



APROVEITAMENTO DA CASCA DE TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.) PARA SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO APLICADO NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL BRILHANTE FCF

Layza N. Sousa¹; Walinson F. Martins¹; Leonardo B. Cantanhede²

¹Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Maranhão – IFMA/Campus São Luís-Monte Castelo

²Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Maranhão – IFMA/Campus Codó

layza.nunes@acad.ifma.edu.br

Palavras-Chave: Adsorção; Carvão ativado; *Tamarindus indica* L.

Introdução

O acesso à água potável de qualidade é indispensável para preservar a saúde da população. Com o avanço das tecnologias, tornou-se comum o descarte de resíduos industriais, agrícolas e domésticos em ambientes aquáticos como rios, lagos e mares. Os corantes são amplamente utilizados por diversas indústrias, desde a fabricação de alimentos até o tingimento de tecidos. Contudo, muitos desses compostos apresentam características cancerígenas e mutagênicas, representando riscos à saúde (BILAL, *et al.*, 2018).

O tratamento de efluentes industriais, em sua grande maioria, demanda a utilização de processos físico-químicos e biológicos, tais como biodegradação, coagulação química, oxidação e flotação (SUBRAMANIAM; PONNUSAMY, 2015). Contudo, essas técnicas frequentemente apresentam elevado custo operacional e, em casos de efluentes com alto volume de fluxo, sua aplicação torna-se desafiadora. Diante desse cenário, destaca-se a necessidade de desenvolver e aplicar métodos que aliem eficiência à viabilidade econômica na remoção de contaminantes. Entre as abordagens alternativas avaliadas, a técnica de adsorção tem se sobressaído por suas vantagens operacionais e simplicidade de aplicação, especialmente na remoção de corantes industriais (SALEH, 2020).

A adsorção tem se consolidado como uma técnica eficiente na remoção de corantes presentes em efluentes industriais, destacando-se por sua simplicidade operacional e pela capacidade de remover elevadas concentrações de contaminantes sem a necessidade de degradação química. O processo sólido-líquido é amplamente utilizado em escala industrial, caracterizando-se pela transferência de massa do soluto da fase líquida para a superfície de um material sólido poroso (SANTOS-CLOTAS *et al.*, 2019). Nesse contexto, o carvão ativado é um dos adsorventes mais empregados, devido à sua alta área superficial, estrutura porosa, estabilidade térmica e variedade de grupos funcionais em sua composição química, fatores que contribuem significativamente para sua eficiência adsorptiva (THANG *et al.*, 2021).

A produção de carvão ativado pode ocorrer tanto a partir de fontes minerais quanto de biomassas. Neste contexto, as biomassas se destacam por apresentarem uma alternativa sustentável e de baixo custo, além de permitirem o aproveitamento de resíduos (SUBRAMANIAM; PONNUSAMY, 2015). Entre elas, a casca do tamarindo (*Tamarindus indica* L.) surge como um precursor promissor, por ser um resíduo agroindustrial abundante e rico em lignina, celulose e hemicelulose. Esses constituintes conferem características estruturais favoráveis à formação de carvões ativados com elevada porosidade e ampla área



superficial, propriedades essenciais para aplicações em processos de adsorção. Além de representar uma abordagem sustentável para o tratamento de efluentes, a utilização da casca do tamarindo contribui para a valorização de resíduos sólidos oriundos da agroindústria, promovendo o desenvolvimento de materiais funcionais de baixo custo e baixo impacto ambiental (GONSALVES *et al.*, 2014).

Neste trabalho, sintetizamos um carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico, utilizando como precursor a casca do tamarindo (*Tamarindus indica* L.). O material obtido foi avaliado quanto à sua capacidade adsorptiva frente ao corante Azul Brilhante FCF em meio aquoso. Nesse contexto, a utilização de um resíduo lignocelulósico amplamente disponível em diversas regiões do país pode representar um avanço significativo no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes mais simples, economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis.

Material e Métodos

Preparação do Carvão Ativado

O carvão ativado foi produzido a partir da casca do tamarindo (*Tamarindus indica* L.) - CACT. Inicialmente, as cascas foram lavadas em água corrente para remoção de impurezas, secas em estufa a 80°C por 24 horas e, em seguida, moídas. O material triturado foi então impregnado com ácido fosfórico (H_3PO_4), permanecendo em contato com o agente ativante por um período de 24 horas. Antes da etapa de pirólise, foi realizada a análise térmica com o objetivo de avaliar o comportamento do material lignocelulósico em função do aumento da temperatura e, dessa forma, definir a faixa ideal de pirólise.

Para tanto, foi realizada a análise termogravimétrica em uma termobalança Shimadzu TGA-51 em atmosfera de ar sintético com um fluxo de 50 mL/min, e a partir das curvas termogravimétricas (TG/DTG), foi possível monitorar a decomposição térmica da biomassa, servindo como base na definição das melhores condições para a produção de carvão ativado.

A partir da análise termogravimétrica, realizou-se a pirólise a 350°C, utilizando um forno mufla, com o objetivo de promover a carbonização do material. Concluída a carbonização, o carvão obtido foi submetido a sucessivas lavagens com água destilada, visando à remoção do excesso de ácido fosfórico e à desobstrução dos poros do adsorvente. Durante o processo de lavagem, o pH das soluções foi monitorado até que se aproximasse do pH da água destilada, indicando a neutralização do material. Em seguida, o carvão foi novamente seco em estufa a 80 °C por 24 horas. Por fim, o material seco foi macerado em almofariz com pistilo e submetido a peneiramento, utilizando peneiras com malhas de 100 e 200 mesh, a fim de se obter a granulometria desejada para aplicação nos ensaios de adsorção.

Caracterização do Carvão Ativado

A determinação do teor de umidade foi realizada conforme a norma ASTM D2876-94 (*Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon*). Para isso, foram pesados $1,000 \pm 0,0100$ g de carvão ativado. As amostras foram submetidas à secagem em estufa a 105°C por



90 minutos e, posteriormente, transferidas para um dessecador até atingirem temperatura ambiente. O teor de umidade foi calculado utilizando a Equação 1:

$$\%umidade = \frac{Ma - Ms}{Ma} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

Ma = Massa da amostra

Ms = Massa da amostra seca.

A quantificação do teor de cinzas foi conduzida com base na norma ASTM D2866-94 (1999). Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 150°C por 3 horas e resfriadas em dessecador. Em seguida, 100 mg de carvão foram pesados em cadinhos previamente calcinados. O conjunto foi submetido à calcinação em forno mufla a $650 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 3 horas. Após novo resfriamento em dessecador, os cadinhos foram pesados em balança analítica, e o teor de cinzas foi determinado pela Equação 2:

$$T\% = \frac{D - B}{C - B} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

D = é o peso da amostra após a calcinação

B = é a massa do cadinho calcinado

C = é a massa do cadinho calcinado mais a amostra do carvão

Para a determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}), foi preparada uma solução de NaCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dividida em 11 frascos Erlenmeyer, contendo 10 mL cada. O pH de cada alíquota foi ajustado para valores entre 2 e 12, por meio da adição de soluções de HCl e NaOH, ambas com concentração de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Em seguida, foram adicionados 30 mg de carvão ativado a cada frasco, os quais permaneceram sob agitação leve por 48 horas. Após esse período, o pH final de cada solução foi medido para determinação do pH_{pcz} por meio da análise da variação entre os valores inicial e final de pH.

Estudo Adsorativo - Tempo de Equilíbrio

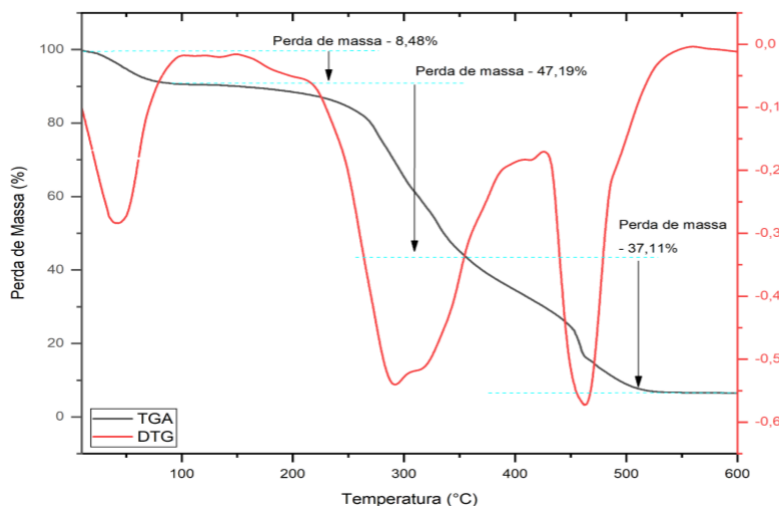
O tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção foi determinado por meio de experimentos em batelada. As condições operacionais foram padronizadas, mantendo-se constante a massa do adsorvente 300 mg e a concentração da solução de Azul Brillhante FCF $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 25 mL, sob agitação constante de 700 rpm, temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ e tempo de contato variando entre 0 e 120 minutos. A quantificação da remoção do corante e a avaliação da capacidade adsorativa dos carvões ativados foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), com comprimento de onda de máxima absorção em 630 nm, utilizando cubeta com caminho óptico de 1,0 cm.

Resultados e Discussão

Síntese e Caracterização do Carvão Ativado

Por meio das curvas obtidas na análise termogravimétrica (TGA), foi possível avaliar o comportamento dos materiais lignocelulósicos em função da temperatura. Essa técnica possibilita a identificação das faixas de degradação térmica dos constituintes da biomassa, o que auxilia na definição da temperatura ideal de carbonização para a produção do carvão ativado. A Figura 1 apresenta o perfil térmico da amostra de casca do tamarindo, evidenciando suas etapas de decomposição térmica.

Figura 1 – Curva termogravimétrica das cascas do tamarindo *in natura* TGA/DTG; m = 17 mg; taxa de aquecimento: 10 °C/min; atmosfera: ar sintético.



Fonte: O próprio autor.

A curva termogravimétrica da amostra revela que as perdas iniciais de massa, observadas por volta de 50 °C, estão associadas à eliminação de umidade residual e à liberação de compostos voláteis. No intervalo entre 200°C e 350°C, ocorre uma perda de massa mais expressiva, atribuída, principalmente, à degradação térmica da hemicelulose e de parte da celulose, que apresentam maior estabilidade térmica, e a segunda é atribuída à degradação da celulose remanescente e ao início da decomposição da lignina. Esta última, devido à sua estrutura altamente aromática e ramificada, apresenta maior resistência térmica, sendo degradada em temperaturas mais elevadas em comparação à celulose e à hemicelulose (MENDONÇA *et al.*, 2021). Entre 450 e 500°C nota-se que a taxa de perda de massa diminui, mas ainda há degradação associada principalmente à lignina e a resíduos carbonáceos mais estáveis.

Com base nesses dados, verifica-se que as perdas de massa se tornam relativamente constantes a partir de 300°C, indicando que a maior parte da decomposição térmica dos componentes voláteis já ocorreu nesse intervalo. Dessa forma, a temperatura de 350°C mostra-se adequada para o processo de pirólise, conforme também sugerido por SANTOS *et al.* (2011).

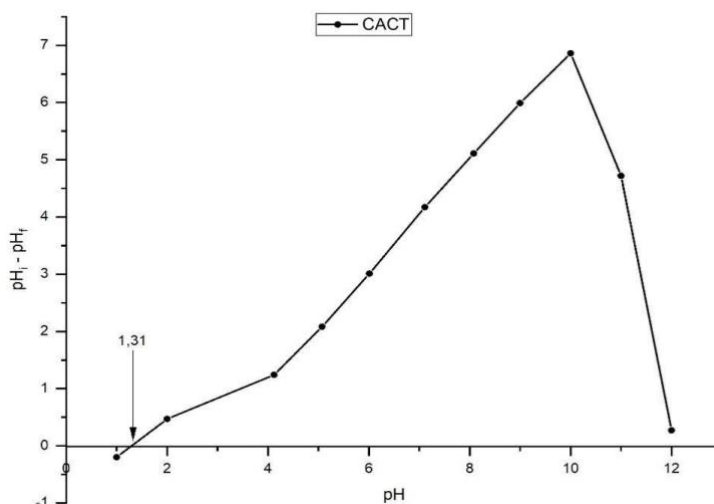
Após a pirólise, a produção do carvão ativado a partir da casca de tamarindo obteve um rendimento de 46,43%. Tal valor encontra-se em conformidade com aqueles reportados na literatura para materiais carbonáceos submetidos a condições similares de carbonização evidenciando a viabilidade da utilização desse resíduo lignocelulósico como precursor na produção de carvão ativado. BISPO *et al.* (2018) relataram um rendimento em massa de 29,89%, enquanto SARTOVA *et al.* (2018) obtiveram 56,20%, ambos a partir da produção de carvões ativados utilizando precursores lignocelulósicos.

Considerando o teor de umidade, a afinidade dos carvões ativados por moléculas de água pode representar um fator importante na avaliação da capacidade adsortiva do carvão. Valores elevados de umidade podem comprometer a capacidade adsortiva do material, uma vez que as moléculas de água tendem a ocupar os sítios ativos na superfície do adsorvente, dificultando a interação com o analito de interesse (MENDONÇA *et al.*, 2021). O teor de umidade determinado para o carvão CACT foi de 11,5%. De modo geral, carvões ativados comerciais apresentam valores próximos de 10%, conforme reportado por YAHYA, AL-QODAH e NGAH (2015). Assim, o resultado obtido encontra-se em concordância com aqueles descritos para carvões produzidos a partir de biomassas.

Já o teor de cinzas corresponde ao percentual de resíduos minerais remanescentes na biomassa após o processo de pirólise. O teor de cinzas obtido para o CACT foi de 9,5%, indicando uma baixa presença de material inorgânico no carvão ativado. Esse resultado é favorável ao desempenho adsortivo do material, uma vez que teores reduzidos de cinzas estão associados a uma maior proporção de matéria orgânica carbonizada, o que potencializa a capacidade de adsorção (ZHANG *et al.*, 2021).

Outra análise de superfície importante para entender o comportamento de materiais adsorventes é o pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}), ou seja, o pH no qual as quantidades de cargas positivas e negativas na superfície do material se igualam, resultando em uma carga total neutra. A Figura 2 apresenta a variação do pH da solução contendo o CACT, para um período de contato de 24 h, em função do pH inicial.

Figura 2 – pH_{pcz} do CACT a $25,0 \pm 0,1^\circ C$; massa do adsorvente 30 mg e tempo de contato de 24 horas.



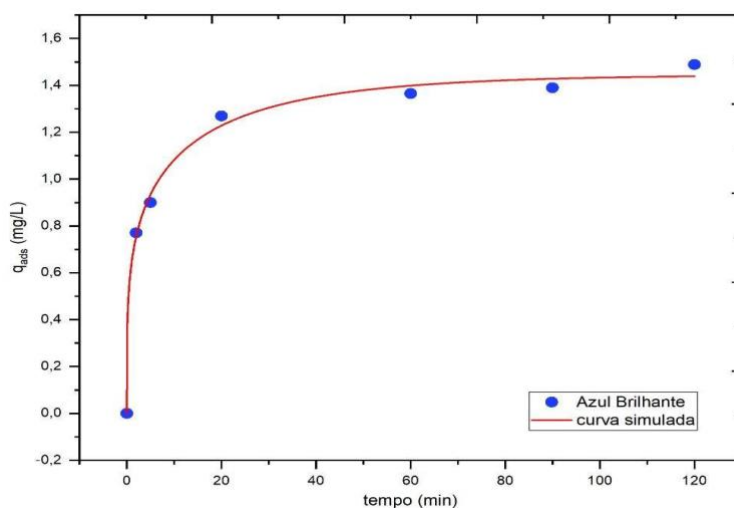
Fonte: O próprio autor.

O CACT apresentou pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) de 1,31. Considerando que o Azul Brilhante FCF é um corante catiônico, esse valor indica que a adsorção pode ocorrer em uma ampla faixa de pH, uma vez que, acima de 1,31, a superfície do carvão passa a apresentar carga predominantemente negativa, favorecendo a interação eletrostática com o corante. Isso ocorre, pois, para que o processo adsorativo seja eficiente, é essencial que adsorvente e adsorvato possuam cargas opostas, de modo a promover interações atrativas. Quando ambos apresentam cargas de mesmo sinal, ocorre repulsão eletrostática, reduzindo significativamente a eficiência da adsorção (RANJBARI *et al.*, 2021).

Estudo Adsorativo - Tempo de Equilíbrio

O tempo de equilíbrio de adsorção é fundamental, pois permite avaliar a taxa de remoção do adsorvato, um dos principais parâmetros para determinar a eficiência do adsorvente, além de fornecer informações sobre os mecanismos que regem o processo adsorativo (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2017). A Figura 3 apresenta a variação da quantidade adsorvida (q_t) em função do tempo.

Figura 3 – Efeito do tempo de contato na adsorção do corante Azul Brilhante FCF no CACT. [AB] = 20 mg.L⁻¹; massa de CACT = 300 mg; T = 25,0±0,2°C



Fonte: O próprio autor.

Verifica-se que a taxa de adsorção do corante é mais acentuada nos primeiros momentos do processo, o que indica uma interação rápida entre o adsorvato e os sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente (Corda; Kini, 2018). A partir de aproximadamente 60 minutos de tempo de contato, observa-se a estabilização da quantidade adsorvida, caracterizando o ponto de equilíbrio do sistema, conforme indicado pela tendência da curva experimental. Após esse tempo, verifica-se uma diminuição na quantidade de corante Azul Brilhante FCF retido pelo CACT, o que sugere o início de um processo de dessorção das moléculas previamente adsorvidas (ZHANG *et al.*, 2021). Resultados semelhantes foram obtidos por LATA, GARG, e GUPTA (2008), ao investigarem a adsorção de corante rodamina-B utilizando carvão ativado



preparado a partir da biomassa *Parthenium hysterophorus*, tendo identificado o tempo de equilíbrio do sistema em aproximadamente 60 minutos.

Embora a adsorção do corante Azul Brilhante FCF sobre a superfície do CACT tenha sido rápida nos primeiros minutos, a taxa de adsorção tornou-se mais lenta com o tempo e a quantidade adsorvida atingiu um valor praticamente constante após 60 minutos. A taxa inicial mais rápida pode ser devido à disponibilidade da área superficial descoberta dos adsorventes (KILIC *et al.*, 2011).

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que o carvão ativado produzido a partir da casca de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) apresenta características físico-químicas adequadas para aplicação em processos de adsorção. A análise termogravimétrica (TGA) permitiu identificar as principais etapas de degradação térmica dos constituintes lignocelulósicos da biomassa. O rendimento gravimétrico evidencia a viabilidade do uso deste resíduo lignocelulósico como precursor alternativo e sustentável na produção de adsorventes. Os valores referentes a teor de umidade e cinzas encontrados indicam boa estabilidade do material, com baixa interferência de componentes inorgânicos na sua capacidade adsortiva.

A análise do pH no ponto de carga zero revelou que o material possui aplicabilidade em uma ampla faixa de pH, o que favorece sua aplicação na remoção de contaminantes em meio aquoso. A cinética de adsorção indica uma rápida adsorção nas primeiras minutos de contato, atingindo equilíbrio adsortivo em cerca de 60 minutos. Portanto, o carvão ativado obtido da casca de tamarindo mostrou-se promissor para a remoção de compostos orgânicos em solução aquosa, sendo uma alternativa promissora e de baixo custo para tratamentos de efluentes contaminados por corantes.

Agradecimentos

À FAPEMA pelo apoio financeiro (BM-09063/24), ao Grupo de Estudos em Inorgânica e Catálise – GEIC e ao Programa de Pós-Graduação em Química do IFMA/Campus São Luís-Monte Castelo.

Referências

- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian journal of chemistry**, v. 10, p. S3381-S3393, 2017.
- ASTM D 2866-94 (Reapproved 1999). Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon.
- ASTM D 2876-94 (Reapproved 1999). Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon.
- BILAL, M. et al. Peroxidases-assisted removal of environmentally-related hazardous pollutants with reference to the reaction mechanisms of industrial dyes. **Science of the total environment**, v. 644, p. 1-13, 2018.
- BISPO, M. D. et al. Production of activated biochar from coconut fiber for the removal of organic compounds from phenolic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2743-2750, 2018.



CORDA, N. C.; KINI, M. S. A review on adsorption of cationic dyes using activated carbon. In: **MATEC web of conferences**. EDP Sciences, 2018. p. 02022.

GONSALVES, A. A. et al. Casca do tamarindo: caracterização e estudos de adsorção de azul de metileno e cromo (VI) usando a técnica de banho finito de líquido. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1466-1482, 2014.

KILIC, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1-2, p. 397-403, 2011.

LATA, H.; GARG, V. K.; GUPTA, R. K. Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling. **Desalination**, v. 219, n. 1-3, p. 250-261, 2008.

MENDONÇA, J. C. et al. Preparation of activated charcoal adsorbent from pitombeira seeds (*Talisia esculenta*) and its application for Ca^{2+} ions removal. **Water Supply**, v. 22, n. 1, p. 481-495, 2022.

RANJBARI, A. et al. Novel kinetic modeling of thiabendazole removal by adsorption and photocatalysis on porous organic polymers: Effect of pH and visible light intensity. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133349, 2022.

SALEH, T. A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101067, 2020.3

SANTOS-CLOTAS, E. et al. Sewage biogas efficient purification by means of lignocellulosic waste-based activated carbons. **Bioresource technology**, v. 275, p. 207-215, 2019.

SARTOVA, K. et al. Activated carbon obtained from the cotton processing wastes. **Diamond and Related Materials**, v. 91, p. 90-97, 2019.

SUBRAMANIAM, R.; PONNUSAMY, S. K. Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. **Water Resources and Industry**, v. 11, p. 64-70, 2015.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015.

ZHANG, Z. et al. Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 315, p. 110904, 2021.