REVISÃO SISTEMÁTICA SOBRE O USO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA OTIMIZAÇÃO DA PERFORMANCE DE BIOCARVÃO NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

André Ricardo Calciolari, Mestrando em Engenharia de Minas, CEFET-MG;
Natal Junio Pires, Doutor em Educação, CEFET-MG;
Mario Guimarães Junior, Doutor em Engenharia de Materiais, CEFET-MG;

calciolariandre@gmail.com

RESUMO

O biocarvão (BC) obtido por pirólise tem sido amplamente investigado na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no meio ambiente. Isso decorre de seus variados mecanismos de adsorção, frequentemente influenciados pelas condições de pirólise e tipos de matéria-prima. A metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma ferramenta de otimização baseada em planejamentos fatoriais amplamente utilizada na melhoria das condições experimentais de vários processos. No entanto, sua aplicação na preparação de biocarvão é pouco difundida na literatura. Diante disso, o trabalho aventou uma revisão sistemática para identificar e analisar os principais estudos de otimização do processo de pirólise, por MSR do biocarvão, visando melhora nas propriedades de adsorção. Um protocolo de revisão sistemática foi elaborado para especificar as etapas de busca e seleção dos artigos, bem como para condução do estudo. Após a triagem de 37.997 estudos conduzida em três etapas, obteve-se um total de 12 artigos ao final da seleção. Os estudos mostraram que os valores das capacidades de adsorção de cádmio, chumbo e zinco dos biocarvões obtidos ficaram muito próximos aos valores previstos por MSR. Portanto, conclui-se que a MSR pode ser utilizada com sucesso na melhoria das

ISBN: 978-65-89908-00-5

propriedades físico-químicas do BC, visando sua aplicação na remoção de metais pesados.

Palavras-chave: metodologia de superfície de resposta; biocarvão; pirólise; adsorção; metais pesados.

INTRODUÇÃO

A pirólise é um processo de conversão térmica de materiais que ocorre na ausência ou presença limitada de oxigênio de modo a evitar a combustão. É considerada uma rota promissora para a geração de produtos sólidos (carvão), líquidos (bio-óleo ou alcatrão) e gasosos (BALAT et al., 2009).

O biocarvão (BC) se diferencia do carvão vegetal e de outros materiais a base de carbono devido à sua aplicação no solo ou no gerenciamento ambiental. No entanto, apresenta estruturas aromáticas semelhantes, formadas durante a pirólise, que são essenciais para sua capacidade de adsorção (LEHMANN & JOSEPH, 2015).

Não obstante, subsiste até este momento, um conhecimento ainda limitado acerca do uso de determinados tipos de matérias-primas (INTANI et al., 2018; SULAIMAN et al., 2018) bem como dos efeitos das variáveis de produção sobre as propriedades físico-químicas do BC (YAVARI; MALAKAHMAD; SAPARI, 2016). Nesta perspectiva, a relação entre as variáveis de síntese e o ajuste das características desejadas do BC podem ser investigadas e, suas condições de preparação, otimizadas, aplicando-se a metodologia de superfície de resposta (MSR).

A MSR tem sido umas das principais ferramentas utilizadas na otimização das condições experimentais de vários processos, porém, sua aplicação na produção de BC ainda é pouco encontrada na literatura (ZAMANI et al., 2017). Esta técnica apresenta um alto potencial de otimização de uma determinada resposta quando esta é influenciada por

ISBN: 978-65-89908-00-5

duas ou mais variáveis independentes (YAVARI; MALAKAHMAD; SAPARI, 2016). Além disso, a técnica possibilita investigar como os efeitos de interação entre as variáveis influenciam a resposta desejada, viabilizando informações significativas sobre o processo experimental, até então, negligenciadas em muitos estudos (MENYA et al., 2020).

Uma revisão sistemática sobre as principais pesquisas de otimização do processo de pirólise, empregando a MSR, foi realizada neste trabalho. O objetivo principal foi identificar os principais fatores que interferem nas condições de preparação e na capacidade de adsorção de metais pesados do biocarvão.

Essas informações poderão ser utilizadas como subsídios teóricos e técnicos para melhorar, tanto o controle do processo de obtenção, quanto as propriedades do biocarvão como adsorvente na remoção de metais pesados.

METODOLOGIA

O trabalho consistiu de uma revisão sistemática de literatura conduzida por meio da elaboração e aplicação de um protocolo de seleção envolvendo pesquisas acerca do tema, conforme Costa & Zoltowski (2014).

4.2 ETAPAS DE BUSCA E SELEÇÃO DOS ARTIGOS

As etapas de busca e seleção dos artigos foram realizadas conforme o protocolo de revisão sistemática, divididas em três etapas. A etapa inicial foi realizada através de uma busca na base de dados *Scopus* (*Elsevier*) utilizando como palavra-chave, a expressão "*response surface methodology*".

Os resultados retornados foram classificados em relação ao número de citações e refinados quanto ao período (2015 a 2021), tipo de documento (artigo) e textos completos. Após a filtragem, a seguinte *string* na máquina de busca dos resultados foi utilizada: "*{biochar} and {properties} and {pyrolysis} and {optimization}*".

A segunda etapa da seleção ocorreu por meio da leitura dos títulos e dos resumos aplicando-se os critérios de inclusão e exclusão pré-estabelecidos no protocolo. Os

ISBN: 978-65-89908-00-5

estudos considerados relevantes, e, que apresentaram semelhanças ou correlações com os objetivos do estudo, foram selecionados para a etapa seguinte.

A terceira etapa foi conduzida mediante leitura superficial dos artigos, focada diretamente nas informações de cada seção definidas pelos critérios de qualidade estabelecidos no protocolo de revisão.

4.3 RESULTADO DA ETAPA DE SELEÇÃO

O resultado de cada etapa do processo de seleção dos artigos está resumido na Figura 1. A etapa inicial ocorreu no dia 31 de agosto de 2020. Ao final da triagem, 12 artigos foram selecionados. Esses trabalhos foram lidos na íntegra, extraindo-se as informações consideradas mais relevantes em cada seção, conforme os critérios de qualidade.

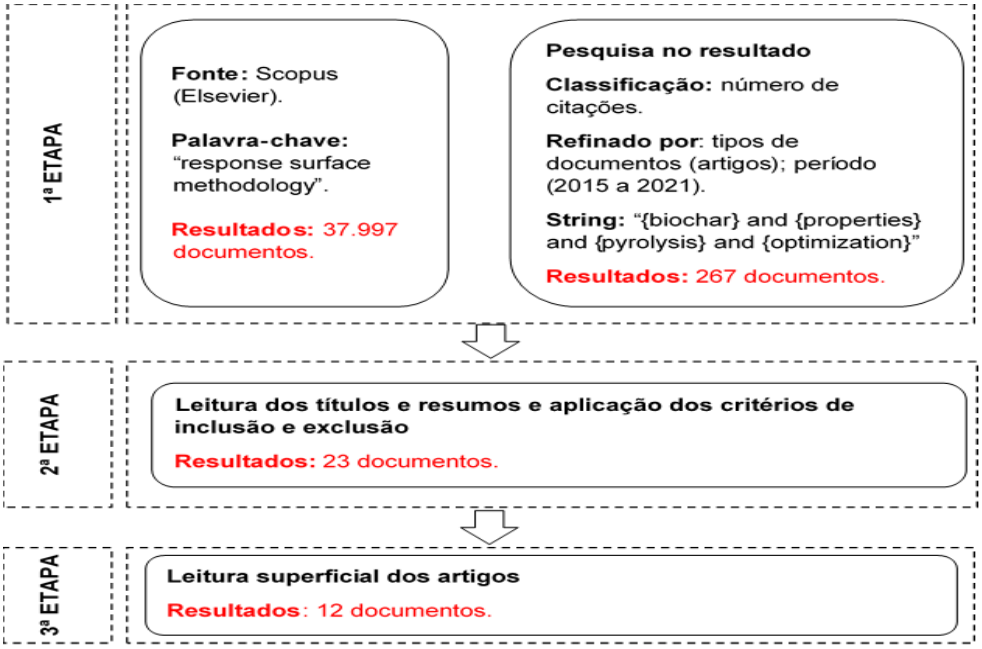

Figura 1 - Etapas e resultados do processo de busca e seleção dos artigos.

ISBN: 978-65-89908-00-5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base nos artigos selecionados, a MSR foi utilizada na otimização da preparação de BC visando diferentes propósitos, tais como: melhorar as propriedades de sorção do BC (YAVARI et al., 2016; YAVARI et al., 2017a); aumentar a taxa de remoção e a capacidade de adsorção de cádmio (ZHOU et al., 2019); melhorar o desempenho de adsorção de chumbo (ZHOU et al., 2020); maximizar o rendimento e o teor de carbono fixo e minimizar o teor de cinzas (MENYA et al., 2020), melhorar o rendimento e a capacidade de adsorção de zinco (ZAMANI et al., 2017), maximizar a remoção de herbicidas do solo (YAVARI et al., 2017b), entre outras.

No entanto, dentre os 12 estudos, apenas três empregaram a MSR para investigar a influência das variáveis de produção sobre a capacidade de adsorção de metais pesados, como o cádmio (ZHOU et al., 2019), chumbo (ZHOU et al., 2020) e zinco (ZAMANI et al., 2017).

De acordo com estes artigos, a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência foram os fatores que influenciaram de forma significativa nas propriedades físico-químicas dos biocarvões. A temperatura teve maior impacto sobre a capacidade de adsorção dos metais pesados, como podemos observar nas Figuras 2, 3 e 4.

As superfícies mostram que as capacidades de adsorção de metais pesados dos biocarvões atingem um valor máximo quando a temperatura é elevada até um determinado ponto e, em seguida, começa a diminuir. Efeitos similares foram observados para a taxa de aquecimento e para o tempo de residência, porém a temperatura impactou de forma mais significativa.

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

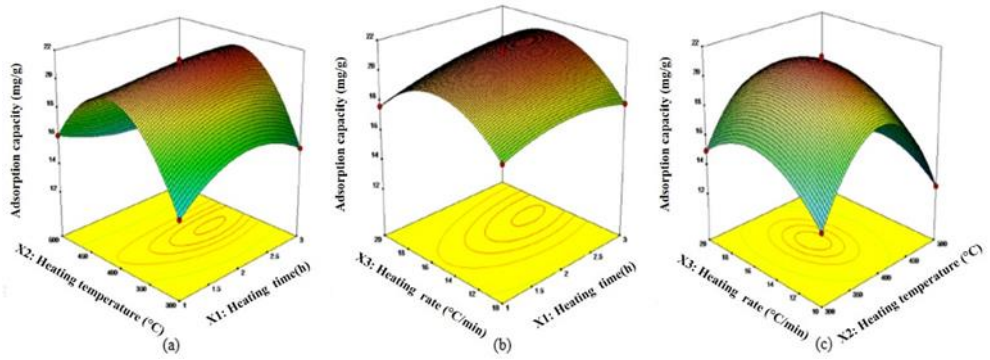

Figura 2 - Gráfico de superfície de resposta dos efeitos de interação entre: (a) temperatura e tempo de residência; (b) taxa de aquecimento e tempo; (c) taxa de aquecimento e temperatura para a adsorção de cádmio.
Fonte: Adaptado de ZHOU et al. (2019).

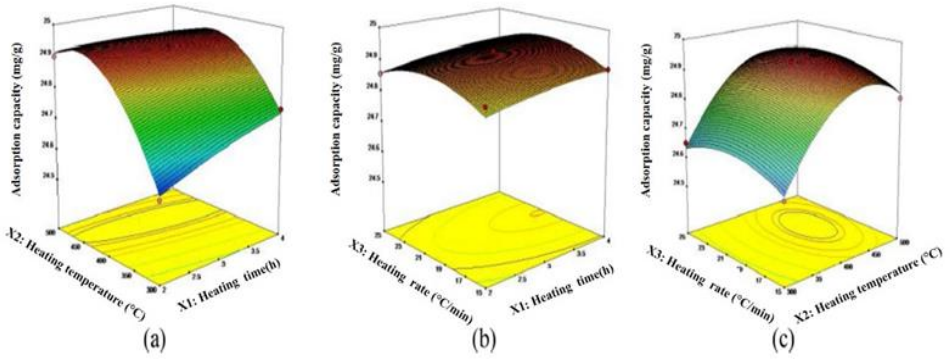

Figura 3 - Gráfico das superfícies de resposta dos efeitos de interação entre: (a) temperatura e tempo de residência; (b) taxa de aquecimento e temperatura; (c) taxa de aquecimento e temperatura para a capacidade de adsorção de chumbo.
Fonte: Adaptado de ZHOU et al. (2020).

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

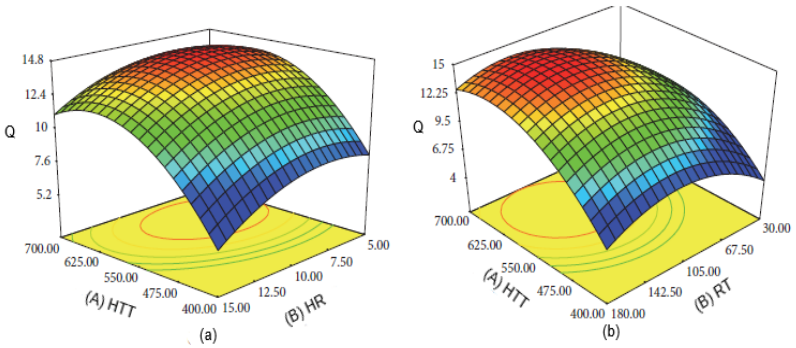

Figura 4 - Gráfico de superfície de resposta da capacidade de adsorção de zinco em função: (a) da temperatura e da taxa de aquecimento e (b) da temperatura e do tempo de residência.
Fonte: Adaptado de ZAMANI et al. (2017).

A Tabela 1 apresenta os valores de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência otimizados e os resultados experimentais e preditivos das capacidades de adsorção de metais pelos biocarvões obtidos nos estudos mencionados anteriormente.

Tabela 1 - Valores das variáveis de pirólise otimizadas e dos resultados experimentais e preditivos das capacidades de adsorção dos biocarvões por MSR.

tipo de biomassa	variáv. otimizadas e valores			respostas			referênc.
	temp. (°C)	temp. de aquecimento (°C/min)	temp, de residência (h)	maximizar	result. experim.	result. previsto	
Eichhornia crassipes (aguapé)	393	15,56	2,42	capacidade de adsorção de cádmio (mg/g)	20,175	21,168	(ZHOU et al., 2019)
Eichhornia crassipes (aguapé)	433	19,96	2,65	capacidade de adsorção de chumbo (mg/g)	24,94	24,95	(ZHOU et al., 2020)
Cachos de frutos vazios de dendezeiros	615	8,00	2,13	capacidade de adsorção de zinco (mg/g)	15,18	14,98	(ZAMANI et al., 2017)

Fonte: O autor (2020).

ISBN: 978-65-89908-00-5

Os biocarvões de aguapé e cachos de frutos vazios de dendezeiros, produzidos a partir das condições ótimas, conforme podemos observar na Tabela 1, apresentaram valores experimentais para as capacidades de adsorção muito próximos aos resultados previstos pelos modelos obtidos por MSR. A diferença não significativa entre os valores revela que os modelos tiveram uma ótima predição sobre a capacidade de adsorção para os metais investigados.

Os biocarvões otimizados (BCO) por MSR foram caracterizados para identificar as propriedades físico-químicas e os principais mecanismos envolvidos na adsorção dos metais pesados, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Principais propriedades físico-químicas dos biocarvões otimizados por MSR e mecanismos envolvidos durante a adsorção de metais pesados.

Material	**Propriedades físico-químicas**							**Ref.**
	Área superfície específica (m^2/g)		pH	pH metal[1]	Potencial Zeta[2]	Componentes minerais[3]	Grupos químicos de superfície[4]	
BCO de aguapé	4,436	0,216*	9,33	9,00	2,50	K, Ca e Mg	-C=C-, -COO-, -CHO, $-CH_2-$	(ZHOU et al., 2019)
BCO de aguapé	337,167	9,595**	9,87	8,30	2,52	P, Cl, K, Ca	-OH, $-CH_2-$, -C=C-, COO-, -CHO-, P-H, Si-O-Si	(ZHOU et al., 2020)
BCO de cachos de frutos de dendezeiro	421,26	44,38**	-	-	-	-	-	(ZAMANI et al., 2017)
Mecanismos de adsorção	Adsorção física		Precipitação e atração eletrostática			Troca de íons e precipitação	Complexação com grupos funcionais	

Legenda: ** matéria-prima; **BC não otimizado; [1] pH de precipitação; [2] pH no ponto de carga zero; [3] minerais que tiveram redução significativa após a adsorção; [4] grupos químicos modificados após a adsorção.*
Fonte: O autor (2020).

A precipitação, a adsorção eletrostática, a adsorção física de superfície, a troca de íons e a complexação de grupos funcionais de superfície foram os principais mecanismos dos BCOs responsáveis pela remoção de cádmio e chumbo (ZHOU et al., 2019; ZHOU et al., 2020).

ISBN: 978-65-89908-00-5

Os valores de pHs dos BCOs de aguapé foram superiores aos pHs de precipitação dos metais pesados, revelando que a adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} se deu por precipitação. Além disso, apresentaram um pH no ponto de carga zero em torno de 2,50. A diferença entre as cargas das superfícies dos BCOs e dos metais pode resultar em forte adsorção eletrostática quando o pH da solução for superior a 2,50, uma vez que as superfícies dos BCOs adquirem cargas negativas (ZHOU et al., 2019; ZHOU et al., 2020).

Os componentes químicos elementares dos BCOs, principalmente os metais alcalinos terrosos, podem influenciar na capacidade de adsorção de metais pesados através da troca iônica ou precipitação. Conforme podemos observar na Tabela 3, as quantidades de K e Ca apresentaram reduções significativas após a adsorção de cádmio, enquanto as quantidades do metal aumentaram, o que indica a ocorrência de reações de troca entre eles (ZHOU et al., 2019). Além desses elementos, o P e o Cl também tiveram reduções significativas após a adsorção de chumbo, neste caso, resultado da formação de precipitados mais estáveis (ZHOU et al., 2020).

Tabela 3 – Elementos minerais presentes nos biocarvões de aguapé antes e após a adsorção de cádmio e chumbo.

elemento (%)	BCO	BCO + Cd	BCO	BCO + Pb
C	29,40	76,97	66,57	76,42
O	6,01	19,42	12,14	17,15
K	28,66	0,51	9,49	0,12
Mg	0,22	0,44	0,23	0,23
Ca	1,43	1,01	2,72	1,58
P	0,40	0,67	0,72	0,29
Cl	33,88	-	8,12	0,18
Cd	-	0,97	-	-
Pb	-	-	-	4,03
total	100,00	100,00	100,00	100,00
referências	(ZHOU et al., 2019)		(ZHOU et al., 2020)	

Fonte: O autor (2020).

ISBN: 978-65-89908-00-5

Os grupos funcionais de superfície podem interagir com os metais pesados, como por exemplo, os grupos O-H desempenharam papel importante durante a adsorção de chumbo (ZHOU et al., 2020). Esses grupos são considerados os fatores químicos que mais influenciam na capacidade de adsorção de metais pesados. Os principais grupos responsáveis pela adsorção de cádmio pelo BCO foram: –OH, -CH_2-, -C=C-, -CHO-, -COO-, -OH e Si-O-Si. Além disso, a estrutura de superfície e os componentes minerais também contribuíram para a adsorção do metal (ZHOU et al., 2019).

A área superficial também pode influenciar no desempenho de adsorção de metais pesados (ver Tabela 2). O BCO aplicado na remoção de zinco, por exemplo, apresentou uma área superficial de 421,26 m^2/g muito superior à do BC não otimizado produzido em baixas temperaturas (300°C) que foi de 44,38 m^2/g. Segundo os autores, a melhora da porosidade do BCO em relação ao BC pode ser atribuída ao desenvolvimento de microporos nas condições ótimas de pirólise devido à uma decomposição progressiva dos materiais voláteis e melhor carbonização (ZAMANI et al., 2017).

O BC derivado de aguapé produzido sob as condições ótimas também apresentou uma elevada área superficial igual a 337,167 m^2/g, cerca de 35 vezes superior ao do BC não otimizado, que foi de 9,595 m^2/g. A elevada área de superfície e volume de poros forneceu mais sítios de adsorção e uma ampla área de contato que melhorou a capacidade de adsorção de chumbo (ZHOU et al., 2020). Resultados similares foram encontrados para a adsorção de cádmio (ZHOU et al., 2019).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os fatores do processo de pirólise mais investigados nos estudos foram a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência. A MSR demonstrou que a temperatura foi o parâmetro de pirólise que exerceu maior efeito sobre as propriedades físico-químicas dos biocarvões, que determinam seu potencial como adsorvente de metais

ISBN: 978-65-89908-00-5

pesados. Os efeitos da taxa de aquecimento e do tempo de residência também foram significativos, porém tiveram impactos menores sobre a capacidade de adsorção.

As condições de preparação ótimas encontradas por MSR foram: temperaturas entre 400 e 615°C, taxas de aquecimentos entre 8 a 20°C/min e tempos de residência de 2 a 2,65 h. Essas condições podem ser utilizadas como parâmetros iniciais de otimização para obter biocarvões com melhores performances, uma vez que cada matéria-prima apresenta particularidades distintas e, portanto, influenciam no desempenho de adsorção.

Os valores experimentais das capacidades de adsorção de cádmio, chumbo e zinco pelos biocarvões otimizados ficaram muito próximos aos valores previstos por MSR. Os principais mecanismos envolvidos na adsorção dos metais estudados foram: a precipitação, adsorção eletrostática, adsorção física, troca de íons e complexação com grupos químicos de superfície dos biocarvões. Esses mecanismos tinham relação com a estrutura de superfície, componentes minerais e grupos funcionais de superfície dos biocarvões.

A MSR pode ser utilizada com sucesso na otimização das variáveis de pirólise visando a produção de biocarvão com melhores propriedades adsortivas. No entanto, estas propriedades devem ser ajustadas considerando o tipo de contaminante e sua característica, bem como o tipo de matéria-prima.

REFERÊNCIAS

BALAT, M. et al. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147–3157, 2009.

COSTA, A. B.; ZOLTOWSKI, A. P. C. Manual de Produção Científica. In: KOLLER, S. H.; de PAULA COUTO, M. C. P.; HOHENDORFF, J. V. **Como escrever um artigo de revisão sistemática.** Porto Alegre: Penso, 2014. P. 55 – 70.

INTANI, K. et al. Characterisation of biochar from maize residues produced in a self-purging pyrolysis reactor. **Bioresource Technology**, v. 265, n. April, p. 224–235, 2018.

ISBN: 978-65-89908-00-5

INTANI, K. et al. Effect of self-purging pyrolysis on yield of biochar from maize cobs, husks and leaves. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 541–551, 2016.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: science, technology and implementation. In:___. **Biochar for environmental management: an introduction**. New York: Taylor & Francis Group, 2015. p. 1 – 13.

MENYA, E. et al. Optimization of pyrolysis conditions for char production from rice husks and its characterization as a precursor for production of activated carbon. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, p. 57-72, 2020.

SIDDIQUI, M. T. H. et al. Characterization and process optimization of biochar produced using novel biomass, waste pomegranate peel: a responsse surface methodology approach. **Waste Biomass Valor**, v. 10, p. 521-532, 2019.

SINGH, R. et al. Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. **Renewable Energy**, v. 98, p. 226–237, 1 dez. 2016.

SULAIMAN, N. S. et al. Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1422–1430, 2018.

WANG, S. et al. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 183–189, 2011.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YANG, X. et al. Effects of carbonization conditions on the yield and fixed carbon content of biochar from pruned apple tree branches. **Renewable Energy**, v. 146, p. 1691–1699, 2020.

YAVARI, S. et al. Sorption properties optimization of agricultural wastes-derived biochars using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 509–519, 2017a.

YAVARI, S. et al. Synthesis optimization of oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars for removal of imazapic and imazapyr herbicides. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 201–210, 2017b.

YAVARI, S.; MALAKAHMAD, A.; SAPARI, N. B. Effects of production conditions on yield and physicochemical properties of biochars produced from rice husk and oil palm empty fruit bunches. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 18, p. 17928–17940, 2016.

ZAMANI, S. A. et al. Removal of Zinc from Aqueous Solution by Optimized Oil Palm Empty Fruit Bunches Biochar as Low Cost Adsorbent. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2017, 2017.

ZHOU, R. et al. Optimization of biochar preparation from the stem of Eichhornia crassipes using response surface methodology on adsorption of Cd2+. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–17, 2019.

ZHOU, R. et al. Optimization of preparation conditions for biochar derived from water hyacinth by using response surface methodology (RSM) and its application in Pb2+removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104198, 2020.