



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021021483-0 A2



(22) Data do Depósito: 26/10/2021

(43) Data da Publicação Nacional: 07/06/2022

(54) **Título:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO CONDUTOR A PARTIR DA PIRÓLISE DERIVADA DE BIOMASSAS, RESÍDUOS TEXTEIS, SÓLIDOS URBANOS E DA SAÚDE

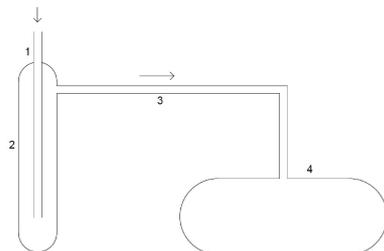
(51) **Int. Cl.:** C10B 57/12.

(52) **CPC:** C10B 57/12.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA.

(72) **Inventor(es):** MAYARA REGINA FORNARI; BRUNA MARIA HRYNIEWICZ; TATIANA LIMA VALERIO; MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA; ANTONIO SALVIO MANGRICH.

(57) **Resumo:** PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO CONDUTOR A PARTIR DA PIRÓLISE DERIVADA DE BIOMASSAS, RESÍDUOS TEXTEIS, SÓLIDOS URBANOS E DA SAÚDE. A presente invenção consiste na alteração do meio de pirólise, por meio da introdução de vapor de álcool, ou mistura de álcoois, juntamente com gás inerte, gerando biocarvão condutor. A mistura contendo o gás inerte e álcoois é mantida sob refrigeração para um maior controle do processo. O uso da presente invenção permite a aplicação dos biocarvões formados em dispositivos com maior apelo tecnológico, como dispositivos armazenadores de energia, materiais condutores, tintas condutoras, entre outras. Além disso, é capaz de converter uma maior quantidade em massa/massa de biocarvão com menor teor de cinzas em comparação com as outras técnicas de pirólise disponíveis.



PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO CONDUTOR A PARTIR DA
PIRÓLISE DERIVADA DE BIOMASSAS, RESÍDUOS TEXTEIS, SÓLIDOS URBANOS
E DA SAÚDE

Campo da Invenção

[001]. A presente invenção refere-se ao aperfeiçoamento de um processo industrial de pirólise para o processamento de diferentes materiais, como biomassas, resíduos têxteis, sólidos urbanos e da saúde, visando a produção de biocarvão com características condutoras.

Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[002]. Atualmente, os processos de pirólise disponíveis industrialmente produzem biocarvão com características pobres, sendo comercializado com baixo valor agregado. Este material usualmente é utilizado em aplicações como condicionamento de solos e fabricação de pneus e asfaltos. Além disso, têm-se a desvantagem de produzir um biocarvão com alto teor de cinzas, que dificulta ainda mais sua aplicação.

[003]. É conhecido que materiais como biomassas, resíduos têxteis, sólidos urbanos e da saúde, podem ser decompostos em altas temperaturas e em um ambiente de oxigênio reduzido em uma reação conhecida como pirólise, resultando na liberação de gases voláteis, bio-óleo e um material sólido residual conhecido como biocarvão. Uma variedade de métodos, utilizando a pirólise, é conhecida para obtenção com eficiência de biocarvão, mas ainda não se tem relatos da utilização da pirólise na obtenção de biocarvão com características condutoras.

[004]. Vários sistemas que têm o intuito de fornecer um gerador de biocarvão são descritos. Por exemplo, a patente US nº 7322301B2, divulga um sistema e método para processar lodo de esgoto e outras

matérias-primas orgânicas, de uma maneira eficiente em energia que minimiza ou elimina subprodutos indesejados, incluindo patógenos, e gera produtos ambientalmente seguros úteis. A lama de esgoto ou outras matérias-primas são parcialmente secas antes de serem introduzidas em um gaseificador operando em condições pirolíticas parciais com uma pequena quantidade de oxigênio ou ar presente para produzir combustível na forma de gás de síntese, bio-óleo combustível e carvão.

[005]. No trabalho de Ferreira, G.F., Pierozzi, M., Fingolo, A.C., da Silva, W.P., Strauss, M. Tuning Sugarcane Bagasse Biochar into a Potential Carbon Black Substitute for Polyethylene Composites. *J Polym Environ* 27, 2019, 1735–1745 e no trabalho de Fingolo, A.C., Bettini, J., da Silva Cavalcante, M., Pereira, M.P., Bufon, C.C.B., Santhiago, M., Strauss, M. Boosting Electrical Conductivity of Sugarcane Cellulose and Lignin Biocarbons through Annealing under Isopropanol Vapor. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 2020, 7002–7010 é utilizado o álcool isopropanol e gás inerte (N₂) em um processo de recozimento posterior à pirólise para obtenção de um biocarvão condutor. Esse processo é realizado a temperatura ambiente e o preparo do material passa por diversos processos, aumentando o tempo de execução e custos com reagentes. Além disso, o isopropanol não é inserido diretamente no reator pirolítico.

[006]. No trabalho de Genovese, M., Jiang, J., Lian, K., Holm, N. High capacitive performance of exfoliated biochar nanosheets from biomass waste corn cob. *J. Mater. Chem. A* 3, 2015, 2903–2913, é gerado um biocarvão a partir da biomassa de cascas de sabugo de milho, pirolisado a 900 °C por 2 horas em uma atmosfera de nitrogênio. Entretanto, o subproduto não apresentou boas características condutoras. Outro tipo de biocarvão foi produzido nesse mesmo

trabalho, apresentando características condutoras, por meio de quatro etapas: na 1º etapa, foi realizado um pré-tratamento de 4 horas com ácido nítrico; na 2º etapa foi realizada a pirólise (900 °C – 2 horas); na 3º etapa, foi feito um tratamento com ácido concentrado e na 4º etapa, um tratamento térmico. No tratamento térmico, o biocarvão é colocado em uma mufla a alta temperatura (950 ° C) por 45 segundos, sendo um tratamento com alto custo energético. Além disso, o processo possui custos mais elevados devido aos tratamentos ácidos e maior tempo de preparo.

[007]. Na patente Chinesa nº CN102260507A, é abordado um método de produção de forma contínua de biocarvão em maior quantidade e de alta qualidade, mas não a obtenção de um material final com propriedades condutoras.

[008]. O Pedido de Patente norte americano nº 2007/0012232, divulga um sistema e método para a conversão térmica de lamas em combustível e outros produtos, tais como carvão, sem a criação de água de reação. O sistema e método divulgados permitem o controle independente da mistura e do movimento da lama através dos sistemas de pirólise.

[009]. A patente norte americana nº US8772559B2 aborda um método de condições da câmara de pirólise para produzir biocarvão, bio-óleo e gases de síntese na quantidade ou proporção desejada. O gerador de biocarvão inclui uma câmara de pirólise cujas condições podem ser modificadas dinamicamente. As condições da câmara podem ser modificadas para alterar vantajosamente a composição dos produtos de saída, como o biocarvão, bio-óleo e gases de síntese.

[010]. O pedido nº WO2004037747A3 refere-se a uma série de etapas para fornecer uma produção econômica de um fertilizante à base de carbono e correção do solo feita durante a captura de gases

de efeito estufa da combustão de combustíveis fósseis e não fósseis. A invenção usa biomassa e outras fontes de carbono por meio da conversão pirolítica em gases e carvão, para permitir a produção adicional de coprodutos, como hidrogênio e amônia. A invenção também se refere à combinação de amônia hidratada, exaustão de gases de combustão e carvão, para a conversão do carvão em um aditivo de solo com valor agregado para retornar minerais essenciais e nutrientes de plantas ao solo.

[011]. A patente WO2012108751A1 apresenta um processo para reciclar pneus, gerando como produto o negro fumo, um composto carbonáceo similar ao biocarvão. Entretanto, não são apresentadas informações sobre a condutividade do material gerado.

[012]. O pedido de patente BR102016020797-5 A2 apresenta a produção de pigmento preto multifuncional através da pirólise de casca de arroz, na faixa de temperatura de 600 a 800 °C. O material obtido pode ser utilizado em cosméticos, grafite, tintas, indústria de cerâmicas pretas, polimérica e eletro-eletrônica, em artigos mecânicos extrusados, entre outros. Entretanto, nada é relatado quanto à condutividade do material produzido.

[013]. A patente EP1785248 B1 relata um método de tratamento de pneus usados, compreendendo a pirólise em temperaturas de 550 a 800 °C em um meio gasoso, onde uma porção é obtida em um gerador de gás redutor pela combustão dos produtos gasosos da pirólise com vapores de hidrocarbonetos líquidos. O resíduo de carbono sólido obtido é caracterizado por número de iodo (g/kg), porém nada se comenta sobre a aplicabilidade deste material.

[014]. O grafeno é um material com características condutoras que pode ser obtido através da pirólise do grafite natural oxidado (PAN, D.; WANG, S.; ZHAO, 8.; WU, M.; ZHANG, H.; WANG, Y.; JIAO, Z. Li Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets. Chemistry of Materials,

v. 21, p. 3136-3142, 2009). Entretanto, esse processo possui um custo muito elevado, com diversas etapas de preparo, difícil produção em escala industrial e utiliza o grafite como matéria-prima (material não renovável). A pirólise do grafite natural oxidado foi realizada em um forno de leito fixo em atmosfera de nitrogênio utilizando temperaturas de 300 e 600 ° C e um tempo de residência de 2 h.

Descrição da abordagem do problema técnico

[015]. Com o intuito de solucionar tais problemas, a presente invenção tem como objetivo a produção de biocarvões com características condutoras, com menor custo e tempo de produção quando comparado a outros materiais carbonáceos com características similares. De uma forma simples e barata, pode-se alterar a atmosfera e de pirólise, onde o subproduto sólido resultante apresenta características condutoras. O biocarvão produzido por outras rotas é comercializado com baixo valor agregado. Entretanto, com o presente trabalho, o subproduto gerado (biocarvão condutor) pode ser usado em aplicações tecnológicas, como em materiais armazenadores de energias e dispositivos eletrônicos. De um modo geral, os resíduos de diversas fontes (biomassa, plástico, borracha, matéria orgânica, material têxtil, papel, papelão, resíduos da saúde) podem ser transformados em subprodutos com aplicações nobres, de uma maneira barata, rápida e produzido em grande escala.

[016]. Em relação ao trabalho de Fingolo et al. (2020) e Ferreira et al. (2019) onde é utilizado álcool isopropanol e gás inerte (N₂) no processo de recozimento, a novidade da atual invenção é a utilização de diferentes tipos de matérias-primas para o processo de pirólise “in natura” e a inserção direta do vapor de álcoois no reator de pirolítico, sem o processo de recozimento posterior à pirólise. Essa estratégia diminui o tempo de operação e o custo do processo para a produção

de biocarvão condutor. A atual invenção também conta com o resfriamento do sistema de borbulhamento de gás em álcoois, com uma taxa lenta de vaporização e menor perda de reagentes. Além disso, a temperatura constante do reator (2) melhora a reprodutibilidade do processo.

[017]. A fabricação de outros materiais carbonáceos similares conta com processos utilizando matérias-primas não renováveis, com altos custos energéticos e de reagentes e elevado tempo de execução. Na presente invenção são utilizados resíduos para a produção do biocarvão, sendo uma possibilidade de tratamento de resíduos, evitando a destinação a aterros sanitários. Os resíduos são biomassas, têxteis, sólidos urbanos e da saúde.

Descrição detalhada da Invenção

[018]. A invenção poderá ser melhor compreendida através da descrição detalhada, em consonância com a figura, onde:

[019]. A Figura 1 ilustra uma vista horizontal do processo.

[020]. Com referência na figura 1, pode-se observar que o fluxo de gás inerte (1) é borbulhado dentro de um reator (2) contendo álcool. O álcool pode ser isopropanol, etanol e butanol, mistura deles e outros. O reator (2) é mantido sob resfriamento constante, visando uma taxa lenta de vaporização e um menor uso de reagentes.

[021]. O vapor de álcool misturado com o gás é levado por uma tubulação (3) até o pirolisador convencional de leito fixo (4), onde entra em contato direto com a matéria-prima. As matérias-primas para a pirólise podem ser compreendidas por biomassas, resíduos têxteis, sólidos urbanos e da saúde. A temperatura de pirólise pode ser alterada, podendo variar de 300°C a 1000 °C, podendo ser variado o tempo de residência, de 0 – 240 minutos. O fluxo da mistura do vapor de álcool com o gás inerte é colocado antes do início da pirólise, com o

objetivo da eliminação do oxigênio presente e mantido durante todo o aquecimento, tempo de residência e resfriamento do reator de pirólise. Após o processo, a fração sólida (biocarvão) é recolhido do reator, podendo ser moído e peneirado, conforme a aplicação do mesmo. Essa mudança na atmosfera de pirólise, permite que o biocarvão resultante apresente características condutoras e únicas, diferente das características que os biocarvões produzidos por meio da pirólise sem a mudança na atmosfera apresentam.

[022]. As matérias-primas de partida são biomassas, resíduos têxteis, da saúde e alguns resíduos sólidos urbanos (plástico, borracha, matéria orgânica, papel e papelão). Com a alteração da atmosfera de pirólise com vapor de álcool e gás inerte, altera-se as características dos materiais resultantes. Após a pirólise, são obtidos três subprodutos, o bio-óleo, gás de síntese e o biocarvão. O bio-óleo, fração líquida, pode ser usado como fonte de combustível. O gás de síntese pode ser utilizado para gerar energia no sistema e o biocarvão, a fração sólida, possui características condutoras, maiores teores de carbono, podendo ser aplicado em dispositivos com maior apelo tecnológico, como dispositivos armazenadores de energia, materiais condutores, tintas condutoras, dispositivos eletrônicos, compostos poliméricos, entre outros.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO CONDUTOR, caracterizado por compreender a mudança na superfície de pirólise em 3 etapas. Etapa 1: Fluxo de gás inerte (1). Etapa 2: Borbulhamento de gás inerte no reator (2) contendo álcoois mantidos sob resfriamento constante. Etapa 3: Após o borbulhamento, o vapor de gás com álcool é levado (3) até o reator de pirólise (4) contendo a matéria-prima.

2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO CONDUTOR, de acordo com a reivindicação 1, etapa "1", caracterizado pelos álcoois são compreendidos por isopropanol, etanol e butanol, mistura destes e outros, preferencialmente isopropanol. O gás inerte entende-se por N₂ ou Argônio.

3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO CONDUTOR, de acordo com a reivindicação 1, etapa "2", caracterizado pelo resfriamento do reator (2) contendo álcoois, sendo compreendido por serpentinas, suporte com gelo, torres de resfriamento ou outro método de resfriamento.

4. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO CONDUTOR, de acordo com a reivindicação 1, etapa "3", caracterizado pelas matérias-primas são compreendidos por biomassas, resíduos têxteis, da saúde e alguns resíduos sólidos urbanos (plástico, borracha, matéria orgânica, papel e papelão).

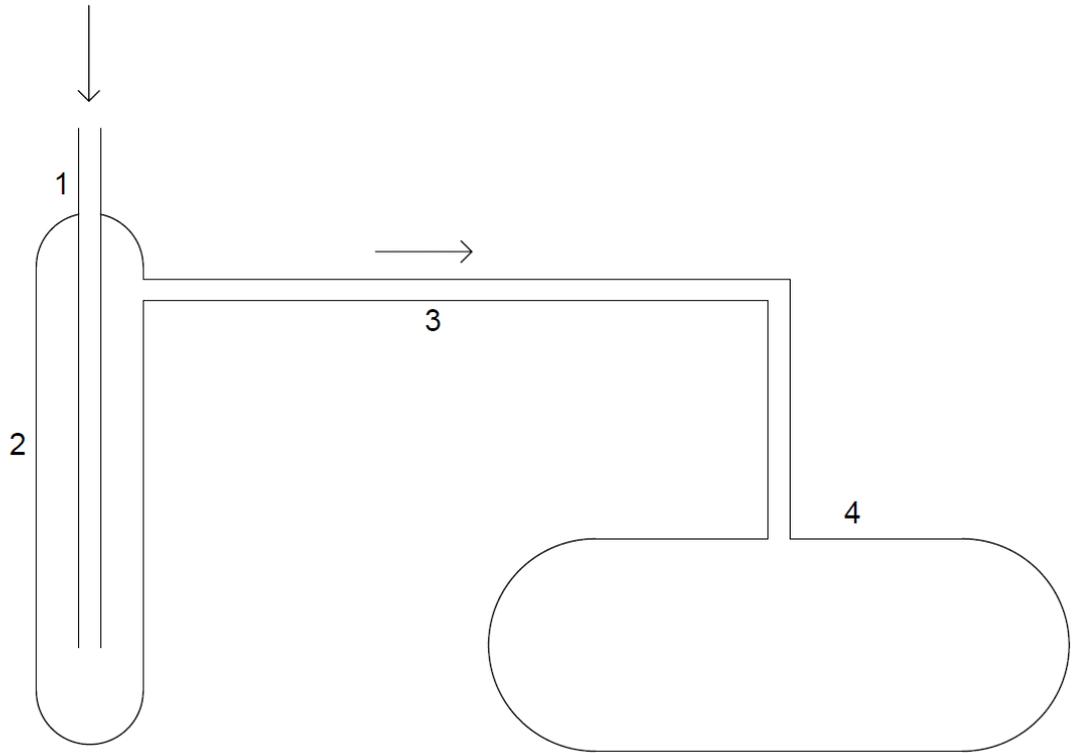
5. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO CONDUTOR, de acordo com a reivindicação 1, etapa "3", caracterizado pela temperatura de pirólise 300 a 1000 °C, preferencialmente 800 a 900 °C.

6. BIOCARVÃO CONDUTOR, caracterizado por compreender características condutoras, maiores teores de carbono (em relação a

massa total), maior rendimento (massa/massa), menor densidade e menor teor de cinza.

7. USO DO BIOCARVÃO CONDUTOR, definido na reivindicação 5, caracterizado por material que pode ser aplicado em dispositivos com maior apelo tecnológico, como dispositivos armazenadores de energia, dispositivos eletrônicos, compostos poliméricos, materiais condutores, tintas condutoras, entre outras.

FIGURA 1



RESUMO**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO CONDUTOR A PARTIR DA
PIRÓLISE DERIVADA DE BIOMASSAS, RESÍDUOS TEXTÉIS, SÓLIDOS URBANOS
E DA SAÚDE**

A presente invenção consiste na alteração do meio de pirólise, por meio da introdução de vapor de álcool, ou mistura de álcoois, juntamente com gás inerte, gerando biocarvão condutor. A mistura contendo o gás inerte e álcoois é mantida sob refrigeração para um maior controle do processo. O uso da presente invenção permite a aplicação dos biocarvões formados em dispositivos com maior apelo tecnológico, como dispositivos armazenadores de energia, materiais condutores, tintas condutoras, entre outras. Além disso, é capaz de converter uma maior quantidade em massa/massa de biocarvão com menor teor de cinzas em comparação com as outras técnicas de pirólise disponíveis.