

Produção de carvão ativado magnético a partir de semente de maracujá

Production of magnetic activated carbon from passion fruit seed

RESUMO

Indiana Bersi Duarte
Indianabersi@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

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

Bruno Rafael Del Rio Vieira
brunov@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

José Eurico Bento Guimarães
joseguimaraes@alunos.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.

As indústrias de processamento de suco e da polpa de maracujá geram grandes quantidades de resíduos sólidos que atualmente não são reaproveitados, entre os quais destaca-se as sementes de maracujá. Portanto, busca-se uma alternativa para o aproveitamento desse resíduo como sua aplicação na produção de carvão ativado magnético (CAM). Os materiais magnéticos quando aplicados em processos de adsorção podem ser facilmente separados a partir do uso de um campo magnético externo. Além disso, o material precursor é apresentado como uma alternativa de baixo custo. Assim, o presente estudo teve como objetivo produzir CAM a partir pirólise da semente de maracujá, seguida uma ativação química com hidróxido de sódio (NaOH) em proporção de 1:3 (g semente: g NaOH) e posteriormente, foi realizada a impregnação com cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em proporções de 1:2 (g CA: g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Obteve-se como resultado da pesquisa, um rendimento total do processo de preparação de 28,97% e capacidade magnética satisfatória.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção. Carvão ativado magnético. Semente de maracujá.

ABSTRACT

The passion fruit juice and pulp processing industries generate large quantities of solid waste that are not currently reused, in which the passion fruit seed stands out. Therefore, an alternative is sought for the utilization of this waste, such as the application in the production of magnetic activated carbon (MAC). Magnetic materials when applied in adsorption processes can be easily separated using an external magnetic field. In addition, the precursor material is presented as a low cost alternative. That way, the present study aimed to produce MAC from passion fruit seed pyrolysis, followed by chemical activation with sodium hydroxide (NaOH) in proportion 1:3 (g seeds: g NaOH) and subsequently, impregnation with ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was carried out in proportions of 1:2 (g activated carbon: g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). As a result of the research, a total yield of the preparation process of 28.97% and satisfactory magnetic capacity were obtained.

KEYWORDS: Adsorption. Magnetic activated carbon. Passion fruit seeds.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

Atualmente no Brasil o processamento de suco e da polpa de maracujá produz cerca de 35.000 toneladas de resíduos na agroindústria de alimentos como cascas e sementes, representando aproximadamente 70% do fruto (EMBRAPA, 2019). As sementes de maracujá podem ser utilizadas para a produção de óleo (PEREIRA et al., 2017), no entanto, uma quantidade considerável de resíduos sólidos não é aproveitada.

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). Uma vez que a aplicação do CA em processos de purificação ou tratamentos industriais possui custos elevados, busca-se obter tais adsorventes a partir de materiais precursores de baixo custo, sobretudo proveniente de resíduos industriais (OLIVEIRA et al., 2009).

O desenvolvimento de novos materiais adsorventes com síntese simples, alta capacidade de adsorção e fácil separação são condições altamente desejáveis (FAN, et al., 2012). Diante dessa perspectiva, nos recentes anos, a atenção de muitos pesquisadores tem sido voltada para a obtenção dos carvões ativados magnéticos (CAMs), visto que, para aplicações em processos de adsorção, são eficientemente removidos ou separados da solução a partir do uso de um campo magnético (ZHU et al., 2014), consequentemente, eliminando ou facilitando o processo de separação do adsorvente da solução.

A produção desse material carbonáceo se dá por meio de dois processos. No primeiro, o material precursor é submetido a uma etapa de pirólise seguida de uma etapa de ativação, as quais são fortemente dependentes das condições de temperatura e de tempo utilizadas. A etapa de ativação pode ser física ou química, com o propósito de se obter uma maior estrutura interna de poros e maiores valores de superfícies específicas. Em seguida, o CA é misturado com sais de ferro, ou com uma solução mistura co-precipitada de Fe (II) e Fe (III), e posteriormente submetido ao aquecimento com a finalidade de aprimorar as propriedades de porosidade e magnetização (ZHANG et al., 2013).

Desta forma, a combinação das propriedades do carvão ativado associadas as características magnéticas, produz um material com grande potencial de adsorção para remoção de poluentes de soluções aquosas (ZHANG et al, 2013), entre elas, a adsorção de fármacos presentes em efluentes (ILBAY et al., 2015).

Assim, este projeto teve como objetivos o aproveitamento de um resíduo da indústria de produção de polpas (sementes de maracujá) para a produção de carvão ativado com propriedades magnéticas.

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, secas em estufa da marca Solab, com recirculação e renovação de ar, a 100 °C por 24 h, e assim acondicionadas em embalagens de polietileno e armazenadas em freezer (-18 °C).

As amostras de SM inteiras tiveram a massa aferida e foram inseridas em um reator de aço inoxidável com um volume de 180 cm³ e tampa removível com dois orifícios para entrada e saída de gases. O reator contendo a amostra foi conduzido a um forno mufla, para a realização da etapa de pirólise sob um fluxo de nitrogênio (150 mL min⁻¹) com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até atingir um patamar 500 °C que foi mantido durante 2h. Após a pirólise as amostras permaneceram no forno até retornar a temperatura ambiente. A Figura 1 apresenta o reator que foi utilizado para a etapa de pirólise (a), e o forno mufla com o cilindro de N₂ que foram utilizados no trabalho (b).

Figura 1 – (a) Reator de aço inox; (b) forno mufla e cilindro de N₂ utilizados para o processo de pirólise.



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria (2020).

Para a etapa de ativação dos materiais, as sementes previamente pirolisadas foram submetidas à ativação química com hidróxido de sódio NaOH 1:3 (g carvão: g reagente) e umedecidas com água destilada, sob agitação mecânica durante 30 min, ao término, permaneceram na estufa a 110°C durante 12h. Após este tempo foram inseridas no reator de aço inoxidável e submetidas à pirólise em forno mufla sob fluxo de nitrogênio (150 mL min⁻¹) com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e patamar de 60 minutos a 500 °C, segundo metodologia proposta por Schettino Jr. (2004), com algumas modificações.

O CA obtido foi lavado com ácido clorídrico HCl (0,1 M), e posteriormente lavado repetidas vezes com água deionizada até um pH em torno de 6,0- 7,0, em seguida o material foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas.

Para a magnetização das amostras de carvão ativado foi utilizada a metodologia proposta por Cazetta (2014) com algumas modificações, o CA foi impregnado com cloreto férrico (FeCl₃.6H₂O) na razão de 2:1 e submetido à agitação com 10 mL de água destilada por 2 h. Decorrido este tempo, a mistura foi levada à estufa onde foi mantida a 120 °C para evaporação da água. Posteriormente, a mistura sólida foi transferida para o reator de aço inoxidável e levada ao forno mufla. A amostra foi aquecida a 700 °C, sobre um fluxo de N₂ de 100 mL min⁻¹, e taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ por 1,5 h. Após o aquecimento a amostra permaneceu no forno até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, submeteu-se a amostra ao processo de purificação com solução

de HCl ($0,1\text{mol L}^{-1}$) e água destilada na qual o sólido foi lavado várias vezes até que o líquido de lavagem alcançasse o valor de $\text{pH} \sim 6,5-7,0$.

Para prevenir que as amostras magnetizadas (CAM) sofressem reações oxidativas, estas foram liofilizadas utilizando-se o método modificado de Terroni (2020). O método consistiu em imergir as amostras em água destilada e congelá-las previamente, após o congelamento o material foi colocado em um liofilizador de bancada SL-404 da marca Solab, permanecendo durante 24 horas. Assim o teor de água das amostras foi reduzido sem danificar a estrutura do CAM. Após esse processo o material foi devidamente armazenado em embalagens de polietileno e vedado com papel filme para evitar a exposição das amostras à umidade do ar até serem utilizadas.

A capacidade magnética das amostras foi confirmada por meio da aproximação de um ímã.

O rendimento total do processo de preparação do carvão ativado (CA) foi determinado conforme a Eq. (1).

$$\text{rendimento CA (\%)} = \frac{mf_1}{mi} * 100 \quad (1)$$

Em que m_{f1} é massa seca de CA obtida (g) e m_i é massa seca inicial sementes de maracujá (g).

O rendimento da etapa de magnetização das amostras de CA foi determinado conforme a Eq. (2).

$$\text{rendimento CA (\%)} = \frac{mf_2}{mi_2} * 100 \quad (2)$$

Em que m_{f2} é massa seca de CAM obtida (g) e m_{i2} é massa seca inicial de CA de maracujá (g).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O processo de preparação do carvão ativado (sem magnetização) resultou em um rendimento de 30,73%. Após o processo de magnetização o rendimento encontrado foi de 28,97%. Portanto, é observado uma redução no rendimento, que segundo Cazetta (2014), se deve ao fato da degradação ocasionada pela frente de calor dos fornos convencionais a temperaturas em torno de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo possível obter maiores valores de rendimento quando esses materiais forem expostos a temperaturas mais brandas.

A capacidade magnética foi comprovada pela aproximação de um ímã que atraiu as partículas do CAM, como demonstra a Figura 2.

Figura 2 – Imagem do CAM produzido a partir das sementes de maracujá sendo atraídos por um ímã.



Fonte: Autoria própria (2020).

Após a liofilização do CAM, as amostras do adsorvente não sofreram oxidação do ferro utilizado no processo de magnetização.

Como proposta para trabalhos futuros esse material será caracterizado quanto às suas propriedades físico químicas (características texturais por adsorção de N₂, ponto de carga zero (PCZ)) e características morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

CONCLUSÃO

As sementes de maracujá apresentaram-se como um bom material precursor para a produção de carvões ativados com NaOH. As amostras de carvões foram magnetizadas de forma eficaz, apresentando um rendimento total de 28,97%. Tal capacidade magnética facilita de forma significativa a aplicação do material adsorvente no tratamento de efluentes em fase líquida, uma vez que dispensa os processos de filtração convencionais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a empresa Polpanorte pela doação das sementes de maracujá como também à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela disponibilidade do espaço físico e dos equipamentos, além de fornecer materiais para a realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

CAZETTA, A.L. **Síntese e caracterização de carvões ativados magnéticos (CAMs) da casca do coco (*Cocos nucifera*)**: Estudos de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo. Dissertação (Mestrado em Química) – UEM. Maringá, 2014.

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.

FAN, L. et al, *Synthesis of graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin for fast chromium removal*. *Journal of Materials Chemistry*, v.22, ed. 47, 2012.

ILBAY, Z. et al. *Isolation of naproxen from wastewater using carbon-based magnetic adsorbents*. *J. Environ. Sci. Technol*, v. 12, p.3545-3550, 2015.

OLIVEIRA, M. F. D. de M. et al. **Influência da concentração de Koh na produção de carvão ativado quimicamente com endocarpo de coco**. Associação Brasileira de P&B em Petróleo e Gás-ABPG. ANAIS DO 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, Fortaleza, 2009.

PEREIRA, M. G. et al. *Assessment of subcritical propane, ultrasound-assisted and Soxhlet extraction of oil from sweet passion fruit (Passiflora alata Curtis) seeds*. *J Supercrit Fluids*, v. 128, p. 338-348, 2017.

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

TERRONI, H.C. **Liofilização**. 2013. Disponível em:
<http://www.unilago.edu.br/revista/edicaoanterior/Sumario/2013/downloads/2013/LIOFILIZA%C3%87%C3%83O.pdf>. Acesso em: 27 Mar. 2020.

ZHANG, M. et al. 2013. **Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal**. *Bioresour. Technol*. v.130, p.457–462, 2013.

ZHU, X. et al. *Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal*. *Bioresource Technology*, v.154, p. 209-214, 2014.