

Produção de carvão ativado a partir de sementes de maracujá: processo convencional por pirólise e processo por ativação com micro-ondas.

Activated carbon production from passion fruit seeds: conventional pyrolysis process and microwave activation.

RESUMO

As indústrias de processamento de suco e da polpa de maracujá geram grandes quantidades de sementes de maracujá que atualmente não são reaproveitadas. Desta forma, busca-se uma alternativa para o aproveitamento desse resíduo como sua aplicação na produção de carvão ativado (CA). Assim, o presente estudo teve como objetivo produzir CAs a partir de sementes de maracujá por dois processos distintos (convencional e ativação por micro-ondas) utilizando como reagente ativante NaOH em proporção de 1:3 (g sementes: g NaOH). Obteve-se a partir desses materiais, rendimentos de 21,53 % para o carvão ativado com micro-ondas (CAM) e 43,82 % carvão ativado convencional por pirólise (CACP), capacidade de adsorção de azul de metileno de 7,96 e 7,59 (mg. g⁻¹) para CACP e CAM, comparáveis com a capacidade de adsorção do carvão ativado comercial (CAC) de 7,97 (mg. g⁻¹). Caracterizaram-se com ponto de carga zero de 6,06 e 8,12 para o CAC e para CACP respectivamente. Portanto, os materiais obtidos apresentaram resultados comparáveis e satisfatórios em relação à amostra de CA comercializada.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado. Sementes de maracujá. Resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

The passion fruit juice and pulp processing industries generate large quantities of passion fruit seeds that are not currently reused. Therefore, an alternative is sought for the utilization of this waste, such as the application in the production of activated carbon (AC). That way, the present study aimed to produce ACs from passion fruit seeds by two distinct processes (conventional and microwave activation) using as activating reagent NaOH in proportion 1:3 (g seeds: g NaOH) obtained from these materials, yields of 21,53 % for microwave activated carbon (MAC) and 43,82 % of conventional pyrolysis activated carbon (CPAC), adsorption capacity of methylene blue 7,96 and 7,59 (mg. g⁻¹) for CPAC end MAC, comparable with the adsorption capacity of commercial activated carbon (CAC) of 7, 97 (mg. g⁻¹). Characterized with point of zero charge 6,06 and 8,12 for the CAC end for CPAC, respectively. Thus, the materials obtained presented results comparable and satisfactory for the sample of AC marketed.

KEYWORDS: Activated carbon. Passion fruit seeds. Agroindustrial waste.

Indiana Bersi Duarte
Ind_yana@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

Fernanda Lini Seixas
fernandalini@outlook.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

Jose Eurico Bento Guimaraes
joseeuricobentoquimaraes@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

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

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado:

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



INTRODUÇÃO

Atualmente, no Brasil o processamento do suco e da polpa de maracujá produz cerca de 35.000 toneladas de resíduos na agroindústria de alimentos, tais como cascas e sementes que representando cerca de 70% do fruto (EMBRAPA, 2018). Uma alternativa para o aproveitamento desses resíduos seria sua aplicação na produção de um produto de maior valor agregado, como a sua utilização para a produção de carvão ativado (CA).

A produção desse material carbonáceo se dá por meio de duas etapas distintas, sendo uma etapa de pirólise seguida da ativação, as quais são dependentes das condições de temperatura e de tempo utilizadas. Logo, o tratamento térmico empregado no processo de obtenção de CAs, pode ser realizado em forno mufla, utilizando elevadas temperaturas com maior tempo de tratamento (NUNES, 2009), como também em forno micro-ondas, onde o processo de ativação é mais rápido e de considerável redução de consumo energético.

O carvão ativado é caracterizado por possuir uma elevada área superficial específica e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere boa propriedade de adsorção. Pode ser usado como um material adsorvente com diversas aplicações tanto em fase gasosa quanto líquida (MACEDO, 2005), entre elas, a adsorção de efluentes têxteis, como exemplo, o azul de metileno.

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico muito empregado na indústria têxtil em tingimento de tecidos de algodão e lãs. Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos é utilizado muitas vezes como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (LIU et al., 2012). Assim, o presente estudo teve como objetivo o aproveitamento de um resíduo da indústria de produção de polpas (sementes de maracujá) para a produção de CA's e sua possível aplicação no tratamento de soluções sintéticas de corante têxteis.

MATERIAIS E MÉTODOS

As sementes de maracujá (SM) foram coletadas na empresa Polpanorte (Indústria produtora de polpa de frutas) localizada na cidade de Japurá-PR. Após a coleta as sementes foram lavadas em água corrente e secas em estufa a 100 °C por 24 h. Os teores de umidade e cinzas foram determinados conforme a metodologia descrita em ASTM D1762-84, as propriedades térmicas da semente *in natura* foram investigadas a partir de análise termogravimétrica (TGA) utilizando um equipamento Shimadzu TGA-50. As amostras foram aquecidas de 25 a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ de 30 mL min⁻¹.

As amostras de sementes foram submetidas a um tratamento térmico conduzido em um reator de aço inox inserido em um forno tubular, o material foi submetido a uma pirólise sob um fluxo de nitrogênio (150 mL min⁻¹) com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e patamar de 2 h a 500 °C. O carvão obtido

foi submetido a uma ativação química com NaOH 1:3 (g carvão: g reagente), segundo metodologia de Schettino Jr. (2004).

Posteriormente, foi submetido a dois processos de ativação distintos. Um processo em forno micro-ondas, utilizando um reator de cerâmica com tampa de silicone com tempo de exposição de 4,23 min, conforme metodologia de Foo et al., (2013). E outro processo em forno mufla a 500 °C e tempo de exposição de 60 min segundo metodologia proposta por Schettino Jr. (2004). Os CAs obtidos foram lavados com ácido clorídrico (0,1 M), em seguida com água deionizada até um pH em torno de 6 e 7, após esse processo o material foi seco em estufa a 100 °C. Os materiais obtidos foram submetidos a um peneiramento, utilizando-se para testes, amostras retidas entre as aberturas de 0,053 a 0,150 mm para o carvão ativado com micro-ondas (CAM) e 0,090 a 0,150 mm para o carvão ativado convencional por pirólise (CACP). O rendimento de cada processo foi calculado conforme a Eq. (1).

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

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

Foi realizada a caracterização das amostras de CAs. O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado segundo metodologia de Reegalbuto et al. (2004). A capacidade de adsorção do corante AM foi determinada utilizando-se 50 mg de CA em 20 mL de solução de AM (20 mg L⁻¹), sob agitação lenta, temperatura de 30 °C e 150 min. Uma amostra de CA comercial (CAC) granular (0,370 a 0,833 mm) da marca Carbomafra foi usada para comparação. A concentração de AM foi determinada por espectroscopia, com o uso de um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis modelo G6850A. A quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente foi calculada conforme indica a Eq. (2).

$$q = \frac{C_i - C_f}{m_{ads}} * V \quad (2)$$

onde C_i é concentração inicial de AM, C_{te} a concentração de AM no tempo final do experimento, m_{ads} massa de adsorvente utilizada e V o volume da solução.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 são apresentados os resultados para caracterização da semente de maracujá.

Tabela 1 – Teores de umidade e cinzas para a semente de maracujá sem tratamento.

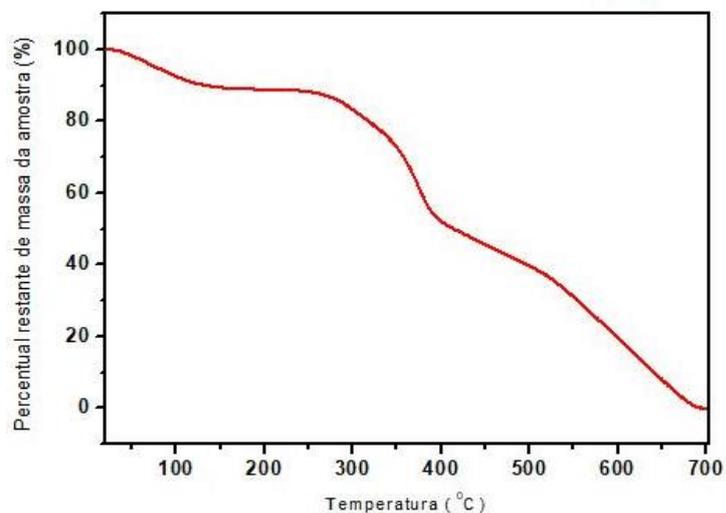
Propriedades	Sementes <i>in natura</i>
Umidade (%)	6,87
Cinzas (%)	1,27

Fonte: Autoria própria (2019).

A SM apresentou um baixo teor de umidade e cinzas, características estas que são importantes na escolha de um bom precursor para a produção de CA. De acordo com Silva (2014) um baixo teor de umidade proporciona uma boa estabilidade física e química ao material.

A análise termogravimétrica permite determinar a estabilidade térmica dos adsorventes e fornece dados quantitativos em relação as perdas de massa em função da temperatura, possibilitando otimizar o processo de carbonização e ativação. De acordo com a Figura 1 observa-se uma perda significativa de massa em torno de 280 °C, provavelmente devido à degradação de celulose e hemicelulose, seguida de outro estágio de decréscimo, observado a partir de aproximadamente 360 °C devido à degradação da lignina e outros componentes.

Figura 1 - Análise termogravimétrica para a semente de maracujá.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na etapa de preparação dos CA's foram obtidos rendimentos de 21,53% para o CAM e 43,82% para o CACP. Estes resultados são comparáveis ao CA obtido a partir de sementes de uva, Purnomo et al. (2018) alcançaram rendimentos de 35% com tempo de ativação de 60 min e patamar de 600 °C em forno mufla.

Os resultados obtidos para a capacidade de adsorção (q) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Capacidade de adsorção dos carvões ativados.

Adsorventes	q (mg . g ⁻¹)
CACP	7,96
CAM	7,59
CAC	7,97

Fonte: Autoria própria (2019).

Ao comparar estes valores com materiais semelhantes citados na literatura, verifica-se que a capacidade de adsorção dos CA's de sementes de maracujá apresentou-se baixa. Kumar e Kumaran (2005) trabalhando com sementes de manga obtiveram um valor de 27 mg de AM/g de CA, com concentração inicial de 20 mg L⁻¹. Saygili et al (2015) utilizando resíduos de uva obtiveram uma capacidade de adsorção de 395 mg de AM/g de CA, com concentração inicial de 200 mg L⁻¹ de corante. Entretanto, é importante salientar que os materiais estudados por estes autores foram sintetizados em outras condições.

O PCZ para CAC está na região de 6,06 e o PCZ para CACP apresenta-se em torno de 8,12. Materiais sólidos em contato com soluções com pH abaixo do seu PCZ mantém sua superfície carregada positivamente. No entanto, adsorventes em contato com soluções líquidas com pH acima do seu PCZ mantém sua superfície carregada negativamente. De acordo com Ribeiro et al. (2011), adsorventes carregados positivamente favorecem a remoção de materiais aniônicos e adsorventes com carga superficial negativa são mais eficazes para a remoção de materiais catiônicos. Portanto, o CACP é preferencialmente mais indicado para remoção de corantes catiônicos, tal como o azul de metileno.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se verificar que a semente de maracujá se apresenta como matéria-prima de grande potencial para a produção de carvão ativado. Os CA's apresentaram bons rendimentos, e o CACP mostrou-se um adsorvente viável para remoção de corantes catiônicos. É importante ressaltar a importância de adaptação do reator no forno micro-ondas indicando a necessidade de se trabalhar com um reator de quartzo.

REFERÊNCIAS

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Processo de extração do óleo da semente de maracujá**. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-desolucoes-tecnologicas/-/produto-servico/2545/processo-de-extracao-do-oleo-da-semente-de-maracuja>. > Acesso em: 22 Jun. 2019.

FOO, K.Y. et al. *Bioresource Technology*, v.133, p. 599-605, 2013.

KUMAR, K. V.; KUMARAN, A. Removal of Methylene Blue by Mango Seed Kernel Powder. *Biochemical Engineering Journal*, v.27, p.83-93, 2005.

LIU, T. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Bio interfaces*, v. 90, p. 197-203, 2012.

MACEDO, J. de S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativo mesoporoso.** Dissertação (Mestrado em Química) - UFS. São Cristóvão, 2005.

NUNES, A. A.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L.S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresour. Technol.*, v.100, p.1786-1792, 2009.

PURNOMO, C.W.; CASTELLO, D.; FIORI, L. Granular Activated Carbon from Grape Seeds Hydrothermal Char. **Appl. Sci**, v.8, p.331, 2018.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illionis. Chicago, 2004.

RIBEIRO, G. A. C. et al. Casca de arroz in natura e tratada com ácido nítrico como adsorventes para remoção do corante têxtil violeta brilhante remazol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 51., 2011. São Luís. **Anais...** São Luís, 2011.

SAYGILI, H.; GUZEL, F.; ONAL, Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 84-93, 2015.

SCHETTINO JR, M. A. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**, Dissertação (Mestrado em Física) – UFES. Vitória, p.32-44, 2004.

SILVA, L. A. **Avaliação catalítica de ferro sobre carvão ativado oriundo da casca de amendoim na degradação do azul de metileno.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.