



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

Carbonização Hidrotermal de Tanino

Sarah de Fatima Pereira Custodio

Relatório de iniciação
científica
(PIBIC/INPE/CNPq)
orientado pelo Dr. Mauricio
Baldan e coorientada pela
Dra Sayuri Okamoto

INPE
São José dos Campos
2022

RESUMO

Nesse presente trabalho foi realizado o estudo do efeito do processo de carbonização hidrotermal no tanino extraído da Acácia Negra (*Acacia mearnsii*) vendido comercialmente com o rótulo WEIBULL AQ. O foco principal foi avaliar as mudanças texturais e morfológicas no tanino após este tratamento visando aplicação futura em dispositivos armazenadores de energia. Para isso foram estudadas as variações de temperatura, de volume morto, de pH e da origem dos ácidos (orgânico e inorgânico). Para estudo do volume morto, foram feitas soluções aquosas com água destilada de volumes que variaram de 16mL, 30mL, 52mL, 60mL e massas de tanino inicial de 3,75g; 7,03g; 12,168g, 14,06g condicionados em uma autoclave de volume de 86mL. Para o estudo do pH, sendo o pH natural da amostra igual a 4, foram adicionados o ácido sulfúrico ou o ácido p-tolueno sulfônico para se obter meios reacionais de pH iguais a 3 e 2. O estudo da variação da temperatura para o tratamento hidrotérmico foi realizado na estufa nas temperaturas que variaram de 130°C, 150°C, 180°C e 230°C onde as amostras permaneceram durante 24h. Assim, totalizaram treze amostras com aparências distintas umas das outras e com variação de volume morto de 18mL; 27mL; 52,5mL e 66,5mL, algumas amostras ficaram com aparência petrificada ao sair da estufa outras mais pastosas e líquidas, para estas últimas foram necessárias deixá-las secando na capela. As caracterizações foram realizadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura, marca Tescan modelo VEGA3 com as ampliações de imagens 100, 1000 e 2000 vezes. Foi possível observar microesferas, uma estrutura típica de materiais porosos normalmente formadas durante a etapa de carbonização hidrotermal, demonstrando que as condições de síntese empregadas podem favorecer a formação deste tipo de estruturas.

Palavras-chave: carbonização hidrotermal, pH, temperatura, volume morto, microscópio eletrônico de varredura.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1-1: Esquema representativo de um supercapacitor	1
Figura 1-2 - Proantocianidina e seus possíveis radicais.....	2
Figura 3.1 – (a) diluição do tanino em água destilada com placa de agitação mecânica; (b) copo de teflon e autoclave de aço inox.....	5
Figura 4.1 – Imagens representativas das amostras com aspecto gelatinoso e aspecto vítreo. Amostra com aspecto gelatinoso (nº 6) e seu respectivo produto, seco em temperatura ambiente (a); Amostra seca, com aspecto vítreo (nº 1) (b).	8

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 1 – Parâmetros experimentais da carbonização hidrotermal: Temperatura (T), Massa de tanino inicial (MT_i), Volume de água utilizado na reação (V_{H_2O}), Volume morto (VM), pH inicial da solução (pH), ácido utilizado para ajuste do pH (Ácido).....	6
Tabela 2 - Massa final do produto (MF) e as respectivas morfologias observadas por imagens MEV nos aumentos de 2000 vezes	9

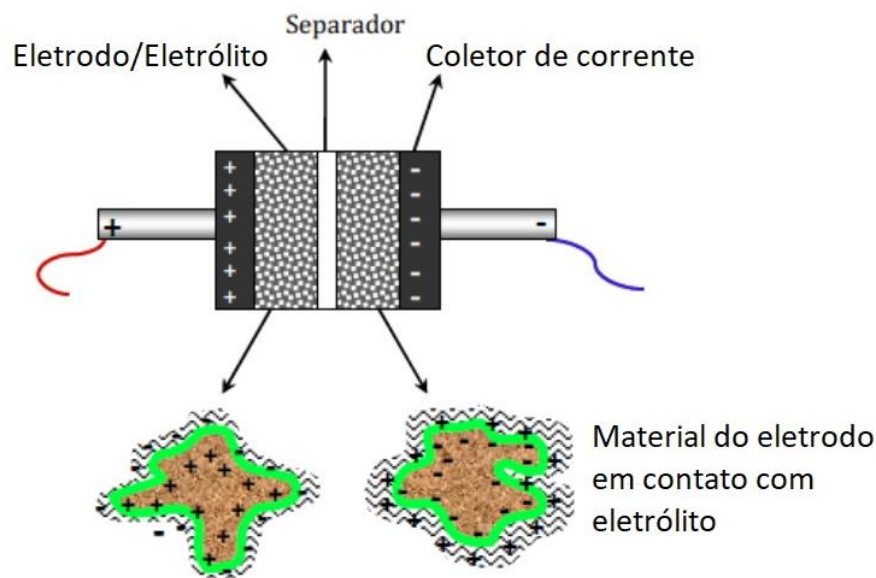
SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 PARTE EXPERIMENTAL	5
3.1 REAGENTES UTILIZADOS.....	5
3.2 MÉTODOS.....	5
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	8
5 CONCLUSÕES.....	14
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15

1 INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais, a procura por fontes de energia renováveis e limpas vêm chamando a atenção da mídia e de toda comunidade de uma forma geral. Estas tecnologias que aliam o armazenamento de energia com uso de recursos renováveis sem provocar prejuízos à natureza, vêm se tornando um grande foco nas pesquisas desenvolvidas. Neste mundo moderno de constante dependência de energias, dispositivos armazenadores de energia, tais como supercapacitores têm sua importância relevante. O tipo de armazenamento de energia destes dispositivos são baseados na estrutura de dupla camada elétrica, ou seja, na interface do eletrodo ou ainda nas reações químicas chamadas de oxidação-redução. O sistema é composto por um eletrodo de trabalho capaz de promover um ou os dois tipos de armazenamento concomitantemente, após a aplicação de uma descarga elétrica. O esquema representativo básico de um supercapacitor está representado na Figura 1. Este sistema é formado de dois eletrodos que ficam submersos em uma solução eletrolítica separados por um separador.

Figura 1-1: Esquema representativo de um supercapacitor



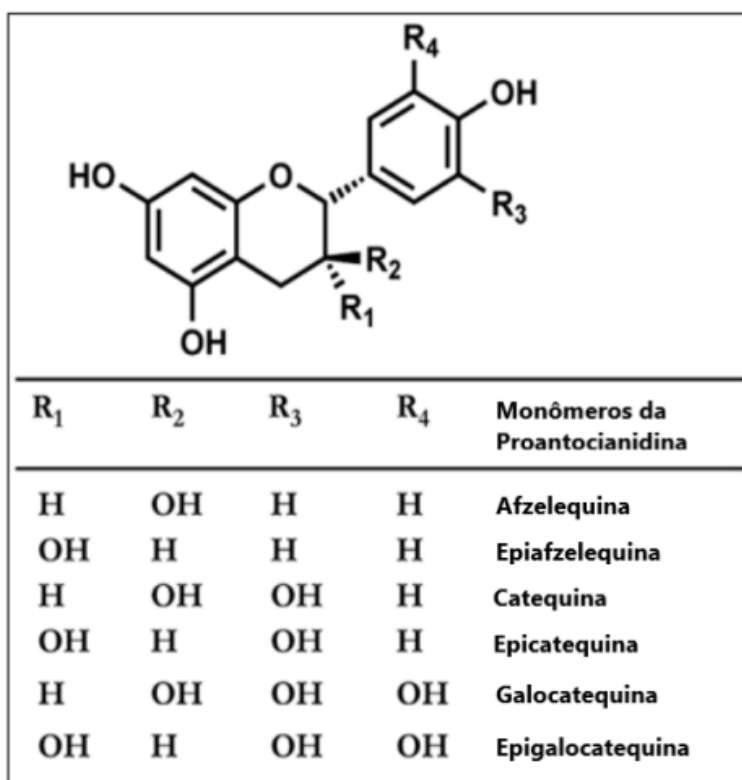
Fonte: (BALDERAS, 2017)

Os eletrólitos usados podem ser líquidos ou sólidos, já os eletrodos que compõem o sistema dos supercapacitores necessitam ser feitos com materiais que tenham alta área superficial e porosidade uniforme. Geralmente, estes eletrodos são feitos de materiais carbonosos, óxidos metálicos ou polímeros condutores (BALDERAS, 2017). Como parte integrante desses eletrodos, a proposta deste trabalho é estudar a possibilidade do emprego do tanino, que é uma substância renovável e com alto teor de carbono fixo,

empregando técnicas que possam modificar suas propriedades conferindo a porosidade necessária para aplicação em supercapacitores. A fonte de tanino utilizada neste trabalho foi o oriundo da casca da árvore de Acácia Negra (*Acacia mearnsii*). Essa espécie vegetal é uma importante fonte de tanino nacional comercializada pela indústria TANAC S.A. no sul do Brasil, especialmente destinado para o curtume de couros.

Os taninos podem ser classificados em condensados e hidrolisáveis, sendo o primeiro grupo uma mistura de fenóis simples e o segundo aqueles que podem ser hidrolisados por bases e ácidos fracos, produzindo carboidratos e ácidos fenólicos (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018). Os taninos com interesse comercial, principalmente para o curtimento de peles, são os condensados e podem ser encontrados em diversas fontes, como cereais, leguminosas e pseudocereais. Esta classe de taninos pode conter de duas a cinquenta unidades flavanóides, resistentes à hidrólise, mas solúveis em solventes orgânicos aquosos (NOZELLA, 2001). A Figura 2 mostra a representação de uma unidade de proantocianidina, molécula base da formação dos taninos condensados.

Figura 1-2 - Proantocianidina e seus possíveis radicais



Fonte: Adaptado de (FENG; DEVRIES; NEMZER, 2018).

Conforme mostrado na Figura 2, ao inserirem-se diferentes combinações nos radicais nomeados como R1, R2, R3 e R4, obtêm-se os diferentes monômeros que constituem a estrutura dos taninos condensados.

Devido a suas propriedades, o tanino possui várias aplicações, entre eles podem ser citados o processamento do couro, indústria de corantes e resinas, na medicina, em vinhos, entre outras. O tanino também possui aplicabilidade devido a versatilidade apresentada em suas propriedades texturais e morfológicas quando submetido a algum tipo de tratamento servindo como fonte para obtenção de resinas (PIZZI, 2003), géis (AMARAL-LABAT et al., 2013a; BRAGHIROLI et al., 2019), espumas (AMARAL-LABAT et al., 2013b), carbonos mesoestruturados e mais recentemente os carbonos hidrotermalizados (BRAGHIROLI et al., 2015). Este último, obtido por um processo chamado de carbonização hidrotermal, fornece um material altamente poroso quando pirolizado.

O processo de carbonização hidrotermal consiste em aquecer a biomassa, submersa em meio aquoso e contido em recipiente fechado, em temperaturas que variam de 170 a 280°C. Durante este procedimento, obtêm-se 3 produtos: um sólido chamado hydrochar, uma solução aquosa e uma mistura de gases. (BENAVENTE; CALABUIG; FULLANA, 2015). O hydrochar obtido do tanino fornece produtos de valor agregado, o chamado carbono ativo, que pode ter várias aplicações entre eles na pesquisa de sequestro de CO₂ (SEVILLA; MACIÁ-AGULLÓ; FUERTES, 2011).

Após o processo de carbonização hidrotermal, dependendo da temperatura, do tempo reacional e a concentração da solução do tanino utilizadas, formam-se microesferas carbonáceas com baixa área superficial. Estudos variando o pH da solução de tanino de pH=4,2 para pH=1 mostraram aumento no rendimento do hydrochar obtido de 64,4% para 86,7%. Após o processo de pirólise a 900°C, o produto apresentou área superficial específica de aproximadamente 800 m²/g. (SANCHEZ-SANCHEZ et al., 2020).

Desta forma, este trabalho tem por objetivo estudar a influência das modificações nas propriedades do tanino da acácia negra após submissão ao processo de carbonização hidrotermal variando-se os diversos parâmetros envolvidos tais como o volume morto (volume vazio do recipiente), pH da solução de tanino, origem do ácido (ácido inorgânico e ácido orgânico) e a temperatura.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Estudar a influência, bem como, alteração nas propriedades do tanino após submissão a carbonatação hidrotermal alterando-se os parâmetros, tais como: pH, temperatura, volume morto e origem dos ácidos (inorgânicos e orgânicos).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Tanino de mimosa (*Acacia mearnsii*) gentilmente cedidos pela TANAC S.A

Água destilada

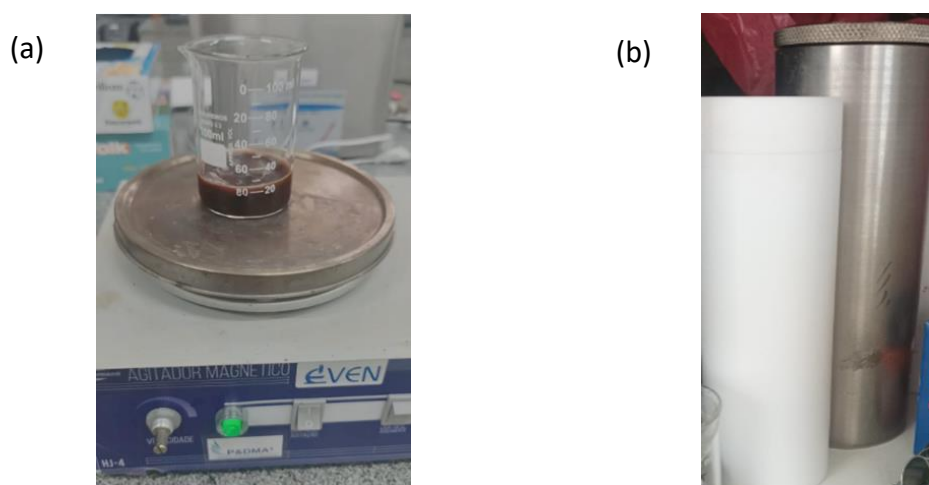
Ácido sulfúrico PA (H₂SO₄) da marca Neon

Ácido p-toluenossulfônico (pTSA) da marca Neon.

3.2 MÉTODOS

O tanino de mimosa, a matéria-prima rica em carbono, foi previamente pesado e diluído em água destilada. A diluição foi realizada em béquer de 100 mL com a ajuda de uma placa de agitação e agitador magnético (Figura 3.1a). O pH inicial da solução, em torno de 4, foi medido com fita de pH. A massa de tanino e o volume de água utilizados estão descritos na tabela 1. Os ácidos foram gotejados na solução de tanino/água a fim de regular o pH final do meio reacional. Após a diluição e ajuste do pH, a solução foi transferida para um copo de teflon de 86 mL, que por sua vez foi fechado e colocado em uma autoclave de aço inox (Figura 3.1b).

Figura 3.1 – (a) diluição do tanino em água destilada com placa de agitação mecânica; (b) copo de teflon e autoclave de aço inox.



Fonte: do próprio autor

A autoclave foi devidamente fechada e transferida para uma estufa com temperatura controlada por 24 horas. Os parâmetros da reação como, temperatura, quantidade de precursor, pH inicial da solução e tipo de ácido utilizado foram modificados conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros experimentais da carbonização hidrotermal: Temperatura (T), Massa de tanino inicial (MT_i), Volume de água utilizado na reação (V_{H2O}), Volume morto (VM), pH inicial da solução (pH), ácido utilizado para ajuste do pH (Ácido).

Experimento n°	T (°C)	MT_i (g)	V_{H2O} (mL)	VM (mL)	pH	Ácido
1	130	3,75	19,5	66,5	4	-
2	150	3,75	19,5	66,5	4	-
3	150	3,75	33,5	52,5	4	-
4	180	3,75	19,5	66,5	4	-
5	180	12,17	59	27	4	-
6	180	7,03	33,5	52,5	4	-
7	180	14,06	68	18	4	-
8	230	3,75	19,5	66,5	4	-
9	230	12,17	59	27	4	-
10	230	12,17	60	26	2	pTSA
11	230	12,17	58	28	3	pTSA
12	230	12,17	58	28	2	H ₂ SO ₄
13	230	12,17	59	27	3	H ₂ SO ₄

Após o tempo de reação, a autoclave foi deixada para resfriar até temperatura ambiente, o produto foi recuperado em placa de Petri e deixado secar em temperatura ambiente dentro da capela exaustora, por uma semana. Em seguida, as amostras foram pesadas em balança analítica para avaliação do rendimento reacional.

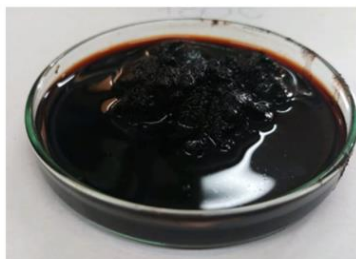
Para avaliar as modificações na morfologia, foram realizadas imagens de todas as amostras com o auxílio do Microscópio Eletrônico de varredura (MEV) da marca Tescan modelo VEGA3, nas amplitudes de 100 vezes, 1000 vezes e 2000 vezes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o tratamento hidrotérmal o tanino apresentou diferentes texturas, dependendo das condições de reação. A Figura 4.1a apresenta o aspecto da amostra obtida em 180 graus (experimento 6). O aspecto gelatinoso, normalmente obtido em géis de tanino sintetizados por reações de polimerização em presença de aldeído (AMARAL-LABAT et al., 2013a; BRAGHIROLI et al., 2019), foi observado na maioria das amostras sintetizadas em temperaturas acima de 150 °C, enquanto o aspecto vítreo (Figura 4.1b), normalmente atribuídos à materiais com baixa porosidade, foi verificado nas amostras obtidas em temperaturas mais amenas (130 e 150°C).

Figura 4.1 – Imagens representativas das amostras com aspecto gelatinoso e aspecto vítreo. Amostra com aspecto gelatinoso (n° 6) e seu respectivo produto, seco em temperatura ambiente (a); Amostra seca, com aspecto vítreo (n° 1) (b).

(a)



(b)

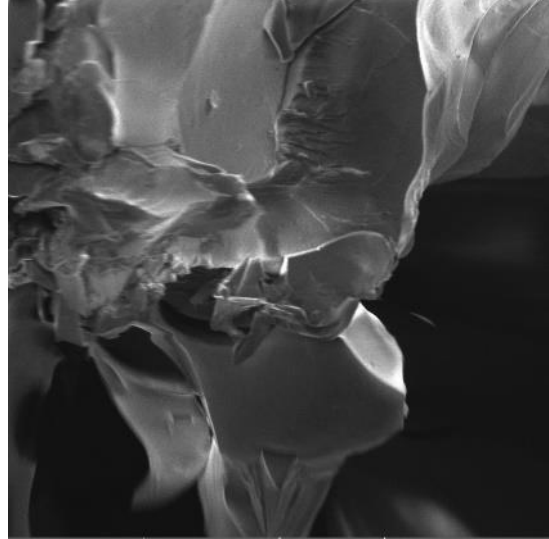
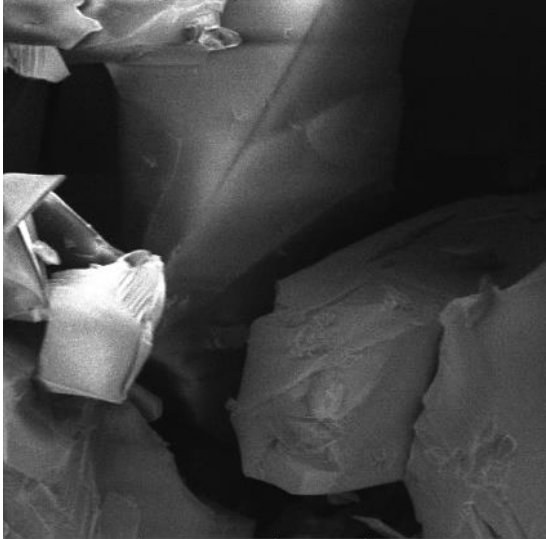
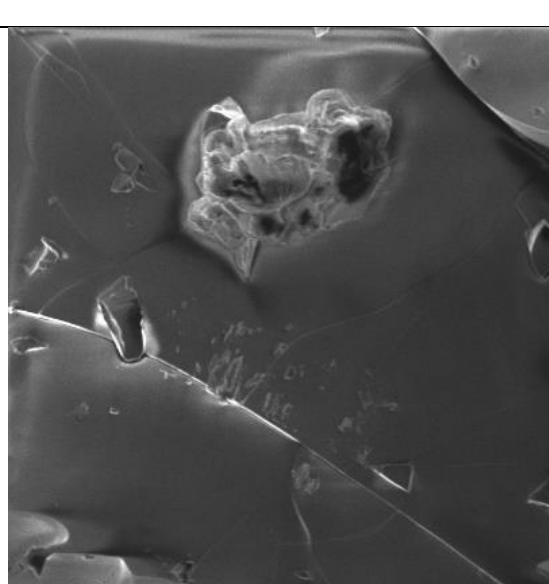
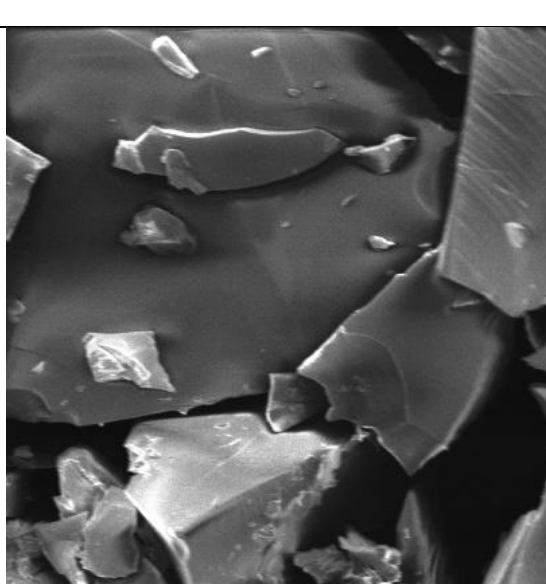


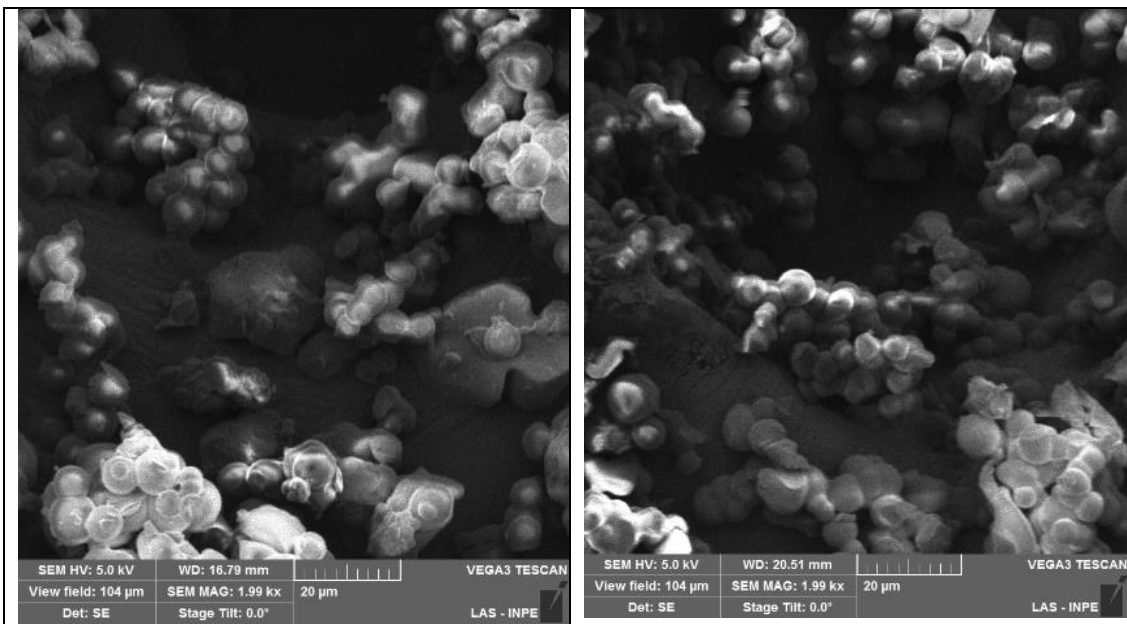
Fonte: Próprio autor

Visualmente é possível observar que ocorreram mudanças na textura das diferentes amostras. Para uma melhor avaliação das condições de análise estudadas a massa final de cada amostra foi analisada por pesagem e a morfologia foi avaliada com a ajuda de um

MEV. Foi observado o surgimento de microsferas em algumas amostras conforme observado nas imagens apresentadas na Tabela 2.

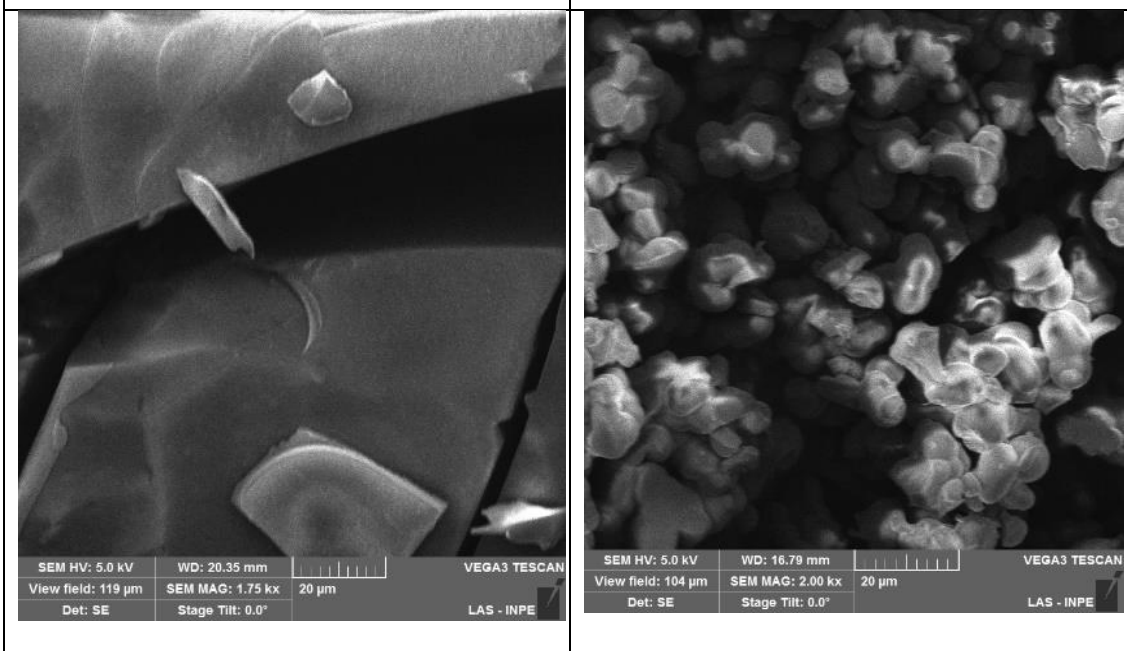
Tabela 2 - Massa final do produto (MF) e as respectivas morfologias observadas por imagens MEV nos aumentos de 2000 vezes

Experimento 1: MF = 16g	Experimento 2: MF = 16g
 <p>SEM HV: 5.0 kV WD: 12.74 mm VEGA3 TESCAN View field: 103 µm SEM MAG: 2.01 kx 20 µm Det: SE Stage Tilt: 0.0° LAS - INPE</p>	 <p>SEM HV: 5.0 kV WD: 20.36 mm VEGA3 TESCAN View field: 120 µm SEM MAG: 1.74 kx 20 µm Det: SE Stage Tilt: 0.0° LAS - INPE</p>
Experimento 3: MF = 30g	Experimento 4: MF = 16g
 <p>SEM HV: 5.0 kV WD: 12.76 mm VEGA3 TESCAN View field: 104 µm SEM MAG: 2.00 kx 20 µm Det: SE Stage Tilt: 0.0° LAS - INPE</p>	 <p>SEM HV: 5.0 kV WD: 13.14 mm VEGA3 TESCAN View field: 104 µm SEM MAG: 2.00 kx 20 µm Det: SE Stage Tilt: 0.0° LAS - INPE</p>
Experimento 5: MF = 52g	Experimento 6: MF = 30g

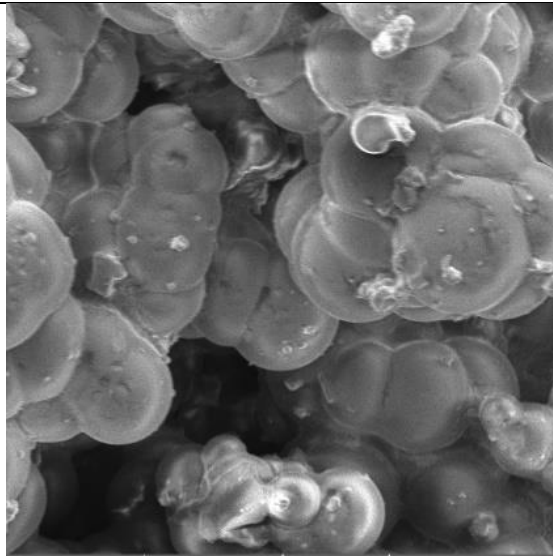


Experimento 7: MF = 60g

Experimento 8: MF = 16g

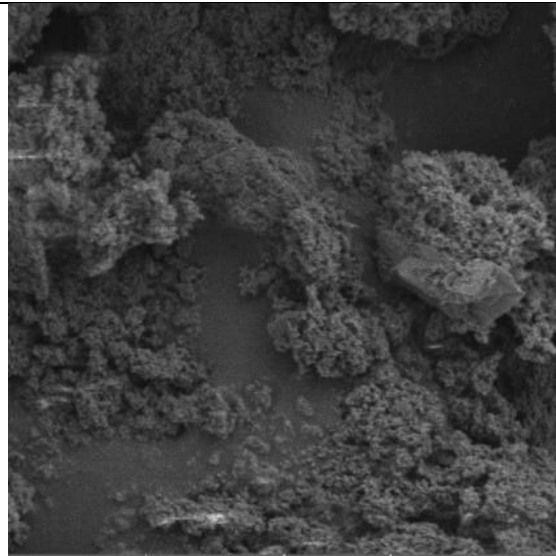


Experimento 9: MF = 52g



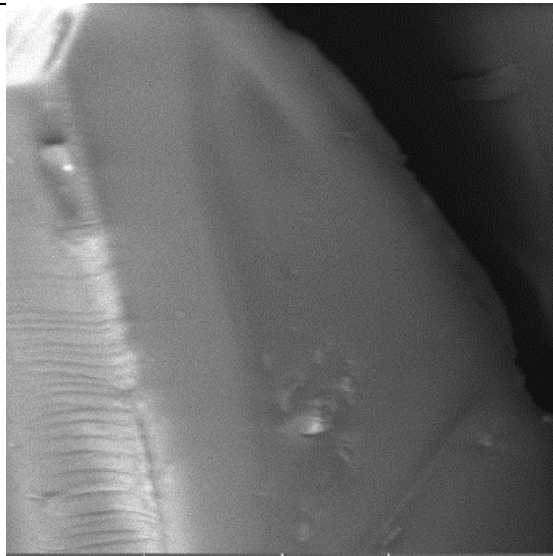
SEM HV: 5.0 kV WD: 15.85 mm VEGA3 TESCAN
View field: 104 µm SEM MAG: 2.00 kx 20 µm
Det: SE Stage Tilt: 0.0° LAS - INPE

Experimento 10: MF = 52g



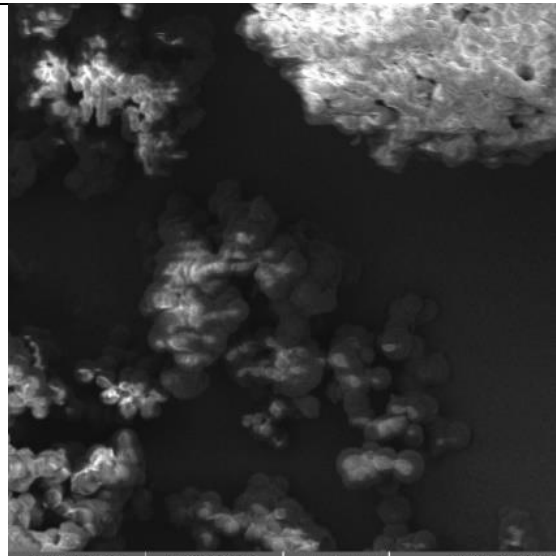
SEM HV: 5.0 kV WD: 14.52 mm VEGA3 TESCAN
View field: 104 µm SEM MAG: 2.00 kx 20 µm
Det: SE Stage Tilt: 0.0° LAS - INPE

Experimento 11: MF = 52g



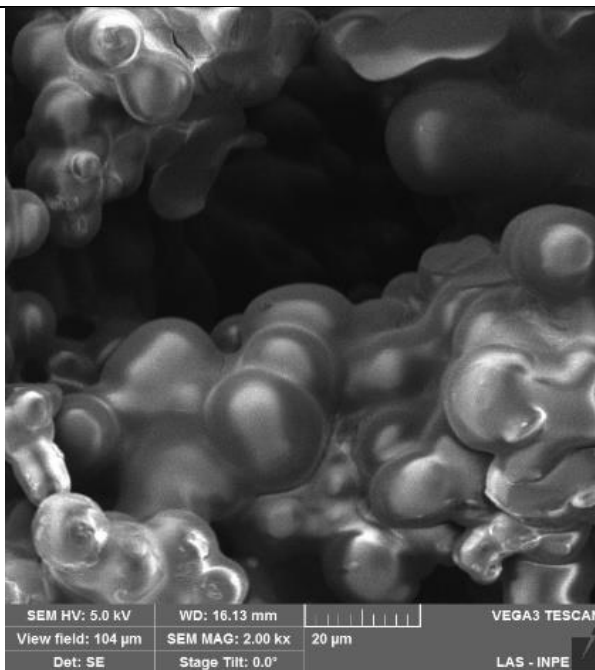
SEM HV: 5.0 kV WD: 14.52 mm VEGA3 TESCAN
View field: 104 µm SEM MAG: 2.00 kx 20 µm
Det: SE Stage Tilt: 0.0° LAS - INPE

Experimento 12: MF = 52g



SEM HV: 5.0 kV WD: 16.40 mm VEGA3 TESCAN
View field: 104 µm SEM MAG: 2.00 kx 20 µm
Det: SE Stage Tilt: 0.0° LAS - INPE

Experimento 13: MF = 52g



As imagens mostram que os experimentos 1, 2, 3, 4, 7 e 11 não apresentam as estruturas globulares características de materiais porosos.

Os experimentos 1 a 3 foram realizados em temperaturas de 130°C e 150°C, isto significa que as temperaturas abaixo de 180°C formam material vitrificado sem poros. Os experimentos 4 a 7 foram realizados na temperatura de 180°C em pH=4 e a concentração de tanino é igual. O que varia nesse caso é o volume morto. Enquanto no experimento 4 temos um espaço de 66,5mL livre para formação de gases durante o aquecimento, nos experimentos 5, 6 e 7 temos respectivamente, 27 mL, 52,5 mL e 18 mL. Isto mostra que o espaço livre para formação de gases dentro do copo reacional de teflon tem um ponto ótimo e acima ou abaixo deste valor prejudica a formação de estrutura porosa, ou seja, a estrutura porosa não se formou em 18mL e 66,5mL.

Os experimentos 9 a 13 foram realizados na temperatura de 230°C, com volume morto semelhante e mesma concentração de tanino alterando apenas o pH da solução. Neste caso, a amostra feita em pH=3 com uso do ácido orgânico pTSA não formou a estrutura porosa esperada e as soluções de tanino em pH=2 com uso dos ácidos H₂SO₄ e pTSA ficaram com estrutura porosa bem pequena precisando de maiores aumentos no MEV para melhor visualização.

Deste modo, comprovou-se que estes parâmetros influenciam na obtenção da estrutura porosa do tanino. Também pode-se concluir que temperaturas baixas (abaixo de 180°C), volume morto muito grande (66.5mL) ou pequeno (18mL) não favorecem a formação destas estruturas.

A natureza de origem dos ácidos usados não altera o resultado para formação de poros mas, o pH influencia bastante.

5 CONCLUSÕES

A carbonização hidrotermal demonstrou-se eficaz para a transformação da biomassa em um material carbonáceo poroso. Os materiais candidatos a ter características de porosidade podem ser definidas em inspeção visual logo após a submissão do tanino ao tratamento hidrotermal. Foram comprovadas que modificações nos parâmetros estudados afetam o resultado final na obtenção ou não de um material poroso. Imagens obtidas pelo MEV mostram claramente as modificações sofridas com o tanino quando submetida ao tal tratamento deixando nítido a diferença apresentada. A formação da estrutura porosa nos taninos quando submetidos a carbonização hidrotermal ocorre mais favoravelmente em temperaturas altas, pH mais baixos e em volumes livres que não estejam nas extremidades (nem muito grandes e nem muito pequenos) existindo um ponto ótimo que favorece esta formação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL-LABAT, G. et al. Systematic studies of tannin-formaldehyde aerogels: Preparation and properties. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 1, 2013a.
- AMARAL-LABAT, G. et al. Mechanical properties of heat-treated organic foams. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 87, n. 3, 2013b.
- BALDERAS, A. I. C. **Síntesis y caracterización de materiales compósitos nanotubulares CeO₂-carbono y la evaluación de su capacitância**. Cidade do Mexico: Instituto Politécnico Nacional, 2017.
- BENAVENTE, V.; CALABUIG, E.; FULLANA, A. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 89–98, 2015.
- BRAGHIROLI et al. Tannin Gels and Their Carbon Derivatives: A Review. **Biomolecules**, v. 9, n. 10, p. 587, 8 out. 2019.
- BRAGHIROLI, F. L. et al. Electrochemical performances of hydrothermal tannin-based carbons doped with nitrogen. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 332–340, 2015.
- FENG, H.; DEVRIES, J. W.; NEMZER, B. **Sprouted grains: Nutritional value, production and applications**. [s.l: s.n.].
- NOZELLA, E. F. **Determinação de Taninos em Plantas com Potencial Forrageiro para Ruminantes**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2001.
- PIZZI, A. Natural phenolic adhesives I: Tannin. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Eds.). **Handbook of adhesive technology**. Marcel Dek ed. New York: [s.n.].
- SANCHEZ-SANCHEZ, A. et al. Synthesis and properties of carbon microspheres based on tannin–sucrose mixtures treated in hydrothermal conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 154, 2020.
- SEVILLA, M.; MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; FUERTES, A. B. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 3152–3159, 2011.
- SHIRMOHAMMADLI, Y.; EFHAMISISI, D.; PIZZI, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 126, p. 316–332, 2018.