que há inúmeras aplicações para os carvões ativados em pó, e que em cada caso um tratamento diferenciado deve ser dado, devido à particularidade de cada aplicação, o objetivo deste trabalho técnico foi investigar uma solução de reciclagem e reaproveitamento do carvão ativado em pó usado na clarificação de glicerina, que poderá conduzir a análise de viabilidade econômica do processo, sustentabilidade e implementação de logística reversa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta da amostra

A amostra de carvão ativado em pó usada neste trabalho foi obtida junto à uma indústria do interior de São Paulo, que utiliza o adsorvente no processo de clarificação da glicerina. A amostra do resíduo foi coletada aleatoriamente e acondicionada em frasco plástico com tampa, previamente limpo e seco, à temperatura ambiente. Foram disponibilizados pela indústria aproximadamente 2 kg de amostra.

Limpeza e tratamento da amostra

O resíduo de carvão ativado com glicerina foi lavado com água deionizada e álcool etílico, em processos separados, para fins comparativos. Adicionou-se 100 ml do solvente a 75 g do resíduo, que ficou sob agitação em agitador magnético por 5 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, o sobrenadante foi separado por filtração à vácuo. O resíduo lavado foi submetido à secagem em estufa, à 110 °C, por 16 horas.

Tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado com 5 g do resíduo lavado e seco em cadinho de porcelana e inseridos em um forno mufla (QUIMIS) nas temperaturas de 500, 550, 600, 650, 700, 750 e 800 °C por 10 e 20 minutos, para otimização do processo. Transcorrido o tempo e atingido temperatura ambiente em dessecador, mediu-se a massa de resíduo recuperado para o cálculo do rendimento.

Caracterização do resíduo recuperado

O resíduo recuperado foi caracterizado através da capacidade de adsorção de iodo (número de iodo), conforme metodologia padrão comumente utilizada na caracterização de carvões ativados comerciais (ASTM D 4607-94). Para análise do resíduo recuperado foram utilizados 0,7 g da amostra, em base seca, que foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico 5 %. A mistura foi agitada e a suspensão foi submetida à ebulição por 30 segundos. Após atingir temperatura ambiente adicionou-se 50 mL de solução de iodo 0,1 mol/L e agitou-se vigorosamente durante 30 segundos. A suspensão foi então filtrada por gravidade imediatamente após a agitação, usando um filtro de papel qualitativo, descartando os primeiros 10-15 mililitros. Pipetou-se 25 ml do filtrado e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL que foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1mol/L até uma coloração levemente amarelada. Em seguida, adicionou-se cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5 %, continuando a titulação até o desaparecimento total da coloração azul. O número de iodo é expresso em miligramas de iodo por grama de carvão ativado (mg/g) e é obtido pelas equações 1, 2 e 3.

Número de iodo sem o fator de correção da concentração do filtrado residual

$$X/M = [A - (2,4 \cdot B \cdot V_a)] / P \quad (1)$$

Onde:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da concentração do filtrado residual;

A = concentração da solução de iodo padronizada multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93 e pelo volume usado de solução (50 ml);

B = concentração da solução de tiosulfato de sódio padronizada multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

V_a = volume total de tiosulfato de sódio padronizada gasto na titulação, em ml;

P = massa da amostra de resíduo

Cálculo da concentração do filtrado residual

$$C = N_2 \cdot V_a / 25 \quad (2)$$

Onde:

C = concentração do filtrado residual;

N_2 = concentração da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L multiplicada pelo fator de correção da solução;

V_a = volume total gasto da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação, em mL.

Cálculo do número de iodo

$$I = X/M \cdot D \quad (3)$$

Onde:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da concentração do filtrado residual;

D = fator de correção da concentração do filtrado residual.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resíduo coletado apresentou aspecto pastoso, contendo uma grande quantidade de glicerina proveniente do processo de aplicação (Figura 4a). Inicialmente, foi realizada a lavagem do resíduo com água deionizada e álcool etílico a fim de definir o solvente mais apropriado. Após lavagem com água deionizada e álcool etílico, o resíduo seco apresentou número de iodo de $374,06 \pm 12,58$ e $332,82 \pm 10,92$, respectivamente. Verificou-se que a lavagem com o álcool não apresentou melhora na disponibilização da área superficial pela capacidade de adsorção de iodo, portanto, optou-se seguir os experimentos usando a água deionizada, considerando que é um solvente de menor custo e limpo.

O aumento do tempo e do número de lavagens com água deionizada também foram analisados (5 a 20 minutos). Os resultados são apresentados na Tabela 1. Observou-se que o aumento do tempo de lavagem não melhorou significativamente a área superficial, portanto, 5 minutos foi suficiente para preparar o material para o tratamento térmico. O número de lavagens também não apresentou melhora na eficiência da limpeza do resíduo (Tab. 1).

Tabela 1 – Lavagem do resíduo com água deionizada em diferentes tempos e temperatura ambiente.

| Tempo, min. | Número de iodo, mg/g 1ª lavagem | Número de iodo, mg/g 2ª lavagem |
|-------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 5 | 382,96 | 380,02 |
| 10 | 365,16 | 372,66 |
| 15 | 376,53 | 359,96 |
| 20 | 372,76 | 378,75 |

O resíduo lavado com água deionizada e seco a 110°C apresentou um número de iodo médio de $373,60 \pm 7,77$ mg/g, indicando que mesmo após a lavagem o adsorvente está saturado, uma vez que o valor deste índice para um carvão ativado virgem utilizado nesta aplicação é de no mínimo 800 mg/g.

O tratamento térmico foi realizado em diferentes temperaturas que variaram de 500 a 800°C nos tempos de 10 e 20 minutos. O rendimento do produto final após o tratamento térmico também foi avaliado. Pode-se observar pela Figura 1 que o resíduo alcançou um número de iodo acima de 650 mg/g, indicando que parte da área superficial foi recuperada. A variação do tempo de aquecimento de 10 para 20 minutos também não

influenciou no aumento da área recuperada, porém pode ser observado na Figura 2 que ambos, tempo e temperatura influenciaram o rendimento de resíduos recuperado após o tratamento térmico, ou seja, o aumento do tempo e da temperatura conduziu a um menor rendimento de produto recuperado. A diminuição do rendimento de massa deve-se ao fato de que um maior tempo de aquecimento proporciona a perda de carbono por decomposição na presença de ar.

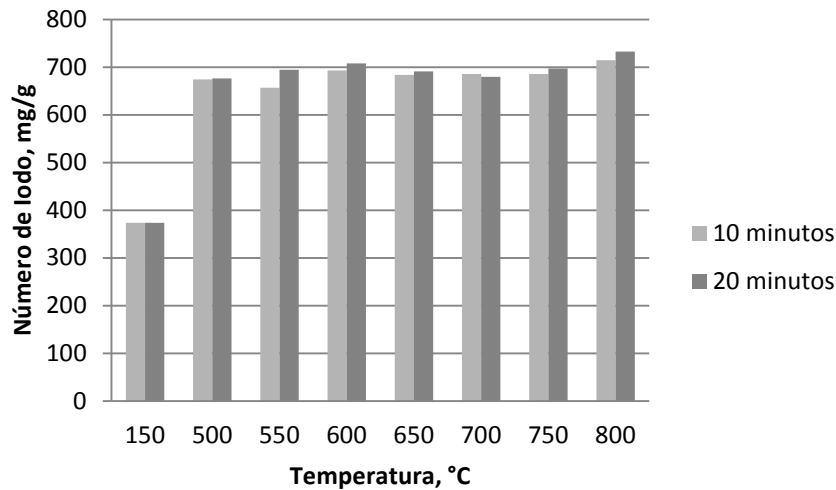


Figura 1 – Número de Iodo após tratamento térmico em resíduo de carvão ativado em pó nos tempos de 10 e 20 minutos.

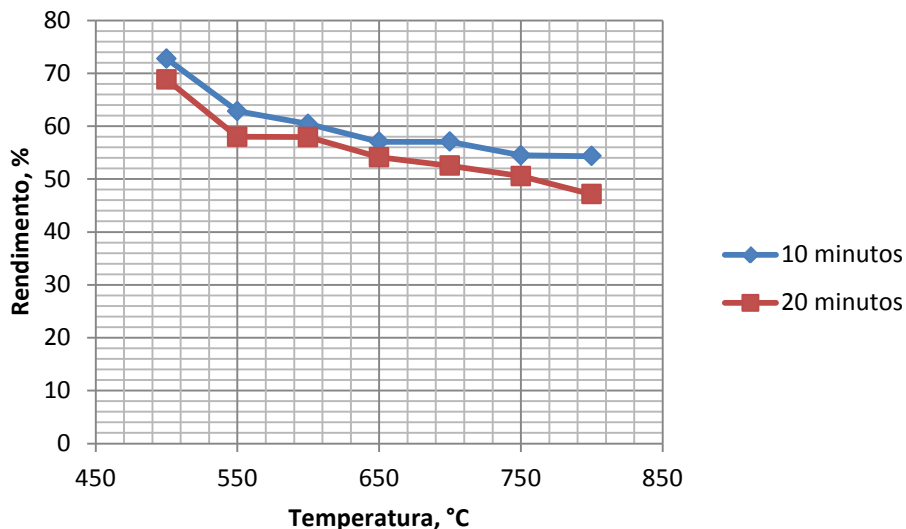


Figura 2 – Rendimento de resíduo recuperado após tratamento térmico nos tempo de 10 e 20 minutos.

Transferindo os dados obtidos para uma Análise de Componentes Principais (ACP), confirmou-se mais uma vez, que as amostras que foram submetidas a maiores temperaturas apresentaram os maiores número de iodo, porém menores rendimentos (Figura 3a), indicando a correlação inversamente proporcional entre o rendimento de recuperação e a temperatura do tratamento. As amostras 1e 2 foram as que apresentaram maior rendimento de recuperação e foram submetidas a temperatura de 500 °C. Em média o número de iodo obtido foi de $675,29 \pm 1,04$ mg/g e rendimento de recuperação de 70 %. O aumento de temperatura em 100 °C diminui o rendimento de recuperação para em média 60 %, e o número de iodo não apresentou um aumento significativo (amostras 3, 4, 5 e 6). O aumento da temperatura de 600 para 700 °C diminui o rendimento para a média de 55 %, mantendo um número de iodo médio de $684,84 \pm 4,71$ (amostras 7, 8, 9 e 10). Nas temperaturas de 750 (amostras 11 e 12) e 800 °C (amostras 13 e 14), os rendimentos de recuperação caíram em média 5 % e o resultado do número de iodo foi um pouco maior ($707,28 \pm 20,60$ mg/g). Na Figura 3b observou-se que o Fator 1 respondeu a 78,95 % e correlacionou inversamente a temperatura e o número de iodo com o rendimento de recuperação e massa final de resíduo.

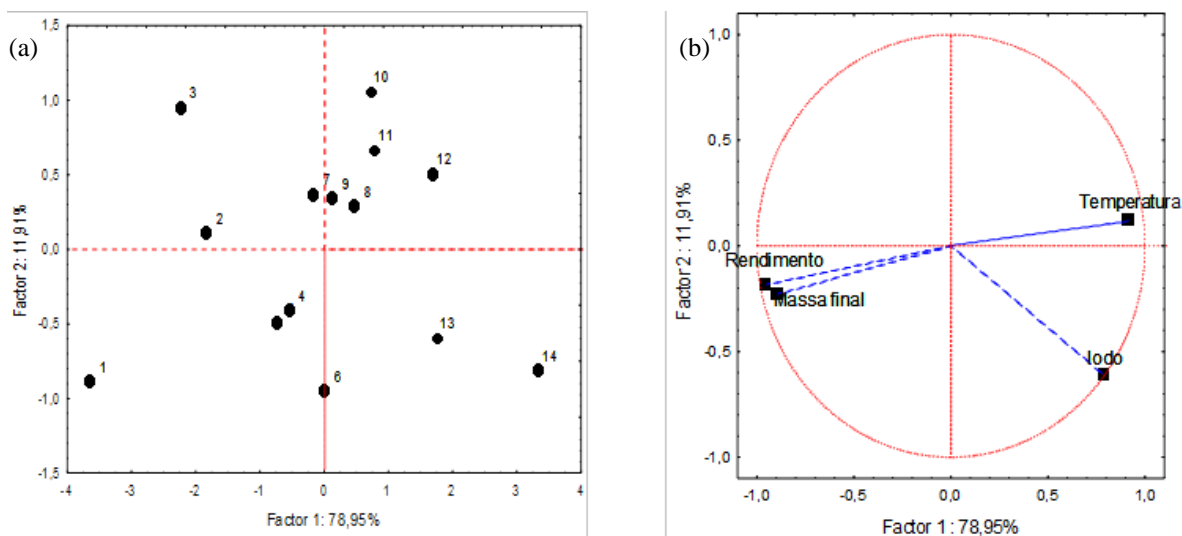


Figura 3 – Análise de componentes principais das variáveis: (a) Pesos; (b) Escores da recuperação do resíduo em função das variáveis rendimento, massa final, temperatura e número de iodo.

O aumento da temperatura de 500 a 800 °C não apresentou efeito significativo, uma vez que todos os resultados obtidos apresentaram um desvio de $\pm 2,6\%$, que está abaixo do desvio de repetibilidade previsto pelo método, que é de $\pm 5,6\%$ (ASTM D 4607-94). Portanto, nas condições investigadas a melhor situação de recuperação do resíduo foi obtida no tempo 10 min. e temperatura 500 °C, onde se obteve um carvão ativado com um número de iodo de 676 mg/g e um rendimento médio de 70 % de produto recuperado. O resíduo recuperado apresentou aspecto semelhante ao carvão ativado virgem, conforme pode ser observado na Figura 4. O carvão ativado recuperado pode ser direcionado para outras aplicações, como tratamento de efluentes e o tratamento de água, uma vez que a área recuperada está acima daquela especificada pela ABNT NBR 11.834 e pela ANSI/AWWA B 600-96, que regulamentam as especificações técnicas para os carvões ativados em pó usados em sistemas de tratamento de água.^{5,6}

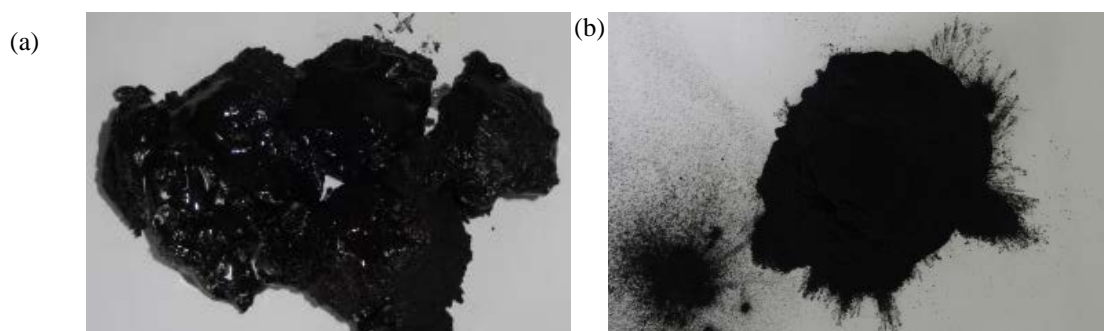


Figura 4 – (a) Resíduo de carvão ativado usado para clarificação de glicerina; (b) Resíduo de carvão ativado recuperado.

CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Os carvões ativados em pó são amplamente utilizados em diversas aplicações na indústria e nas estações de tratamento de água. Uma vez utilizados, são descartados em aterros industriais ou se misturam ao lodo das estações de tratamento. O estudo de recuperação deste insumo é pouco explorado, e as técnicas propostas comumente são caras e limitadas para aplicação industrial.⁷ A recuperação do resíduo investigado neste trabalho se mostrou eficiente e abriu perspectivas para recuperação do carvão ativado e direcionamento para uma nova aplicação, considerando que grande parte da área superficial foi recuperada. A investigação dos



custos envolvidos no processo de recuperação do resíduo, incluindo a recuperação da glicerina na água de lavagem e o tratamento deste novo efluente é necessário para fechar o ciclo e propiciar a análise da viabilidade econômica e a sustentabilidade da cadeia produtiva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.W. Hassler. Activated Carbon. New York: Chemical Publishing Company, Inc, 1963.
2. ABNT NBR 10.004:2004. Resíduos Sólidos – Classificação.
3. Sítio do Palácio do Planalto Presidência da República. Disponível em:<
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2010/lei/112305.htm> Acesso em: 21 de março de 2014.
4. ASTM D 4607-94 (Reapproved 1999). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.
5. NBR 11834 Associação Brasileira de Normas Técnicas. Carvão ativado pulverizado. Ago/2011.
6. ANSI/AWWA B600-96. AWWA Standard for Powdered Activated Carbon. American Water Works Association, set/1996.
7. Yap, P-S; Lim, T-T. Solar regeneration of powdered activated carbon impregnated with visible-light responsive photocatalyst: Factors affecting performances and predictive model. Water Research 46 (2012) 3054-3064.