

Produção de carvão ativado a partir da semente de maracujá utilizando ácido fosfórico

Activated charcoal production from passion fruit seed using phosphoric acid

RESUMO

Sementes de maracujá, que geralmente são descartadas, possuem alto valor de lignina, fibras e lipídios, que poderiam ser reaproveitadas para desenvolvimento de novos estudos e gerar valor agregado, como por exemplo, a produção de carvão ativado. A semente de maracujá desengonduada (resíduo após extração de lipídios) foi utilizada como precursor na produção de carvão ativado por possuir baixo teor de umidade (7,9709%), alto teor de voláteis (99,1030%), baixo teor de cinzas (0,8862%). Essa biomassa foi ativada quimicamente com H_3PO_4 . A ativação foi realizada a $750^\circ C$ na proporção de 2:1 (v/m) e o material adsorvente obtido foi caracterizado por meio da análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Número de iodo ($477.076 \pm 38.650 \text{ mg g}^{-1}$) e Índice de azul de metileno ($487.532 \pm 2.179 \text{ mg g}^{-1}$).

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo. Ácido Fosfórico. Ativação Química.

ABSTRACT

Seeds of passion fruit, which are generally discarded, have a high value of lignin, fiber and lipids, which could be reused for the development of new studies and generate added value, such as the production of activated carbon. The desiccated passion fruit seed (residue after lipid extraction) was used as a precursor in the production of activated carbon because it has low moisture content (7.9709%), high volatile content (99.1030%), low ash content (0.8862%). This biomass was chemically activated with H_3PO_4 . Activation was performed at $750^\circ C$ in proportion of 2:1 and the adsorbent material was characterized by Fourier transform analysis (FTIR), iodine number ($477.076 \pm 38.650 \text{ mg g}^{-1}$) and the methylene blue index ($487.532 \pm 2.179 \text{ mg g}^{-1}$).

KEYWORDS: Waste. Phosphoric Acid. Chemical activation

Vinícius Higuti
vinihiguti@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

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

Fernando Alves da Silva
fernandoa@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Deiviti Filipe Impossetto
deivitiimpossetto@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Lucas Fenato Sanches
lucasfenato@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

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

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

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



INTRODUÇÃO

O CA é um material de base carbonácea que contém uma estrutura interna de poros bem desenvolvida com uma elevada área superficial e alta porosidade que consiste em micro, meso e macroporos (MONTANÉ et al., 2005).

Os grupos funcionais existentes na superfície do CA fazem dele um material versátil, podendo ser utilizado, tanto no tratamento de água, tratamento de ar, na remoção de resíduos industriais, na purificação de substâncias para a indústria farmacêutica, na adsorção de gases, tratamentos de efluentes, entre outros (COLEMAN et al., 1991).

Trabalhos de pesquisas relatam a produção de CA utilizando como material precursor diversos tipos de biomassa residuais como casca de coco, semente de laranja, casca de arroz, cascas de laranja, borra de café, sementes de melão, entre outras. As características ideais para um precursor de CA são precursores que possuem baixa umidade, alto teor de carbono fixo e poucas cinzas. A semente de maracujá por exemplo, atende essas características e ainda possui cerca de 44,65% de fibras, tendo alta quantidade de lignina, que é um polímero orgânico complexo que une essas fibras, aumentando a rigidez da parede celular vegetal.

Uma vez escolhido o precursor de carbono, a produção do carvão ativado envolve, basicamente, a ativação e a carbonização (dependendo do ativante), para o desenvolvimento dos poros internos. A ativação consiste em alguma forma de ataque físico ou químico. Na ativação física há a carbonização do material e em seguida a ativação é feita por gases oxidantes (como o CO_2 por exemplo), vapor ou ar. No caso da ativação química, que foi a utilizada nesse trabalho, consiste da impregnação do precursor com agentes químicos, como: ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2), hidróxidos de metais alcalinos (como hidróxido de sódio e potássio (NaOH e KOH , respectivamente), seguida pela carbonização em temperaturas que variam entre 500 à 800°C (BRITO et al., 2017).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo a utilização da semente de maracujá para a produção de CA, utilizando o ácido fosfórico como agente ativante.

MAERIAL E MÉTODOS

As sementes de maracujá, foram fornecidas pela empresa Polpa Norte, localizada na cidade de Japurá-Pr. Foram realizadas extrações de lipídios dessas sementes e o resíduo gerado foi utilizado como precursor do CA. Inicialmente, a amostra foi triturada em liquidificador de aço inox, posteriormente, foi realizado uma lavagem com água destilada, a fim de remover possíveis resíduos e secas em estufa a 100°C por 24 horas. As sementes foram peneiradas e separados granulometricamente (14mm), em seguida foram estocadas adequadamente para posterior análises. Os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo das sementes de tamarindo serão determinados de acordo com ASTM D1762-84. As propriedades térmicas do precursor foram investigadas a partir de análises termogravimétricas (TGA), usando analisador termogravimétrico (modelo Shimadzu TGA-50) sob fluxo de Ar de 1050 mL min⁻¹. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente à 800°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

O CA a partir das sementes de maracujá (CA – SM) foi preparado através da ativação química utilizando H₃PO₄(85%) como agente ativante. O CA avaliado foi produzido a uma temperatura de 750°C na razão de 2:1 (H₃PO₄: precursor, v:m). Uma massa do precursor foi introduzida em um reator de aço inoxidável (volume 180 cm³, com tampa removível e furos para passagem de gases). O reator, contendo a mistura foi mantido em estufa à temperatura de 60°C por 24 h, obtendo assim um material impregnado com ácido. Este material foi levado à mufla a 10°C min⁻¹ a partir da temperatura ambiente à 750°C sob fluxo de N₂ (100 cm³ min⁻¹) durante 1,5 h. O material obtido foi lavado com solução aquosa de NaOH (0,1 mol L⁻¹) e com água destilada até o pH alcançar 6,5, e em seguida seco em estufa por 24 h à 100°C. 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.

Utilizou-se dos métodos Índice de Azul de Metileno (IAM), Número de Iodo (NI) e FTIR para a caracterização do material. O IAM, que significa a massa de azul de metileno removida por massa de carvão ativado utilizado, foi baseada nas metodologias de Mocelin (2017) e Moreno et al. (2005), O NI foi determinado pela metodologia ASTM D4607-94. Para a determinação dos grupos funcionais presentes na composição do material adsorvente foi feito o método de titulação de Boehm (BOEHM, 1994) e a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), usando um espectrofotômetro Bohem MB-100. Os espectros de FTIR foram registrados entre 4000 e 667 cm⁻¹ na resolução de 4 cm⁻¹.

A área específica do CA-SM (SAM) foi estimada a partir da adsorção do azul de metileno e foi obtida através da equação 2:

$$SAM(\%) = SAM^\circ \times b \quad (2)$$

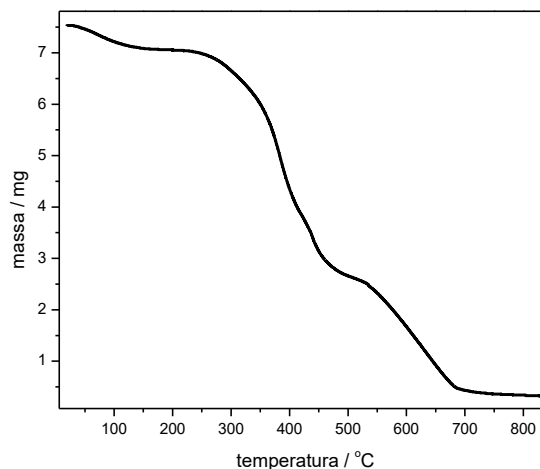
em que SAM° é a área específica do AM (1,93 m²mg⁻¹) e b é a capacidade máxima de adsorção de AM no CA-SM.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

É possível observar pela análise termogravimétrica da semente de maracujá *in natura* (Figura 1), que a primeira perda de massa é aproximadamente à 100°C e está relacionada com a perda de água (umidade), a segunda diminuição de massa, à aproximadamente 330°C se deve em função a perda de materiais voláteis.

Pensando no reaproveitamento das sementes de maracujá que geralmente são descartadas, é possível utilizá-las como material precursor para a produção de CA. A semente de maracujá pode ser considerada um bom precursor para a produção de CA porque possui alto teor de voláteis e baixo teor de umidade e cinzas (Tabela 1). O baixo teor de carbono fixo pode ser resolvido pela ativação química e elevação a altas temperaturas (Syred et al., 2006). O rendimento do CA foi de 61%.

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



Fonte: Próprio Autor (2019).

Tabela 1 – Caracterização da SM e do CA-SM

Propriedades	SM <i>in natura</i>	CA-SM
Umidade (%)	488,448±0,730	-
Voláteis (%)	3,915±0,169	-
Cinzas (%)	0,8862±0,0198	-
Carbono Fixo (%)	0,0108±0,0001	-
IAM (mg g ⁻¹)	3,915±0,169	487.532 ±2.179
SAM (m ² g ⁻¹)	7,556±0,327	911.311 ± 4.050
NI (mg g ⁻¹)	-	477.076 ± 38.650

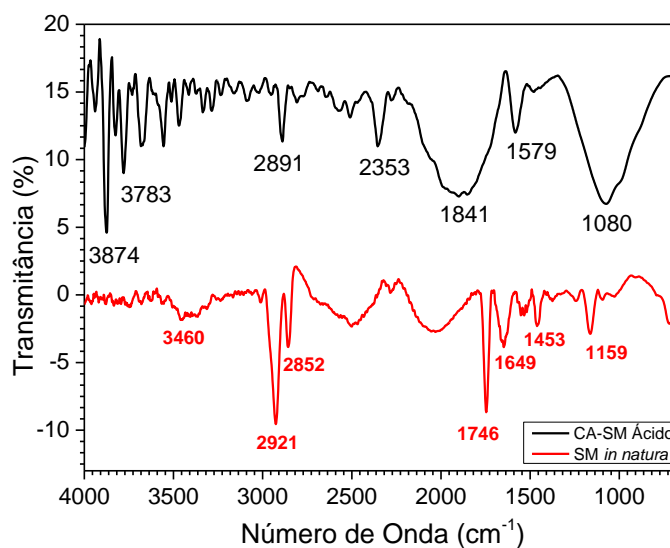
Fonte: Próprio Autor (2019).

A porosidade do CA pode ser determinada através do número de iodo (NI) e pelo índice de azul de metileno (IAM). O NI caracteriza ou não a presença de microporos presentes no CA, a análise se dá pela quantidade em miligramas de iodo adsorvido pela massa do carvão analisado. O NI típico para carvões ativados é de 900 mg g⁻¹, com valores maiores que 1000 para melhores classificações de carvão (Pereira, 2011).

O azul de metileno é um corante orgânico utilizado como modelo para diversos estudos de adsorção, entre eles, o mais importante é quanto a presença de mesoporos no CA, que segundo a IUPAC, corresponde ao diâmetro médio entre 2 e 50nm. O IAM representa a massa de azul de metileno removida por massa de adsorvente utilizada (Morais, 2014).

Tanto o IAM quanto o NI indicam que o carvão tem uma estrutura característica macroporosa e microporosa, isso pode ser comprovado também pela sua composição, a semente de maracujá possui um teor de lignocelulose (Ionnidou & Zanbaniotou, 2007). Através do IAM e do NI também foi possível observar que a ativação foi eficiente devido um aumento significativo da semente *in natura* para os CAs obtidos, entretanto, os CAs obtidos não atendem as normas recomendadas para carvões comercializados.

Figura 2 – FTIR CA-SM e SM *in natura*



Fonte: Próprio Autor (2019).

A análise de FTIR (Figura 2) fornece informações qualitativas dos grupos funcionais distribuídos na superfície do material adsorvente, mostrando os prováveis sítios nos quais a adsorção pode ocorrer. O espectro correspondente a SM apresentou uma banda larga centrada em 3460 cm⁻¹ e atribuída ao grupo O-H de fenol, álcool ou ácido carboxílico; em 2921 e 2852 cm⁻¹ referente ao estiramento C-H de hidrocarbonetos; a absorção em 1746 e 1649 cm⁻¹ representam o grupo C=O de ácidos carboxílicos; as bandas em 1453 e 1159 cm⁻¹ correspondente a deformação axial de C-O e da deformação angular de O-H, respectivamente, nas quais são característicos para ácidos carboxílicos.

A respeito do CA-SM em 3800 cm⁻¹ e 3783 cm⁻¹ tem-se estiramento O-H, em 2891 cm⁻¹ temos C-H de alcano, 2353 cm⁻¹ tem-se O-H de ácido carboxílico, 1579 cm⁻¹ temos C=C de aromática, 1841 cm⁻¹ tem-se C=O de anidrido e em 1080 cm⁻¹ estiramento de C-O que pode ser de fenol, álcool ou ácido carboxílico.

CONCLUSÕES

Aproveitar as sementes de maracujá na produção de CA pode ser viável pois as sementes de maracujá indicam ser um bom precursor, além de apresentar eficiência na ativação química utilizando ácido fosfórico. O material obtido apresentou um indicativo maior de microporosidade do que mesoporosidade, porém ambos os testes indicaram uma boa adsorção.

REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials; Standart Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon/ D4607-94. <<https://www.astm.org/Standards/D4607.htm>>

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. Journal of Colloid and Interface Science, v. 287, n. 1, p. 14–24, 2005. <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15914144>>

BRITO, M.J.P.; VELOSO, C.M.; BONOMO, R.C.F.; FONTAN, R. DA C.I.; SANTOS, L.S. and MONTEIRO, K.A. Activated carbons preparation from yellow mombin fruit stones for lipase immobilization, Fuel Processing Technology. v. 156, p. 421–428, 2017. <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016306762>>

DJILANI, C. et al. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. Chemical Engineering Journal, v. 189-190, p. 203–212, 2012. <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712002732>>

MOCELIN, C., Pirólise de Lodo de Esgoto Sanitário: Produção de adsorvente e óleos combustíveis. Mestrado, 2007.

MONTANÉ, D.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; FIERRO, V. Activated carbons from lignin: Kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. Chemical Engineering Journal, v. 106, n. 1, p. 1–12, 2005. [3] DEMIRAL, H. et al. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. Chemical Engineering Research and Design, v. 89, n. 2, p. 206–213, 2011.

MORAIS, E. D. Produção de carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosniferalinn) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Natal, RN, 2014.

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

BOEHM, H. P. **Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons.** Carbon, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994. <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622394900310>>