

Produção de carvão ativado utilizando sementes de maracujá

Production of activated carbon using passion fruit seeds

Fernanda dos Santos Aguilari Leite
fernandaleite@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Flavianny Brencis da Silva Mikalouski
flaviannyb@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rúbia Michele Suzuki
rubiasuzuki@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

RESUMO

A cultura de consumo de frutas tropicais cresce a cada dia e juntamente o resíduo das mesmas. Dentre esses resíduos, tendo o Brasil como o principal produtor e consumidor mundial de maracujá, temos as sementes do fruto. Assim, agregar valor a estes subprodutos é de interesse econômico, científico e tecnológico. Uma das alternativas para a transformação destes resíduos é utilizá-los na produção de carvão ativado. O presente estudo utilizou a semente de maracujá como precursor para obtenção de carvão ativado, devido sua característica lignocelulósica, seu alto teor de materiais voláteis (99,1030%) e baixo teor de cinzas (0,8862%). Foi utilizado NaOH como agente ativante nas proporções 2:1 e 3:1 (NaOH:precursor; m/m) apresentando o número de iodo 699,165 mg g⁻¹ e 874,320 mg g⁻¹, respectivamente, indicando característica microporosa. Portanto, o material obtido apresenta características superiores as mínimas exigidas para comercialização.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo. Adsorção. Ativação química.

ABSTRACT

The culture of consumption of tropical fruits grows each day and together the residue of them. Among these residues, having Brazil as the main producer and consumer of passion fruit worldwide, we have the seeds of the fruit. Thus, adding value to these by-products is of economic, scientific and technological interest. One of the alternatives for the transformation of these wastes is to use them in the production of activated carbon. The present study used passion fruit as a precursor for the production of activated charcoal due to its lignocellulosic characteristics, its high content of volatile materials (99.1030%) and low ash content (0.8862%). NaOH was used as the activating agent in the proportions 2: 1 and 3: 1 (NaOH: precursor; m / m) having the iodine number 699.165 mg g⁻¹ and 874.320 mg g⁻¹, respectively, indicating micropore characteristic. Therefore, the material obtained has characteristics superior to the minimum required for commercialization.

KEYWORDS: Waste. Adsorption. Chemical activation.

Recebido: 31 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.





INTRODUÇÃO

A cultura de consumo de frutas tropicais cresce a cada dia gerando o aumento de resíduos, como a semente de maracujá. Atualmente, o Brasil é o principal produtor e consumidor mundial da fruta, produzindo em torno de 776 mil toneladas de maracujá em 2012 (IBGE, 2013). Segundo Oliveira et al. (2002), os principais subprodutos da extração do suco de maracujá - cascas e as sementes - resultantes de seu processamento, podem chegar a representar cerca de 70% do peso do fruto e, na maioria das vezes, não são aproveitadas, tornando-se grande problema de resíduo agroindustrial. Assim, agregar valor a estes subprodutos é de interesse econômico, científico e tecnológico (FERRARI, et al., 2004), como a utilização para a produção de carvão ativado (CA).

De acordo com Fernandes (2010), no processo de produção do CA, a matéria prima é submetida as etapas de carbonização e ativação (CUBAS, 2010). Segundo Brum (2007), a ativação visa o aumento da área superficial de carvão proporcionando, o aumento da sua porosidade. O objetivo da ativação é o controle das características básicas do material como distribuição de poros, áreas superficiais específicas, a resistência mecânica, etc. Parâmetros importantes para a determinação da qualidade e rendimento do CA são a temperatura, taxa de aquecimento, fluxo do gás de arraste e as características do material precursor. O processo de ativação pode ser de forma química ou física.

Na ativação química ocorre a desidratação do agente ativante sobre o precursor, conseqüentemente causando degradação na celulose. Na ativação física ocorre a reação do carvão com agentes oxidantes após a carbonização e em seguida o aquecimento do material a temperaturas elevadas. As vantagens da ativação química são baixo custo de energia e o alto rendimento do produto final, já a ativação física mesmo com alto custo traz menos impacto ambiental (WU et al., 2005).

Claudino (2003), caracteriza o CA como excelente adsorvente, contudo, essa capacidade vai depender do material precursor, da técnica e do solvente utilizados para a ativação. O precursor ideal possui elevado teor de carbono, baixo teor de cinzas e alto teor de voláteis (BANDOSZ et al., 2006). Segundo Tocchini (1994), as sementes de maracujá possuem um teor significativo de fibra bruta, ou seja, celulose, lignina e hemicelulose, que são características relevantes para a finalidade desejada.

De acordo com Cubas (2010), o hidróxido de sódio vem sendo muito utilizado como agente químico ativante na produção de CA. Capaz de influenciar na decomposição por pirólise, ele inibe a formação de betuminosos no interior dos poros, contribuindo assim para desenvolvimento de microporos, mesoporos e macroporos. Segundo Di Bernardo, L., (2005) diversos parâmetros podem ser usados para descrever a capacidade adsorptiva do CA estando entre eles o número de iodo e o índice de azul de metileno.

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo a utilização de semente de maracujá como precursor para obtenção de CA, utilizando NaOH como agente ativante.

MÉTODOS

PRECURSOR DO CA

As sementes utilizadas foram fornecidas pela empresa Polpa Norte (Japurá-PR) e, antes de empregá-las na produção do CA foram previamente manipuladas a fim de obter extração de seus lipídios, após esse procedimento, foram lavadas em água corrente, secas em estufa (105°C), sob circulação durante 24h. Em seguida foram trituradas em um mixer e peneiradas para obtenção de uma granulometria de 14mm, embaladas e armazenadas para posterior análise. Foi utilizada a semente desengordurada. Os teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo foram determinados conforme a metodologia descrita em ASTM D1762-84. As propriedades térmicas foram investigadas a partir de análise termogravimétrica (TGA) através do equipamento Shimadzu TGA-50 sob fluxo de Ar de 50 mL min⁻¹. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente à 800°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO E ATIVAÇÃO

O CA a partir da semente de maracujá (CA – SM) foi produzido em duas etapas, carbonização seguida de ativação química de NaOH. A carbonização foi realizada utilizando 7g de precursor na granulometria de 14mm, as quais foram colocadas em um reator horizontal de aço inoxidável com um volume de 180 cm³ e tampas removíveis com orifícios para entrada e saída de gases. O reator foi colocado na mufla Zezimag FHMP, com um gradiente de temperatura de 10°C.min⁻¹ até o patamar de 450°C durante 2 horas e um fluxo de N₂ de 100 mLmin⁻¹, resultando em um material carbonizado (MC). A etapa subsequente de ativação foi realizada sob duas proporções, 2:1 e 3:1 (m/m) de NaOH:MC. Para cada fração foi adicionado 10 mL de água destilada sob agitação mecânica durante 2 h, posteriormente foi colocado em estufa a 130°C durante 12 h. A amostra seca foi levada à mufla a 10°C min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até o patamar de 750°C, sob um fluxo de N₂ (100cm³ min⁻¹) durante 1,5 h. Após o resfriamento, o CA de semente de maracujá (CA – SM) resultante foi lavado com água e HCl (0,1 mol L⁻¹) até pH6,5 para remoção dos resíduos do agente ativador, em seguida foi seco em estufa por 4 h à 110°C.

ANÁLISE DO CA

O rendimento dos materiais (MC e CA-SM) foram calculados a partir de análises gravimétricas, conforme a equação 1:

$$\text{rendimento}(\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

onde m_f é massa seca de MC ou CA-SM obtida (g) e m_i é massa seca do resíduo da semente de maracujá.

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Utilizou-se os métodos Índice de Azul de Metileno (IAM) e Número de Iodo (NI) para a caracterização do material.

O índice de azul de metileno foi analisado com base nas metodologias de Mocelin (2007) e Moreno et al. (2005). É definido como a quantidade máxima de corante adsorvido em 1,0 g de adsorvente.

O número de iodo do CA foi obtido de acordo com a norma ABNT MB-3410. O método baseia-se na obtenção da quantidade em miligramas de iodo absorvido cada 1,0 g de carvão ativado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O material precursor (SM) apresentou características favoráveis (Tabela 1) para a produção de CA, por apresentar baixo teor de umidade, possibilitando uma boa estabilidade física e química do material (SILVA, 2014), baixo teor de cinzas, visto que componentes minerais causam um efeito desfavorável sobre o processo de adsorção (CASTILLA, 2004). Além de apresentar um alto teor de compostos voláteis, que indica maior número de compostos orgânicos e menor o número de compostos inorgânicos, resultando após a volatilização um esqueleto carbonizado, juntamente uma massa de carbono fixa, que deve ser elevado, pois aumentará a área superficial e a porosidade (PEREIRO, 2016). Entretanto, o teor de carbono fixo obtido é a única propriedade que não se adequa ao recomendado. De acordo com Syred et al. (2006), o aumento da temperatura de pirólise causa diminuição de sólido produzido (carvão), aumento nos produtos gasosos e aumento da concentração de carbono fixo da fração sólida, com isso, a SM continua tendo características interessantes para a produção de CA.

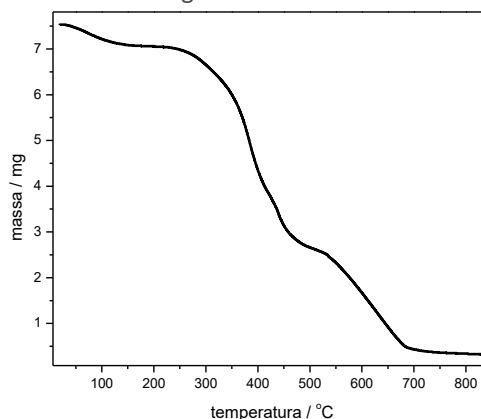
Tabela 1 – Caracterização da SM através da composição centesimal

Propriedades	<i>in natura</i> (%)
Umidade	7,9709±0,0725
Voláteis	99,1030±0,0199
Cinzas	0,8862±0,0198
Carbono fixo	0,0108±0,0001

Fonte: Próprio Autor (2018).

Através da análise termogravimétrica (Figura 1), foi possível observar o comportamento da semente e quais as temperaturas correspondentes à perda de umidade, materiais voláteis, degradação e formação de cinzas com o intuito de otimizar o processo de carbonização e ativação.

Figura 1 – Análise termogravimétrica da SM *in natura* sob fluxo de ar



Fonte: Próprio Autor (2018).

O rendimento dos CA's foram 68,66% para o CA 3:1 e 50,06% para o carvão 2:1.

Segundo Moreno et al., 2005 a seção transversal da molécula de azul de metileno é de aproximadamente 0,8 nm. Por isso ela é mais acessível à região de mesoporos. Sendo assim, o IAM pode ser utilizado para estimar a mesoporosidade de um CA. Já o NI, de acordo com Di Bernardo, L., (2005) está relacionado com a adsorção de moléculas de pequeno peso molecular, sendo utilizado como um índice representativo da quantidade de microporos presente na amostra de CA (BRANDÃO, et al., 2006).

A tabela 2 consta os resultados do IAM e NI. Os valores obtidos no IAM mostrou um aumento significativo após a carbonização e ativação da SM, o que indica uma ativação eficiente. Em relação as proporções de ativação, ambas se mostraram bem eficientes. A respeito do NI, em ambas as proporções o CA-SM mostrou-se superior ao mínimo exigido para carvões comercializados, 600 mg g⁻¹, conforme a norma EB-2133 (ABNT, 1991) porém, o CA 3:1 mostrou-se mais microporoso.

Leonardo Henrique et al (2017), encontrou para o farelo da SM 37% de celulose e, segundo com Ioannidou (2007), precursores ricos em celulose dão origem a materiais mais ricos em microporos, confirmando os resultados obtidos no NI.

Tabela 2 – Resultados dos testes: IAM e NI

Amostra	IAM (mg g ⁻¹)	NI (mg g ⁻¹)
CA-SM 2:1	619,4715±2,1363	699,165±23,072
CA-SM 3:1	596,330±0,001	874,320±3,008
SM in natura	10,002±0,069	-

Fonte: Próprio Autor (2018).

CONCLUSÕES

As análises evidenciaram que a SM de fato é um bom precursor e que a ativação básica com NaOH foi efetiva. O material obtido apresentou um indicativo maior de microporosidade do que mesoporosidade, porém ambos os testes indicaram uma boa adsorção. Além disso, o CA-SM produzido obteve um NI superior ao mínimo exigido para a comercialização.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D1762-84: standard method for chemical analyses of wood charcoal**. Philadelphia, 2007. 2 p
- BANDOSZ, Teresa J.; ANIA, C. O. **Surface chemistry of activated carbons and its characterization**. In: Interface Science and Technology. Elsevier, 2006. p. 159-229.
- BRANDÃO, C.C.S.; SILVA, A.S. **Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado**. In: PÁDUA, V.L. (Org.). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 415-465.
- BRUM, Sarah. Silva. **Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir resíduos do beneficiamento do café**. Universidade Federal de Lavras. Lavras-Minas Gerais, Brasil, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS – ABNT, **Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo – MB-3410**. Rio de Janeiro, 1991B
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS – ABNT, **Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – especificações: EB – 2133**. Rio de Janeiro, 1991.
- CASTILLA, M. C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**. Granada: Universidade de Granada, 2004.
- CLAUDINO, Andréia et al. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003.
- CUBAS, Karina Guedes. **Avaliação do desempenho de carvões ativos usados na remoção de composto orgânicos de água naturais proveniente de cianobactérias e suas toxinas**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR. 2010. Disponível em: <<http://www.rbciamb.com.br>> Acesso em: 19 de março de 2018.
- DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela di B. **Métodos e técnicas de tratamento de águas**. 2.ed.São Carlos: RiMa, 2005.
- FERNANDES, Kendra D'Abreu Neto. **Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010. Disponível em: <http://www.pucrs.com.br>> Acesso em: 19 de março de 2018.
- FERRARI, Roseli Aparecida; COLUSSI, Francieli; AYUB, Ricardo Antonio. **Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá-aproveitamento das sementes**. Revista Brasileira de fruticultura, v. 26, n. 1, p. 101-102, 2004.
- IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.. **Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review**. Renewable And Sustainable Energy Reviews, Thessaloniki, v. 11, n. 9, p.1966-2005, dez. 2007.
- MOCELIN, C.; **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 113f. Dissertação (Mestrado em engenharia) - Departamento de pesquisa e pós-graduação, Programa de pós-graduação em engenharia mecânica e de materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.



MORENO, R. M.; JUNIOR, E.C. A.; FRANCO, T. T. **Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno.** In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2005, São Paulo.

Oliveira, L. F.; Nascimento, M. R. F.; Borges, S. V.; Ribeiro, P. C. N.; Ruback, V. R. 2002. **Aproveitamento alternativo da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*deg.) para produção de doce em calda.** Food Sci. Technol (Campinas) 22:259-262.

PEREIRO, R. J. S. **Carvões ativados como catalisadores em reações de produção de aromas.** 2016. 98 f. Tese de Doutorado. Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Caparica, 2016.

SILVA, L. A. **Avaliação catalítica de ferro sobre carvão ativado oriundo da casca de amendoim na degradação do azul de metileno.** 2014. 127 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

SYRED, C. et al. **A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP).** Fuel, London, v.85, n. 10/11, p. 1566-1578, July/Aug. 2006.

TOCCHINI, R. P. **III Processamento: produtos, Caracterização e Utilização.** In: Maracujá: cultura, matéria-prima e aspectos econômicos. 2. ed. Revista e ampliada. Campinas: Ital, 1994. p. 161-175.

WU, F.; et al. **Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 283, p. 49-56, 2005

ZANETTI, Leonardo Henrique et al. **BY-PRODUCT OF PASSION FRUIT SEED (*Passiflora edulis*) IN THE DIET OF BROILERS.** Canadian Journal of Animal Science, n. ja, 2017.