

ESTUDO ESTATÍSTICO DA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DAS FIBRAS DE SISAL

C. F. S. ROMBALDO^{1,2}, A. C. L. LISBOA¹, M. O. A. MENDEZ² e A. R. COUITNHO²

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Metodista de Piracicaba, Laboratório de Materiais Carbonosos

E-mail para contato: cfrombaldo@unimep.br

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo investigar a produção de carvão ativado a partir das fibras de sisal, que consiste de uma matéria prima renovável, de enorme disponibilidade e de procedência nacional. Inicialmente as fibras de sisal in natura foram submetidas à carbonização em atmosfera inerte, seguido de ativação física em atmosfera oxidante, com dióxido de carbono. Foram realizados ensaios em diferentes fluxos de gás ativante, assim como diferentes tempos de residência e temperaturas de ativação. Como respostas do planejamento estatístico foram obtidas: o rendimento em massa do processo, a massa específica real e a área superficial específica dos carvões ativados produzidos. Os resultados indicaram que o tempo de residência é uma das variáveis estatisticamente mais significativas para o processo de produção de carvão ativado a partir das fibras de sisal, apresentando efeito negativo para a resposta rendimento e efeito positivo para a área superficial específica. O rendimento médio do processo foi de 23%. O maior valor de área superficial específica, de $580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, foi alcançado no nível superior das variáveis estudadas.

1. INTRODUÇÃO

O sisal (*Agave sisalana*) é uma planta originária do continente Norte Americano e das Ilhas Caribenhas. Suas propriedades são conhecidas desde as épocas mais remotas pelos primitivos habitantes do México. Dada a sua facilidade de aclimação, a *Agave* foi levada do México para outras partes do mundo, passando a ser comercialmente cultivada (Oashi, 1999). Além dos usos comuns do sisal, como fios biodegradáveis utilizados para artesanatos e sacarias, adubo orgânico, ração animal e biofertilizantes, tem crescido o número de pesquisas que procuram viabilizar a utilização das fibras do sisal na indústria, utilizando-as como, por exemplo, para substituir a fibra de vidro na indústria automobilística (Ramesh *et al.*, 2013), para conferir maior resistência, na indústria da construção civil (Arruda Filho *et al.*, 2012; Farias Filho *et al.*, 2010), para atuar como reforço na produção de compósitos poliméricos (Ku *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2000), e para a produção de carvão ativado (Chen and Zeng, 2003; Mestre *et al.*, 2011) dentre outras aplicações.

Hoje, no Brasil o sisal é o principal produto agroindustrial do semiárido brasileiro. A cadeia do sisal gera empregos diretos e indiretos de 700 mil pessoas. Estima-se a existência de até 35 mil produtores. O Brasil é o maior produtor e exportador mundial da fibra e, no ano de 2009, cerca de 50% da produção mundial do sisal foi brasileira (Aquino, 2011). Em 2011 a produção

brasileira foi de 111 mil t. A Bahia produziu 95,8% deste total, com participação menor de outros estados, como: Paraíba (3,5%), Ceará (0,4%) e do Rio Grande do Norte (0,3%).

O objetivo do presente trabalho foi investigar por meio de um planejamento fatorial completo (Barros Neto *et al.*, 2003) a produção de carvão ativado a partir das fibras de sisal, que é uma matéria prima renovável, de procedência nacional e de baixo custo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram produzidas amostras de CA a partir da ativação física das fibras de sisal em atmosfera de CO_2 . Foi utilizado o sistema apresentado na Figura 1, que consiste de: um forno elétrico tubular vertical e estático (1), um reator de quartzo (2) e um sistema de fluxo de N_2 (7) e CO_2 (8). A temperatura e a taxa de aquecimento foram monitoradas e controladas por um controlador de potência (3), por meio de medidas das temperaturas interna e externa com termopares (4) e (5), respectivamente. O conjunto experimental foi colocado sob um sistema de exaustão de gases (6). Em cada ensaio foram utilizadas 40g de fibras de sisal, com 300 mm comprimento.

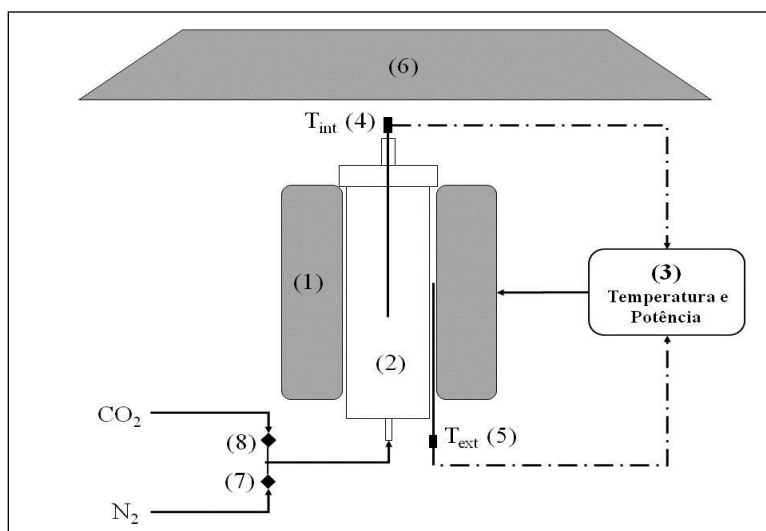


Figura 1 - Sistema estático utilizado na carbonização e ativação das FSAC.

A influência das variáveis de processo de ativação foi investigada por meio de um planejamento estatístico fatorial completo do tipo 2^3 , com três fatores, em dois níveis de intensidade (-1, +1) com triplicata no ponto central, obtendo como resposta do planejamento o rendimento em massa do carvão ativado, massa específica real e a área superficial específica (ASE) das fibras ativadas com CO_2 (FSAC). A Tabela 1 apresenta as variáveis estudadas e seus respectivos níveis escolhidos para realização dos ensaios. Todos os experimentos foram realizados em ordem aleatória para minimizar ao máximo os erros sistemáticos do processo

O rendimento em massa foi obtido com base na massa de fibra de sisal in natura utilizada

no processo. A determinação da massa específica real foi feito por deslocamento do gás Hélio em equipamento da Quantachrome®, modelo Ultrapycnometer 1000. A ASE foi determinada por adsorção de nitrogênio a 77 K em equipamento da Quantachrome®, modelo Autosorb-1, através do modelo BET.

Tabela 1 - Níveis e variáveis estudadas no processo de ativação com CO₂ das fibras de sisal

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
(X ₁) Temperatura da isoterma de ativação (°C)	700	750	800
(X ₂) Tempo de residência da ativação (min)	30	75	120
(X ₃) Fluxo de CO ₂ (mL.min ⁻¹)	100	150	200

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 mostra a matriz do planejamento experimental e as respostas: rendimento (η), massa específica real (ρ) e área superficial específica (ASE) das FSAC.

Tabela 2 - Matriz do planejamento experimental com as respostas: η , ρ e ASE das FSAC

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	η (%)	ρ (g.cm ⁻³)	ASE (m ² .g ⁻¹)
FSAC1	-1	-1	-1	26,29	1,77	84,2
FSAC2	1	-1	-1	24,30	1,81	238,3
FSAC3	-1	1	-1	23,40	1,83	442,8
FSAC4	1	1	-1	21,71	1,95	488,8
FSAC5	-1	-1	1	26,18	1,81	120,9
FSAC6	1	-1	1	24,53	1,94	467,2
FSAC7	-1	1	1	23,91	1,92	465,2
FSAC8	1	1	1	15,93	1,93	581,7
FSAC9	0	0	0	22,89	1,78	461,6
FSAC10	0	0	0	24,40	1,79	458,4
FSAC11	0	0	0	24,08	1,85	427,0

Os dados da Tabela 2 indicam rendimento na faixa de 16% à 26% em carvão ativado. O menor rendimento, 16%, foi alcançado nos níveis superiores das variáveis estudadas, pois quanto maior o tempo de residência e a maior a temperatura de ativação maior a quantidade de matéria prima consumida. O inverso é observado: em condições amenas de temperatura e tempo de ativação, obtêm-se os maiores rendimentos.

A massa específica real das fibras de sisal in natura é de $1,58 \text{ g.cm}^{-3}$. Por outro lado, as amostras ativadas com CO_2 apresentaram massa específica real entre $1,77 \text{ g.cm}^{-3}$ e $1,94 \text{ g.cm}^{-3}$, o que indica uma mudança na estrutura porosa da fibra de sisal.

ASE apresentou valores entre $84 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $582 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, sendo a variação ocorrida em função das condições de processo. Destaca-se que o valor alcançado de $582 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ é compatível com os carvões ativados produzidos a partir de outras fibras naturais, como juta (Phan *et al.*, 2006; Asadullah *et al.*, 2010), celulose (Mohamed *et al.*, 2010).

A partir das repostas obtidas foi feito um estudo estatístico no sentido de verificar a significância de cada variável para o processo, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3 e na Tabela 4, para as repostas rendimento e ASE, respectivamente. Todas as tabelas apresentam os valores dos efeitos principais, das interações de dois e de três fatores, assim como seus erros padrões e seus respectivos intervalos de confiança para cada resposta estudada.

Para a resposta massa específica real, o tratamento estatístico mostrou que para um nível de 95% de confiança, todos os efeitos principais, assim como os efeitos de interações de dois e três fatores não são estaticamente significativos, pois seus intervalos de confiança compreenderam o zero.

Tabela 3 - Efeitos, erros padrões e intervalo de confiança para a resposta rendimento

		Intervalo Confiança
Média:	$23,42 \pm 0,24$	[22,29 24,45]
Efeitos Principais		
1 (Temperatura)	$- 3,33 \pm 0,56$	[-5,75 -0,91]
2 (Tempo)	$- 4,09 \pm 0,56$	[-6,51 -1,67]
3 (Fluxo)	$-1,29 \pm 0,56$	[-3,71 1,13]
Interação de dois fatores		
12	$-1,51 \pm 0,56$	[-3,91 0,91]
13	$-1,49 \pm 0,56$	[-3,93 0,93]
23	$-1,35 \pm 0,56$	[-3,77 1,07]
Interação de três fatores		
123	$-1,66 \pm 0,56$	[-4,08 0,76]

Tabela 4 - Efeitos, erros padrões e intervalos de confiança para a resposta ASE

		Intervalo Confiança
Média	385,10 \pm 5,76	[360,30 409,90]
Efeitos Principais		
1 (Temperatura)	165,73 \pm 13,52	[107,55 223,89]
2 (Tempo)	266,98 \pm 13,52	[208,81 325,14]
3 (Fluxo)	95,23 \pm 13,52	[37,05 153,40]
Interação de dois fatores		
12	-84,47 \pm 13,52	[-142,65 -26,31]
13	65,67 \pm 13,52	[7,50 123,84]
23	-37,57 \pm 13,52	[-95,74 20,59]
Interação de três fatores		
123	-30,42 \pm 13,52	[-88,59 27,74]

O tratamento estatístico (Tabela 3), para a resposta rendimento mostra que para um intervalo de confiança de 95% os efeitos significativos variáveis temperatura e tempo de ativação, ambas com valor negativo. Indicando que quanto maior o tempo e a temperatura de ativação empregados durante o processo, menor será o rendimento em carvão ativado. Este comportamento comprova as variações observadas na Tabela 2.

A Tabela 4 mostra que para o mesmo nível de confiança todos os efeitos principais e as interações: temperatura e tempo de ativação (12), e temperatura e fluxo (13) são estatisticamente significativas, pois nos seus respectivos intervalos de confiança não está compreendido o zero.

Para a ASE, todos os efeitos principais e a interação temperatura e fluxo (13) são positivos, indicando que há uma proporcionalidade entre um aumento no nível das variáveis estudadas e a ASE, de forma que a combinação entre esses dois efeitos potencializa a formação e/ou alargamentos de poros e por consequência aumenta a ASE. O tempo de ativação foi a variável que apresentou o maior efeito dentre as variáveis estudadas, indicando maior capacidade de aumento na ASE.

A interação temperatura e tempo de ativação (12) apresentou efeito negativo sobre a ASE, ou seja, geram uma diminuição na ASE se aumentados simultaneamente. Isso ocorre em virtude do material ser exposto a temperaturas altas por longos períodos. A análise de variância para a resposta ASE está apresentada na Tabela 5.

Para a resposta massa específica real, o tratamento estatístico mostrou que para um nível de 95% de confiança, todos os efeitos principais, assim como os efeitos de interações de dois e três fatores não são estaticamente significativos, pois seus intervalos de confiança compreenderam o zero.

Tabela 5 - Análise de variância da resposta ASE das FSAC

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N de g. l.	Média Quadrática
Regressão	243190,039	7,000	34741,434
Resíduos	17574,361	3,000	5858,120
Falta Ajuste	16843,241	1,000	16843,241
Erro Puro	731,120	2,000	365,560
Total	260764,400	10,000	

% de variação explicada: 93,26
 % máxima de variação explicável: 99,72

Os os valores da Tabela 5 indicam que há evidência de falta de ajuste para um modelo linear da resposta ASE, apesar da variação percentual explicável ser alta, pois os dados mostram que um teste F para falta de ajuste é: $MQ_{faj}/MQ_{ep}=46,08$, por este valor ser maior que o $F_{1,2}=18,51$. Esse fato também pode ser explicado pelas interações: temperatura e tempo (12) e temperatura e fluxo (13), terem se mostrado significativas para o planejamento estudado.

Pode-se notar que há evidência de uma curvatura significativa para a resposta área superficial específica, o que mais uma vez descarta a possibilidade de ajuste dos dados a um modelo linear:

$$Pontocentral : \bar{y}_c = 449,00$$

$$Vértices : \bar{y}_v = 364,23$$

$$\bar{y}_v - \bar{y}_c = -84,76$$

Para comprovar que a diferença é significativa, fez-se a estimativa de seu erro:

$$V(\bar{y}_v) = V(\bar{y}_c) = \frac{s^2}{3} = \frac{365,56}{3} = 121,85$$

$$ErroPadrão = \sqrt{121,85} = 11,038$$

Multiplicando 11,038 por $t_2=4,303$ (2 graus de liberdade e 95% de confiança), pode-se concluir que o valor limite para a significância da diferença é de 47,5, o que mais uma vez mostra

evidência de uma curvatura na superfície de reposta. Como a resposta média no centro é superior à média das respostas nos vértices, à superfície deve ser convexa.

A Figura 2 apresenta a superfície de resposta para a variável ASE e o modelo obtido está apresentado na Equação 1, onde T é a temperatura de ativação codificada e t é o tempo de ativação codificado.

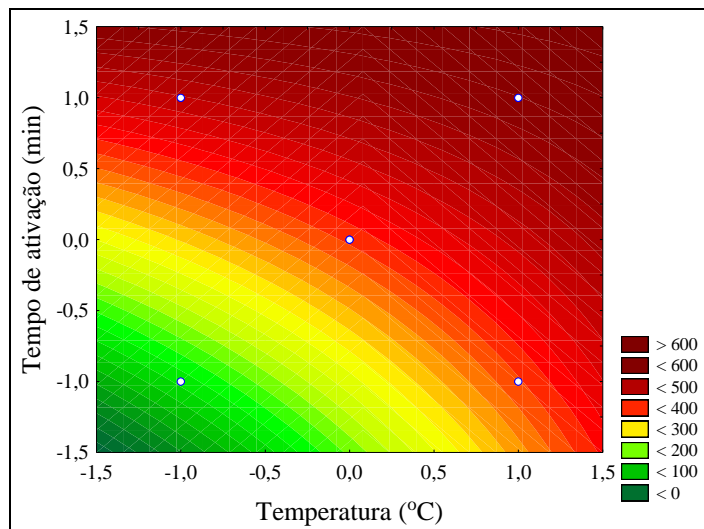


Figura 2 - Superfície de resposta para resposta ASE em função do tempo e ativação e da temperatura de ativação das FSAC.

$$ASE = 385,1 + 82,9T + 133,5t - 42,2Tt \quad (1)$$

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que o tempo de residência é a variável estatisticamente mais significativa no processo de obtenção de carvão ativado a partir da fibra de sisal. Para a resposta rendimento, o efeito do tempo de residência se apresentou como negativo, portanto quanto maior o nível da variável menor o rendimento em CA. Para a reposta ASE o efeito do tempo de residência se mostrou positivo, indicando uma proporcionalidade entre o tempo e ASE do carvão ativado obtido.

Para a resposta ASE a interação temperatura e tempo de ativação (12) apresentou efeito significativo negativo, ou seja, a combinação de dois efeitos principais positivos gerou uma interação de dois fatores negativos, indicando que se as duas variáveis foram aumentadas simultaneamente haverá uma diminuição na ASE. O resultado da Análise de Variância para a resposta ASE evidencia a falta de ajuste dos dados a um modelo linear, apresentando como superfície de resposta uma superfície convexa.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AQUINO, D. F. Sisal - Proposta de Preço Mínimo 2012/2013: Conab, 2012 – Estudos Internos.
- ASADULLAH, M.; ASADUZZAMAN, KABIR, M.S.; MOSTOFA, M.G.; MIYAZAWA, T. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, v. 174, p. 437-443, 2010.
- ARRUDA FILHO, N.; DANTAS, C.P.; LEAL, A.F.; BARBOSA, N.P.; SILVA, C.G.; ALEXANDRE, M.V. Resistência mecânica de compósitos cimentícios leves utilizando resíduos industriais e fibras de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, n. 8, p. 894-902, 2012.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J.B.; BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2a Ed., Campinas: Editora Unicamp., 2003.
- CHEN, S.; ZENG, H. Improvement of reduction capacity of activated carbon fiber. *Carbon*, v. 41, p. 1265-1271, 2003.
- FARIAS FILHO, J.; TOLEDO FILHO, R.D.; LIMA, P.R.L. Efeito da argila calcinada sobre a durabilidade de argamassas reforçadas com fibras curtas de sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 14, p. 1109-1114, 2010.
- KU, H.; WANG, H.; PATTARACHAIYAKOOP, N.; TRADA, M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites: Part B*, v. 42, p. 856-873, 2011.
- LI, Y.; MAI, Y.M.; YE, L. Sisal fibre and its composites a review of recent developments. *Composities Sci. Technol.*, v. 60, p. 2037-2055, 2000.
- MESTRE, A.S.; BEXIGA, A.S.; PROENÇA, M.; ANDRADE, M.; PINTO, M.L.; MATOS, I.M.F.; CARVALHO, A.P. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, v. 102, p. 8253-8260, 2011.
- MOHAMED, A. R.; MOHAMMADIB, M.; DARZI, G. N. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass. *Renewable Sustainable Energy. Rev.*, v.14, p. 1591-1599, 2010.
- OASHI, M.C.G. *Estudo da cadeia produtiva como subsídio para pesquisa e desenvolvimento do agronegócio do sisal na Paraíba*. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- PHAN, N.H.; RIO, S.; FAUR, C.; LE COQ L.; LE CLOIREC; NGUYEN, T.H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, v. 44, p. 2569-2577, 2006
- RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; HEMACHANDRA REDDY, K. Mechanical property evaluation of sisal–jute–glass fiber reinforced polyester composites. *Composites: Part B*, v. 48, p. 1-9, 2013.