

Produção e caracterização de carvão de semente de tamarindo ativado quimicamente com NaOH

Production and characterization of tamarind seed carbon activated chemically with NaOH

RESUMO

As indústrias alimentícias e farmacêuticas utilizam o tamarindo como fonte de matéria-prima para a produção de pastas, sucos e remédios. Durante a produção, as sementes e cascas são descartadas e somente a polpa é utilizada, gerando resíduos. A busca por métodos para reaproveitamento de resíduos estão sendo desenvolvidos, como a produção de carvão ativado. Assim, este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de produzir um material adsorvente, de baixo custo, utilizando como precursor as sementes de tamarindo por meio da ativação química, hidróxido de sódio (3:1 m/m). O material adsorvente obtido foi caracterizado por meio da análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), pH no ponto de carga zero (6,87), método de Boehm, TG, MEV e BET. O tamarindo demonstra ser um bom precursor para a produção de carvão ativado por apresentar baixo teor de umidade (6,5951±0,2294 %), baixo teor de cinzas (1,9883±0,0156 %) e elevado teor de compostos voláteis (97,9690±0,0155 %). A partir do FTIR foi possível determinar os grupos funcionais presentes na superfície do material e para confirmar esta técnica foi realizado o método de Boehm que confirma a característica básica da superfície do CA. Com o MEV é possível observar os poros formados e confirma-se a partir da análise do BET as propriedades texturais do CA, comprovando a eficiência da ativação e evidenciando a característica mesoporosa.

PALAVRAS-CHAVE: Ativação química. Resíduo. Adsorção.

ABSTRACT

The food and pharmaceutical industries use tamarind as a source of raw material for the production of pasta, juices and medicines. During production, seeds and husks are discarded and only the pulp is used, generating waste. The search for methods of reusing waste is being developed, such as the production of activated carbon. Thus, this work was developed with a good idea of producing a low cost adsorbent material, using tamarind seeds as a precursor through chemical activation, sodium hydroxide (3: 1 m / m). The adsorbent material was used for infrared analysis with Fourier transform (FT-IR), pH without zero load point (6.87), Boehm method, TG, MEV and BET. Tamarind demonstrates to be a good precursor for the production of activated carbon because it has low moisture content (6.5951 ± 0.2294%), low ash content (1.9883 ± 0.0156%) and high content of volatile compounds (97.9690 ± 0.0155%). From the FTIR, it was possible to determine the groups presented on the surface of the material and to confirm this technique, the Boehm method was performed, which confirms the basic characteristic of the CA surface. With SEM, it is possible to observe the formed pores and confirm from the BET analysis as

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



textural properties of the CA, proving the activation efficiency and evidencing the mesoporous characteristic.

KEYWORDS: Chemical activation. Residue. Adsorption.

INTRODUÇÃO

O carvão ativado (CA) é um material altamente poroso e adsorvente, suas propriedades o tornam um excelente material para a remoção de poluentes, como em tratamento de água e efluentes. A produção de CA ocorre, basicamente, em duas etapas: carbonização e ativação. Na carbonização, ocorre o processo de liberação de compostos voláteis e formando carbono fixo (PEZOTI et al., 2016). Após o processo de carbonização, ocorre a ativação. A ativação química é a impregnação de um agente ativante no material carbonizado e, em seguida, passam por um tratamento térmico com atmosfera inerte, gerando poros, que se tornam bem acessíveis quando o agente ativante é retirado na etapa de lavagem (SILVA, 2014).

Na busca por matéria-prima de baixo custo para a produção de CA, nota-se que uma grande quantidade de resíduos são descartados sem destinação, como por exemplo as atividades industriais e agrícolas. Desse modo, busca-se uma destinação adequada para estes resíduos, sendo utilizados como novas fontes para a produção de CA. Essas fontes se tratam de casca de arroz (REIS, 2015), endocarpo de coco da baía (MANGUEIRA, 2014), cascas de romã (AMIN et al., 2009), bagaço da cana-de-açúcar (AMIN, 2008) e entre outros resíduos que estão sendo estudados.

Nota-se que o tamarindo é mais utilizado para o preparo de sucos, doces, sorvetes, pastas e bebidas a partir da polpa, sendo descartadas as sementes e aumentando os resíduos industriais sem destinação. Visto isso, as sementes de tamarindo (ST) podem ser aproveitadas para a produção de CA, necessitando de estudos que comprovem seu potencial (REIS, 2013). Nesse contexto, o presente estudo visa a utilização das sementes de tamarindo como material precursor para a produção de CA através da ativação química com NaOH.

METODOLOGIA

CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES DE TAMARINDO

As ST foram adquiridas em um sítio localizado em Santa Fé do Sul, São Paulo, Brasil. Inicialmente, a amostra foi triturada em liquidificador de aço inox, e, foi realizada uma lavagem com água destilada. Posteriormente, foram secas em estufa a 100°C por 24 h, peneiradas e separadas granulometricamente (1,18 mm) e, em seguida, foram estocadas adequadamente para análises posteriores. Os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo foram determinados de acordo com ASTM D1762-84. A Análises Termogravimétricas (TG) foi realizada usando analisador termogravimétrico (modelo Shimadzu TGA-50) sob fluxo de Ar de 50 mL min⁻¹. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente a 800°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

O CA-ST foi preparado em duas etapas, carbonização seguida por ativação química com NaOH. A etapa de carbonização foi realizada utilizando 6,0 g do material precursor, os quais foram colocados em um reator tubular de aço inoxidável com um volume de 180 cm³ e tampas removíveis com orifícios para a entrada e saída de gases. O reator foi aquecido em um forno mufla (modelo Zezimaq FHMP), a 10°C min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até 400°C, e sob fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹), o qual foi mantido por 2 h, resultando em um material carbonizado (MC). A etapa subsequente de ativação foi realizada utilizando uma proporção de impregnação de 3:1 (m/m) de NaOH:MC. Para cada fração de NaOH:MC foram adicionados 10,0 mL de água destilada sob agitação mecânica durante 2 h e depois colocados na estufa a 130°C por 12 h. A amostra seca foi levada à mufla a 10°C min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até 750°C, sob fluxo de N₂ (100 cm³ min⁻¹) durante 1,5 h. Após o resfriamento, o CA-ST resultante foi lavado com HCl (0,1 mol L⁻¹) seguido por água destilada, até pH~6,5, para a remoção dos resíduos do agente ativador e, em seguida, seco na estufa por 4 h à 100°C.

CARACTERIZAÇÃO DO CA-ST

As propriedades texturais foram caracterizadas por isotermas de adsorção-desorção de N₂ a 77K, usando um analisador de área de superfície QuantaChrome Nova1200. As Imagens SEM foram obtidas usando um scanner microscópio eletrônico (Shimadzu SS 550). A análise de TG foi usando analisador termogravimétrico (modelo Shimadzu TGA-50) sob fluxo de Ar de 50 mL min⁻¹. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente a 800°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. O FTIR foi feita por meio de um espectrofotômetro Bomem MB-100, o qual as amostras foram misturadas com KBr e prensadas em forma de pastilhas, assim os espectros de FTIR foram registrados entre 4000 e 667 cm⁻¹ na resolução de 4 cm⁻¹. As análises foram realizadas tanto para as sementes quanto para as CA. Em seguida, as características químicas da superfície de AC-GS foram avaliadas por titulação de Boehm (BOEHM, 1994) e o PCZ foi determinado de acordo com os métodos propostos por Regalbuto e Robles (2004).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR

O material precursor apresentou características favoráveis para a produção de CA, os valores da composição centesimal são demonstrados no Tabela 1.

Tabela 1 - Composição centesimal da semente de tamarindo (ST).

Propriedades	Porcentagem (%)
Cinzas	1,9883±0,0156
Umidade	6,5951±0,2294
Voláteis	97,9690±0,0155
Carbono fixo	0,0427±0,0002

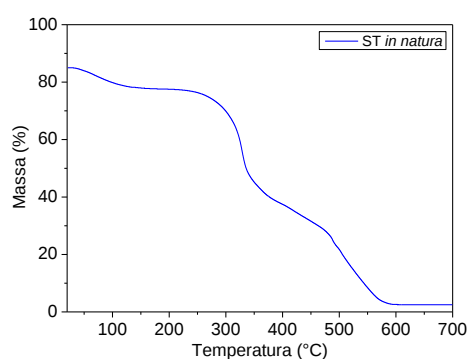
Fonte: Próprio autor (2019).

Os teores de umidade e cinzas obtidos para a ST foram baixos, favorecendo a utilização da ST para a produção do CA. Segundo (ACHARYA et al., 2009) as cinzas para a produção de CA não é necessária, sendo composta principalmente por minerais; já o baixo teor de umidade possibilita a melhor estabilidade química e física do CA (SILVA, 2014). Outro ponto favorável é o alto teor de compostos voláteis que indica um maior número de compostos orgânicos, confirmando o baixo teor de cinzas, mostrando que são inversamente proporcionais (PEREIRO, 2016).

Espera-se que o precursor tenha um alto teor de carbono fixo, para que haja um aumento da área específica e de porosidade. Entretanto, a ST apresentou um baixo teor de carbono. Froehlich e Moura (2014) relatam que um dos fatores que podem causar a diminuição do carbono fixo é quantidade de lignina, pois ela contribui em grande parte para a formação de carbono fixo, ou seja, quanto maior o teor de lignina maior será o teor de carbono fixo e para a ST este teor é muito baixo. Segundo Syred et al., (2006) quanto maior a temperatura de carbonização, menor a quantidade de sólido produzido, maior o aumento da produção de gases e um aumento na concentração de carbono fixo na fração sólida, assim, mesmo com o teor baixo de carbono fixo, o tamarindo pode ser um bom precursor para a produção de CA.

A ST também foi caracterizada por TG para avaliar o seu comportamento térmico. Essa técnica contribui para o estudo da estabilidade térmica e o padrão de decomposição do amostra, sendo precisa e simples, gerando a termograma apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Análise Termogravimétrica da ST *in natura*.



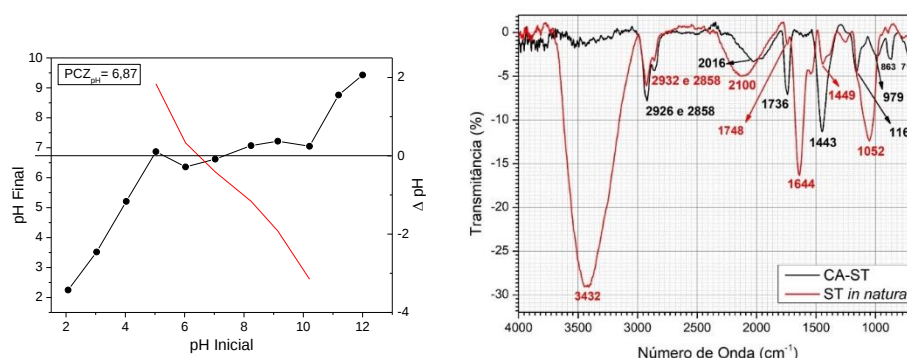
Fonte: Autoria própria.

No TG da ST *in natura* são apresentados duas perdas de massa. A primeira mudança de massa é observada até 150°C, referente à perda de umidade, que segundo Alpizar-Reyes et al., (2017) está associado a natureza hidrofílica dos grupos funcionais presentes nos xiloglucanos, que por sua vez se refere a um polissacarídeo presente na ST. A segunda variação de massa entre as temperaturas de 275°C e 600°C, pode ser atribuída a decomposição térmica do polissacarídeo, confirmando o alto valor de voláteis na ST (CERQUEIRA et al., 2011).

CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O PCZ para o CA-ST para definir qual o melhor pH de adsorção, apresentado na Figura 2(a). De acordo com os resultados obtidos, o PCZ do CA-ST é 6,87. Este valor é semelhante ao encontrado por Pezoti et al., (2016) no estudo de remoção de amoxicilina com carvão ativado microporoso produzido a partir de sementes de goiaba ativado com NaOH (3:1) e obtiveram resultados de PCZ de 6,74.

Figura 2 – (a) Gráfico do pH final e Δ pH versus pH inicial para o CA-ST e (b) Espectro de FTIR da amostra de CA-ST e ST *in natura*.



Fonte: Autoria própria.

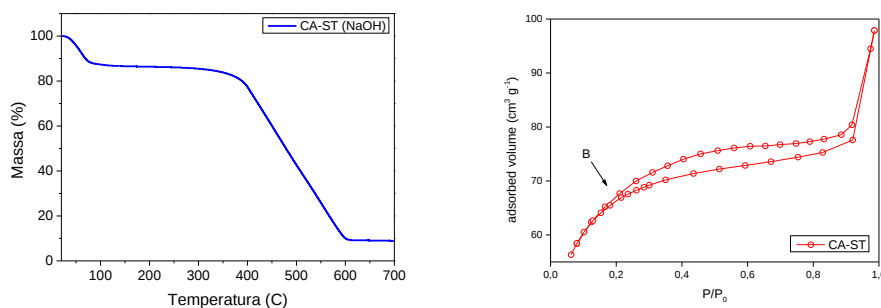
A Figura 2(b) mostra o espectro de infravermelho, em absorbância, da amostra de ST *in natura* e CA-ST. Através da análise do espectro de FTIR, observa-se que as bandas para a ST *in natura* estão em concordância com Andas e Satar (2018), sendo assim atribuídas: em 3432 cm^{-1} relacionado com a vibração de alongamento O – H de álcool, fenol ou ácido carboxílico; em 2932 e 2858 cm^{-1} referente ao estiramento C – H de hidrocarbonetos; em 1644 cm^{-1} atribuída para C=C de anel aromático; em 1052 cm^{-1} respectivo ao estiramento C – O; uma banda fraca em 1748 cm^{-1} atribuída à C=O de ácido carboxílico; na região de 2100 cm^{-1} correspondente a um padrão de aromáticos e em 1449 cm^{-1} atribuído ao estiramento CH_2 .

No espectro FTIR do CA-ST não se observa a banda referente ao estiramento O-H, confirmando que a ativação básica retirou o H^+ . Foram observadas as bandas em: 2926 e 2858 cm^{-1} correspondente ao estiramento de C-H de alcanos; na região de 2016 cm^{-1} atribuídas ao anel aromático; a banda em 1736 cm^{-1} característica do estiramento C = O apresentou-se com intensidade forte; as bandas em 1168 e 979 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento C – O, sendo característico a formação de duas bandas, uma mais forte e outra mais larga do que a outra; também observa-

se a C=C na região de 1443 cm^{-1} e na região de 710 cm^{-1} atribuída a alcanos de cadeia longa. Cabe ressaltar que após a carbonização e ativação com um agente básico a banda de -OH está ausente para o espectro do CA-ST, sugerindo grupos carboxilato (COO^-).

A análise termogravimétrica da amostra de CA-ST, Figura 3(a), demonstra duas perdas de massa. A primeira atribui à umidade presente na amostra. A segunda perda ocorre somente aos 400°C , se tratando da decomposição do material adsorvente. Este alto valor para a degradação nos indica que o CA produzido pode ser aplicado a altas temperaturas, mostrando eficiência do material produzido.

Figura 3 – (a) Análise Termogravimétrica do CA-ST e (b) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para o CA-ST.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Segundo Thomes et al., (2015) existem seis tipos de isotermas para a análise de adsorção/dessorção. Assim, analisando as isotermas apresentadas pela IUPAC, podemos classificar a isoterma para o CA-ST, apresentada na figura 3(b), como do Tipo IV(a). Este tipo de isoterma indica o comportamento de adsorção em mesoporos, que é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado, esse fato ocorre em adsorventes mesoporosos, onde um gás condensa em uma fase semelhante a um líquido em um poro a uma pressão menor do que a pressão de saturação do líquido. Para este tipo de isoterma, a adsorção inicial ocorre em monocamada-multicamada nas paredes do mesoporo, podemos explicar esse fato observando o ponto B mostrado na figura 7, que apresenta uma curvatura mais gradual, indicando a sobreposição de cobertura de monocamada e o início da adsorção de multicamadas.

No caso de uma isoterma do Tipo IV(a), a condensação no poro é acompanhada por histerese, que é quando as curvas de adsorção e dessorção não se coincidem. Isso ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura, neste caso a histerese começa ocorrer em poros maiores que 4 nm (THOLMES et al., 2015).

Tabela 2 - Estimativas pelo Método BET.

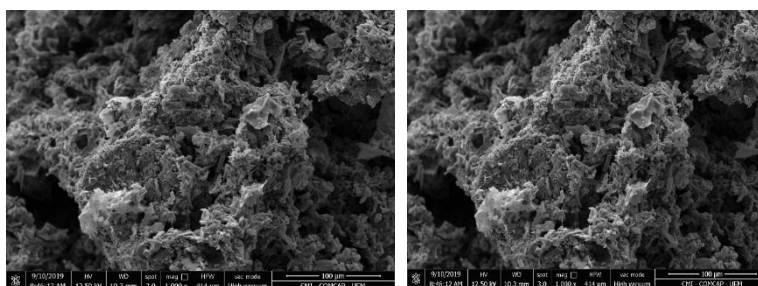
Propriedades	Porcentagem (%)
Volume de Poros	0,2069 $\text{cccm}^3 \text{g}^{-1}$
Volume de Mesoporos	0,154 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Volume de Microporos	0,053 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Área Específica	235,889 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Área de Mesoporos	128,409 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Área de Microporos	107,480 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Diâmetro Médio dos Poros	2,567 nm

Fonte: Próprio Autor (2020).

A partir da análise do BET, também podemos encontrar os valores de área específica e volume de poros, apresentados na tabela 2. Os valores que caracterizam a textura do CA não são tão elevados quanto aos esperados, mas é possível observar que há ativação do material carbonizado. Esses valores podem ser explicados a partir das características específicas do precursor, ou seja, a composição da semente do tamarindo influencia no resultado final, dependendo da quantidade de lignina e celulose. Precursores ricos em celulose dão origem a materiais mais ricos em microporos, já os mais ricos em lignina apresentam maior quantidade de macroporos (IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007). O que acontece é que quando em contato com a biomassa lignocelulósica, o NaOH, como agente redutor, consome primeiro as hemiceluloses, seguidas pelo restante das hemiceluloses a altas temperaturas; as celuloses e as ligninas também são degradadas e o NaOH restante deixando os vazios das cavidades celulares. As estruturas restantes da lignina não compostas podem produzir formas diferentes com aberturas grandes a médias na superfície do material carbonáceo (DAUD e ALI, 2004). Visto que o farelo da semente de tamarindo possui teores de 6,26%, 5,79% e 17,32% (PEREIRA, 2018) ambos de lignina, celulose e hemicelulose, respectivamente, explica-se os valores obtidos e predominância em mesoporos.

A micrografia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para avaliar a morfologia do material após a ativação do NaOH. As imagens MEV do CA-ST são mostradas na figura 4 em diferentes ampliações. As imagens SEM do CA-ST indicam as alterações da superfície após o processo de ativações, é perceptível que este material possui poros e também podemos observar que esses poros se tratam de mesoporos, comprovando o BET.

Figura 4 - Imagens do MEV do CA-ST.



Fonte: Próprio Autor (2019).

O hidróxido de sódio é amplamente conhecido como um agente de ativação eficaz para materiais de carbono desordenados. O alargamento dos poros promovido pelo NaOH está associado à redução e modificação oxidativa responsável pela separação e degradação das camadas gráficas o que leva ao desenvolvimento de porosidade (PEZOTI et al., 2016).

CONCLUSÃO

As análises mostraram que o carvão produzido a partir da semente de tamarindo através da ativação com NaOH, caracterizado neste trabalho, pode ser utilizado como um material adsorvente. O resultado possibilita um destino para esse resíduo, uma vez que seriam descartados no meio ambiente gerando um aumento no impacto ambiental. A partir do BET é possível concluir a mesoporosidade do material e avaliar futura aplicação.

REFERÊNCIAS

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; JÚNIOR, O. O. S.; VISENTAINER, J. V. ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778-788, 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 (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

REIS, A. R.; SILVA, N. C.; NEVES, U. M. Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz. **Desafios**, v. 2, p. 89-103, 2015.

MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

AMIN, N. K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of hazardous materials**, v. 165, n. 1-3, p. 52-62, 2009.

AMIN, N. K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. **Desalination**, v. 223, n. 1-3, p. 152-161, 2008.

REIS, P. M. C. L. **Extração e avaliação do potencial antioxidante dos extratos obtidos da semente do tamarindo doce (*Tamarindus indica*)**. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D1762-84: standard test method for chemical analysis of wood charcoal. **West Conshohocken**, 1984.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.

REGALBUTO, J. R., ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. 14 f. University of Illinois at Chicago, 2004.

ACHARYA, J.; SAHU, J. N.; MOHANTY, C. R.; MEIKAP, B. C. Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1-3, p. 249-262, 2009.

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.

FROEHLICH, P. L.; MOURA, A. Carvão vegetal: propriedades físico-químicas e principais aplicações. **Revista Tecnologia e Tendências**, v. 9, n. 1, p. 13-32, 2017.

SYRED, C.; GRIFFITHS, A.J.; SYRED, N.; BEEDIE, D.; JAMES, D. A clean, efficient system for producing Charcoal, Heat and Power (CHaP). **Fuel**, v. 85, n. 10-11, p. 1566-1578, 2006.

ALPIZAR-REYES, E. CARRILLO-NAVAS, H., GALLARDO-RIVERA, R., VARELA-GUERRERO, V., ALVAREZ-RAMIREZ, J., & PÉREZ-ALONSO, C. Functional properties and physicochemical characteristics of tamarind (*Tamarindus indica* L.) seed mucilage powder as a novel hydrocolloid. **Journal of Food Engineering**, v. 209, p. 68-75, 2017.

CERQUEIRA, M. A. SOUZA, B. W. S., SIMÕES, J., TEIXEIRA, J. A., DOMINGUES, M. R. M., COIMBRA, M. A., & VICENTE, A. A. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 179-185, 2011.

ANDAS, J.; SATAR, N. A. A. Synthesis and characterization of tamarind seed activated carbon using different types of activating agents: a comparison study. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 9, p. 17611-17617, 2018.

THOMMES, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

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.

DAUD, W. M. A. W.; ALI, W. S. W.. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. **Bioresource Technology**, Kuala Lumpur, v. 93, n. 1, p.63-69, maio 2004.

PEREIRA, S. S. **Compostos bioativos e caracterização de sementes de frutas tropicais**. Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2018.