

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO VEGETAL NO PROCESSO DE ADSORÇÃO: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Pedro Lucas Martins Sena¹ Andrea Francisca Fernandes Barbosa²

Resumo: Atualmente existe uma grande demanda de alternativas eficientes para o tratamento de águas residuais e gases, uma dessas alternativas é a utilização de carvão ativado vegetal como forma de adsorvente, pois é necessária uma alta performance e uma alta facilidade de obtenção. O presente trabalho procura realizar, por meio de revisão bibliográfica, um estudo comparativo que toma como base pesquisas com diferentes fontes de carvão ativado vegetal, analisando assim algumas de suas características físicas e químicas, fatores que influenciam no processo de adsorção e métodos de síntese. Com as relações entre os trabalhos foi possível observar a efetividade na utilização de fontes vegetais como carvão ativado para os processos de adsorção.

Palavras-chave: adsorvente. carvão ativado. origem vegetal.

1. INTRODUÇÃO

Os egípcios e os sumérios utilizavam o carvão ativado na produção de bronze por volta de 3700 a.C. [1]. Ao longo dos anos, o carvão também foi bastante utilizado para fins medicinais e o primeiro carvão ativado produzido industrialmente e disperso comercialmente foi relatado no ano de 1911, seu nome comercial era Eponit [1]. Na Primeira Guerra Mundial houve maior atenção às pesquisas em adsorventes de gases por conta da necessidade de máscaras que pudessem proteger os soldados filtrando gases e vapores perigosos [2].

O carvão ativado é um ótimo adsorvente por conta de sua grande área superficial e estrutura de microporos, tendo assim diversos usos como purificação, descolorização, filtragem e remoção de constituintes de gases e líquidos [2].

O azul de metileno é um exemplo de contaminante de águas residuais proveniente da indústria têxtil, que se não for tratado devidamente poderá poluir o meio ambiente [3]. Além dos danos ao solo e à água, indiretamente irá prejudicar a fauna e flora local, chegando até os seres humanos [3]. Apesar do azul de metileno ter diversas utilizações na área da medicina, como foi utilizado em 1891 para o tratamento de malária [4], existe a possibilidade de intoxicação se for ingerida em alta dosagem e assim provocar diversos efeitos colaterais, como náuseas, dores abdominais, febre, descoloração da pele, urina e fezes [5].

Neste trabalho serão comparados por meio de revisão bibliográfica diferentes fontes de carvão ativado para a sua utilização como adsorventes, avaliando certas características para encontrar uma fonte promissora.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Processos de síntese do carvão ativado

Existem dois processos para a síntese do carvão ativado, que são elas: Carbonização e Ativação da matéria-prima carbonosa [2].

A carbonização é feita em temperatura abaixo de 800°C e em uma atmosfera inerte, a razão que faz com que a carbonização seja necessária é que durante este processo uma grande parte dos constituintes não-carbônicos são eliminados pela decomposição pirolítica da matéria-prima, desta forma os átomos de carbono restantes são rearranjados em pilhas de folhas aromáticas, que por não serem bem organizadas deixam espaços vazios entre as folhas, estes espaços irão dar origem posteriormente aos poros, mas enquanto não for ativado, o carvão proveniente da carbonização não terá alto poder de adsorção, pois a estrutura de seus poros é menos desenvolvida [2].

A ativação é feita numa faixa de temperatura de 950 a 1000°C, a ativação faz com que as folhas aromáticas sejam limpas, converte o carvão carbonizado em uma forma com o maior número possível de poros aleatoriamente distribuídos e de variados tamanhos e formas, fazendo com que o carvão ativado fique

com uma grande área superficial, desta forma, transformando-o em um produto de alta capacidade de adsorção [2].

Dessa forma, a composição química de um carvão ativado comum é de 88% de Carbono, 0,5% de Hidrogênio, 0,5% de Nitrogênio, 1% de Enxofre e aproximadamente 6% de Oxigênio (a quantidade de oxigênio presente na composição poderá variar dependendo da matéria-prima e do processo de ativação), o restante dos compostos são constituintes inorgânicos presentes nas cinzas[2].

2.2. Carvão ativado de origem vegetal

Na literatura é comum encontrar diversos estudos utilizando as mais variadas matérias-primas para a síntese de carvão vegetal, cada estudo tem suas particularidades de objetivos e métodos de análise, variando o que será adsorvido, o agente ativador, o tempo de aplicação do carvão, a temperatura de queima, pH etc [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12].

2.2.1. Carvão ativado feito com bagaço de cana-de-açúcar

Em estudos sobre a capacidade de adsorção do carvão ativado feito com bagaço de cana-de-açúcar em função da remoção do corante azul reativo 222 foram obtidos dados satisfatórios, principalmente se tratando de pH em torno de 10, como pode ser observado na Figura 1 [6].

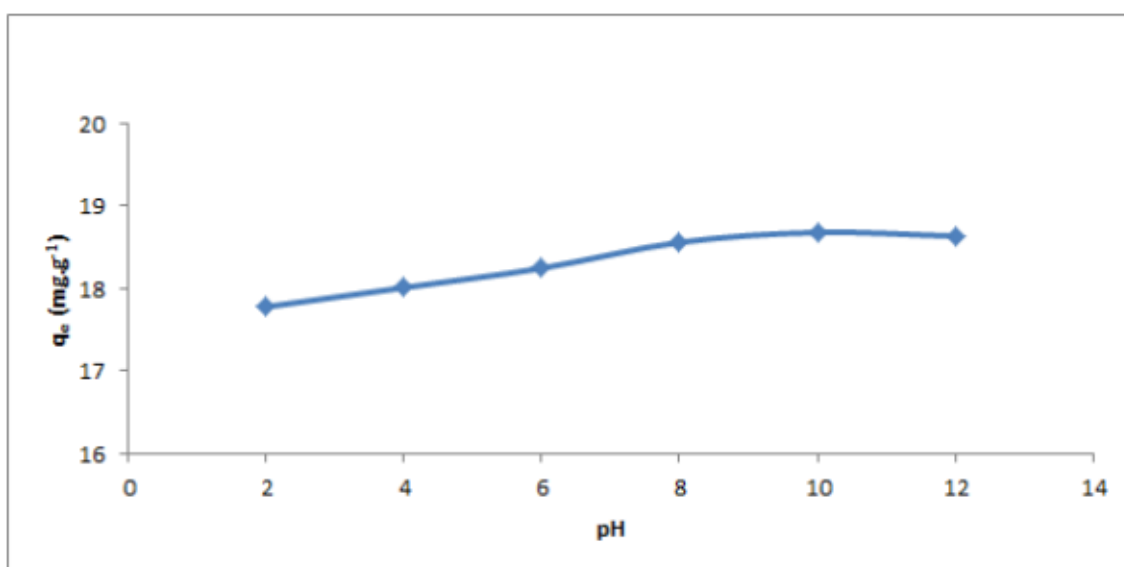


Figura 1. Capacidade de adsorção do corante *versus* pH da fase aquosa.

Para esse estudo foi realizada uma análise textural, comparando valores para os carvões ativados com e sem ativação química e o carvão ativado comercial, mostrada na Tabela 1 [6].

Tabela 1. Análise textural dos carvões ativados.

Amostra	S_{Total} (m ² /g)	S_{Meso} (m ² /g)	S_{Micro} (m ² /g)	raioMédio (Å)
Calcinada a 500 °C	386	97	104	16
Calcinada a 500°C e ativada com NaOH	1328	120	827	20
Carvão Ativado Comercial	763	39	529	10

É possível notar um grande aumento na área superficial do carvão após a ativação química, sendo bem maior que a encontrada no carvão ativado comercial [6].

Sobre a síntese do carvão, foi utilizada temperatura de queima de 500°C [6], correspondendo aos valores ditos anteriormente (abaixo de 800°C) [2], e sua ativação foi feita com NaOH, o que pode explicar o caráter básico mostrado na Figura 1[6].

O tempo para a reação atingir o equilíbrio foi de 4 horas, representado na Figura 2 [6].

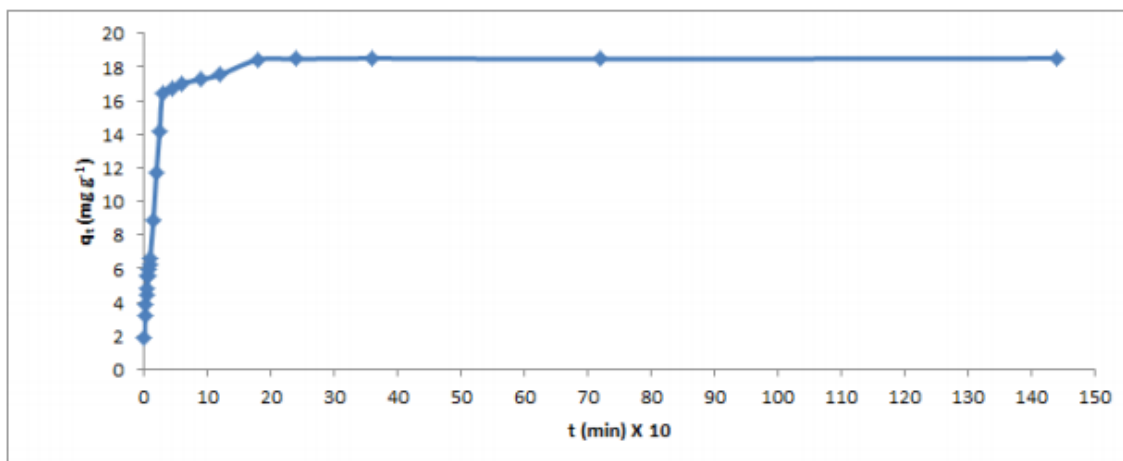


Figura 2. Cinética de adsorção do corante sobre carvão ativado do bagaço de cana-de-açúcar.

2.2.2. Carvão ativado derivado de sabugo de milho

Em relação ao trabalho com carvão ativado derivado de sabugo de milho como adsorvente da β -lactoglobulina, os resultados foram ditos como ótimos, tendo como melhor pH da solução o valor de 5 (eficiência de 94,78%), presente na Tabela 2 [7] em contraponto com o trabalho do bagaço de cana-de-açúcar que o pH ótimo era alcalino [6].

Tabela 2. Capacidade adsortiva e eficiência adsortiva da β -lg em diferentes pH's.

pH	Q (mg g ⁻¹)	Eficiência (%)
3,0	27,0136	27,76%
5,0	92,4808	94,78%
7,0	15,9985	16,13%

A carbonização foi feita a temperatura de 500°C por 1 hora, a ativação foi feita com ácido fosfórico 85% por impregnação [7].

O tempo necessário para o equilíbrio adsorptivo foi de 2 horas (120min) como pode ser observado na Figura 3 [7].

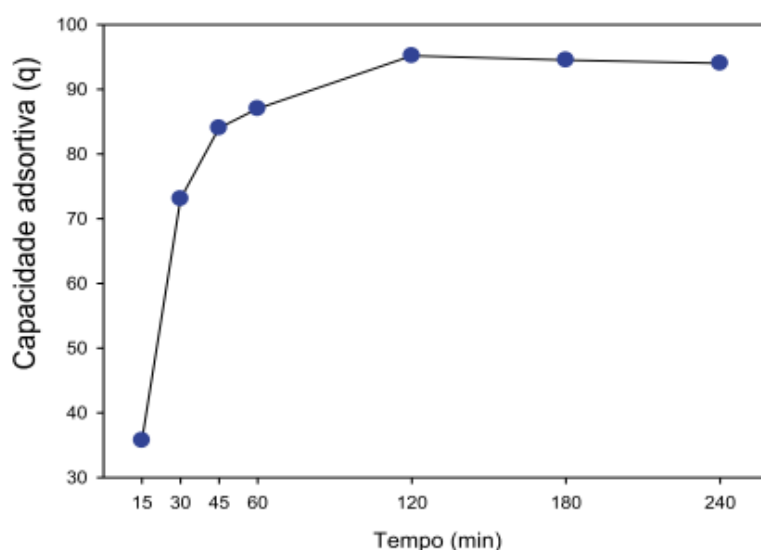


Figura 3. Gráfico do estudo cinético do carvão ativado frente a adsorção da beta-lactoglobulina.

2.2.3. Carvão ativado a partir de cascas de nozes

Um outro estudo feito com cascas de nozes a fim de adsorver azul de metileno (AM) realizou testes com o carvão ativado e o não-ativado, melhores resultados de remoção do corante (acima de 80%) foram

atingidos com o ativado, como mostra na Figura 4, a reação levou um tempo de mais de 1 hora para que chegasse ao equilíbrio em ambos os adsorventes [8].

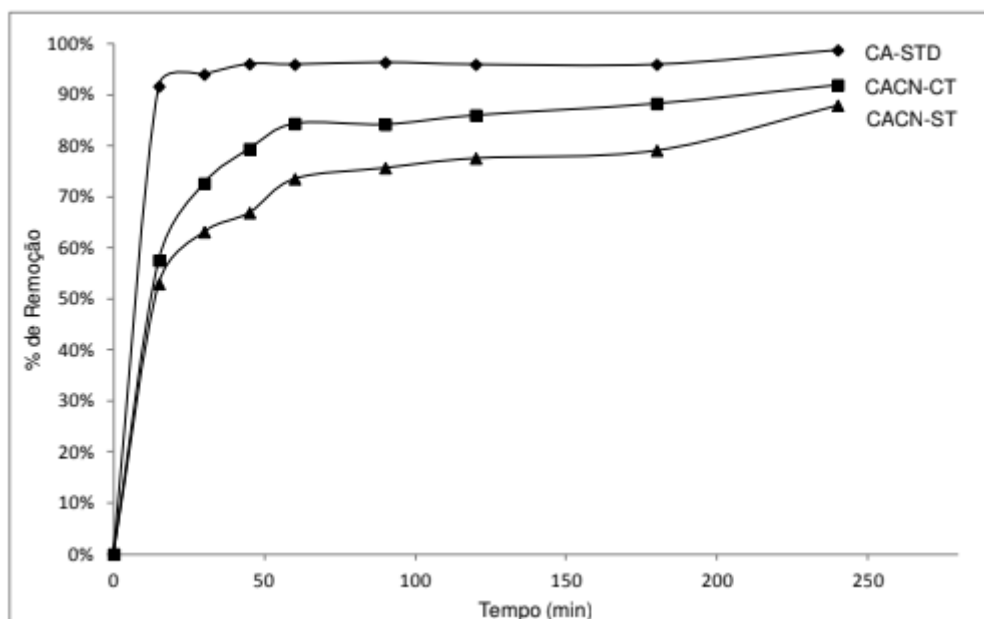
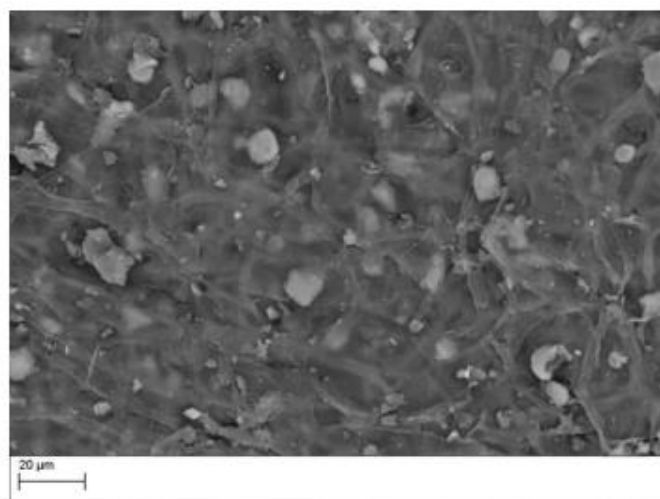
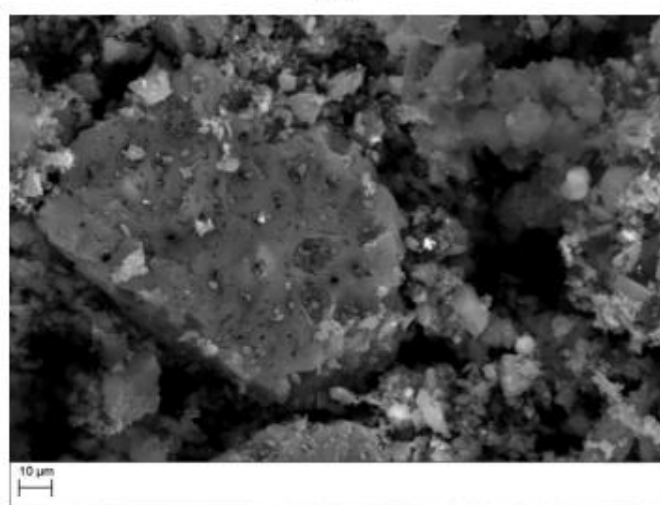


Figura 4. Diagramas de remoção por adsorção de azul de metileno pelo carvão ativado obtido a partir das cascas de nozes (100 mg/100 mL de solução, 25 mg/L).

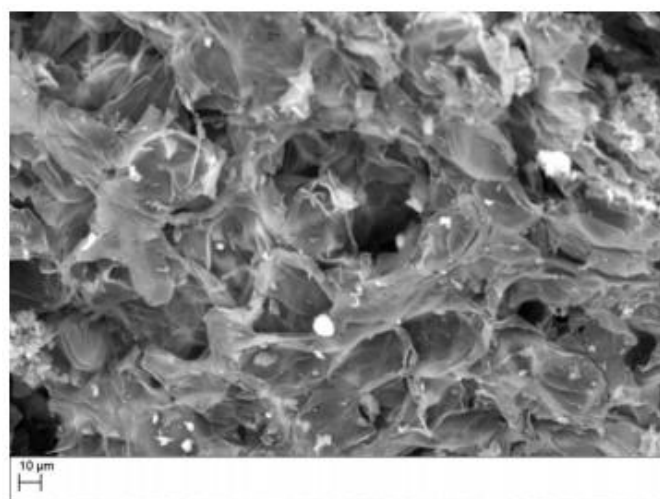
A ativação foi feita com Cloreto de Zinco, as mudanças no material são bastante visíveis por meio de imagens da micrografia, mostradas na Figura 5, tendo como principal variação entre a Figura 5(a), material antes da pirólise, e a Figura 5(b), material após a pirólise, é a criação de poros na estrutura [8]. Na Figura 5(c) está presente o zinco residual do processo de ativação [8].



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Micrografia para antes da queima (a), para o carvão sem ativação (b), para o carvão com ativação (c), obtida em um microscópio de varredura (Shimadzu, Zeiss, MA10).

O tratamento térmico da casca de nozes ocorreu durante 2 horas, em uma temperatura aproximada de 650°C [8]. Com o tratamento térmico e químico a área superficial do carvão ativado é de 427 m²/g [8].

Análises indicaram também um teor de carbono na composição do carvão sem ativação de 79,6% e para o carvão com ativação 78,4% [8].

2.2.4. Carvão ativado a partir do resíduo de acácia negra

O trabalho com a acácia negra apresenta bons resultados, principalmente em relação ao carvão ativado comercial (CAC), tendo 905,68 m²/g de área superficial no ensaio com ativação por ácido fosfórico, como visto na Tabela 3 [9].

Tabela 3. Rendimento, área superficial (S_{BET}) e volume de poros dos carvões.

Amostra	Rendimento (%) [*]	S_{BET} (m ² /g)	Volume de Poro (cm ³ /g)
CA/H ₃ PO ₄	37,2	905,68	0,27
C/05	41,7	12,35	0,05
C/20	39,3	40,80	0,04
C/60	38,3	53,77	0,04
CAC	-	597,33	0,22

Nota: ^{*} é a porcentagem em massa.

A principal característica vista no experimento foi a diferença encontrada no carvão com base na variação da taxa de aquecimento (5, 20 e 60°C/min), que são respectivamente C/05, C/20 e C/60 [9]. Esta diferença pode ser observada de maneira visual pela Microscopia Eletrônica de Varredura na Figura 6 [9].

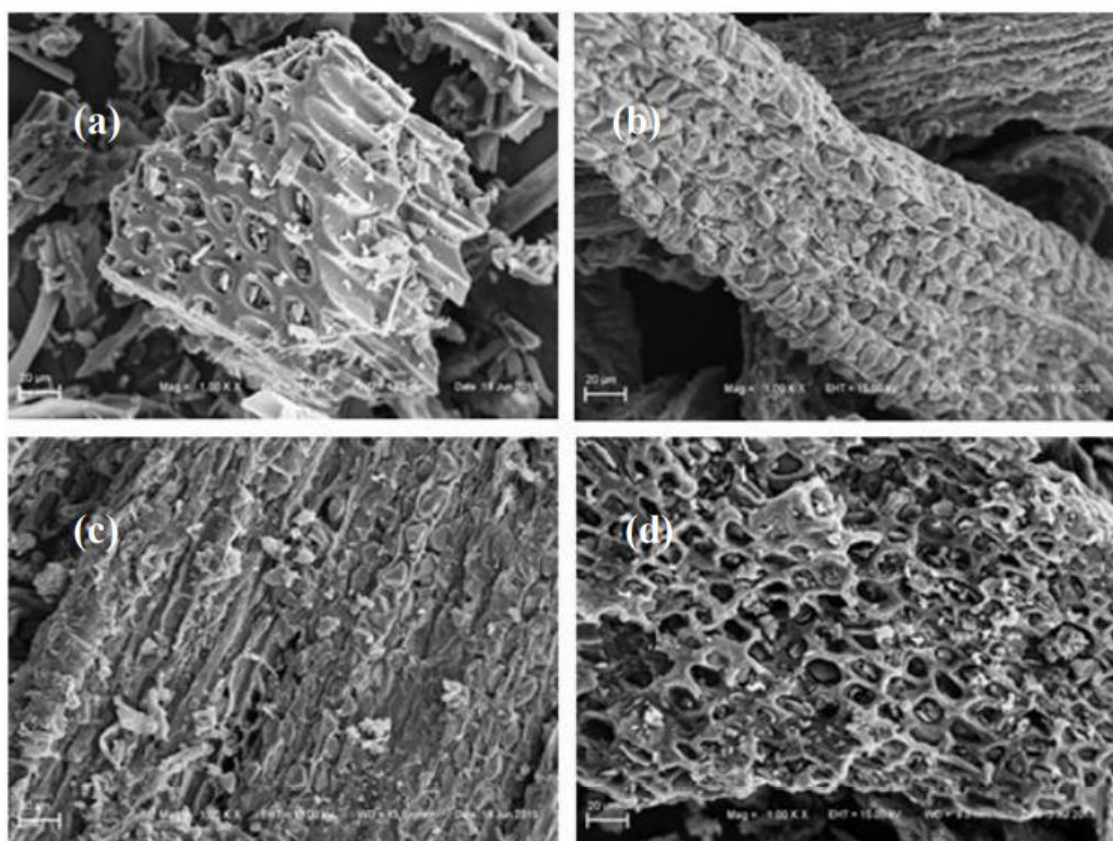


Figura 6. Imagens de MEV com ampliação de 1000x para (a) carvão ativado comercial (CAC), (b) carvão C/60, (c) carvão C/05 e (d) carvão ativado CA/H₃PO₄.

Na Figura 6(d), carvão ativado com ácido fosfórico, é fácil de enxergar a superfície cheia de poros, estando de acordo com a alta área superficial atestada [9]. Por outro lado, a Figura 6(b) e a Figura 6(c) possuem pouca irregularidade superficial e baixa porosidade em sua estrutura, fazendo com que sua área superficial seja bem baixa [9].

Foram observados também valores em relação ao teor de carbono do material, sendo antes 51,4% de carbono em sua composição e após os processos de ativação obteve um máximo de 68,9% para o carvão C/60, e em relação ao carvão ativado quimicamente com H_3PO_4 foi observado um teor de 59,0% [9].

2.2.5. Carvão ativado do endocarpo de macaúba

Foram utilizados dois trabalhos sobre o endocarpo de macaúba a fim de obter maiores informações sobre essa fonte.

Um trabalho referente a área superficial foi realizado, de modo que apresentaram resultados diferentes para o Carvão Ativado Fisicamente e o Carvão Ativado Químico e Fisicamente [10].

Tabela 4. Resultados e características do Carvão Ativado Fisicamente.

Parâmetros Analisados	Carvão Ativado Fisicamente
BET Surface Area:	212,7739 m ² /g
t-Plot Micropore Area:	145,2580 m ² /g
Volume do Poro	0,1176 cm ³ /g
Diâmetro do Poro	22,0649 Å

Tabela 5. Resultados e características do Carvão Ativado Químico e Fisicamente.

Parâmetros Analisados	Carvão Ativado Químico e Fisicamente
BET Surface Area:	1180,1326 m ² /g
t-Plot Micropore Area:	575,0321 m ² /g
Volume do Poro	0,6010 cm ³ /g
Diâmetro do Poro	20,3721 Å

Na Tabela 4, somente ativado fisicamente por vapor de água em um forno a 700°C, é possível notar que a área superficial não é tão alta, principalmente se comparado com a da Tabela 5, que mostra valores para o carvão ativado fisicamente e quimicamente com ácido fosfórico (H_3PO_4) [10]. É afirmado que quanto maior a área superficial, maior a capacidade de adsorção [10].

Outro ponto importante de ser tratado em relação ao estudo da possibilidade de sintetização do carvão ativado de origem vegetal é sua composição antes e depois dos processos de ativação, a literatura afirma que materiais com muito carbono em sua composição tem certa capacidade de adsorção mesmo antes de ser tratado, a porosidade da matéria-prima aumenta ainda mais após a ativação física e química, elevando assim o poder adsorptivo [11].

Um estudo feito com o endocarpo de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas apresenta valores de propriedades e composição do material, mostrados na Tabela 6 [12].

Tabela 6. Propriedades e composição do endocarpo de macaúba.

Parâmetros	Endocarpo
Umidade (%)	9,95
Densidade real (g cm ⁻³)	1,336
Densidade aparente (g cm ⁻³)	0,887
C (%)	50,6
H (%)	6,37
N (%)	1,02
S (%)	0,32
O (%)	47,4
Celulose (%)	37,91
Hemicelulose (%)	17,97
Lignina (%)	34,66

É pontuado que o teor de umidade do material deve ser menor que 10% para não interferir na pirólise e consequentemente influenciar nos valores do rendimento, desta forma, é possível notar na Tabela 6 que o endocarpo possui um teor de umidade favorável para a realização da pirólise [12].

Pode-se observar o teor de carbono, anterior aos processos de pirólise, possui valor de 50,6% da composição total do endocarpo de macaúba, sendo assim o constituinte de maior predominância [12].

O material passou por tratamento térmico em 6 diferentes temperaturas: 250, 350, 450, 550, 650 e 750°C, dando assim a nomenclatura de cada biocarvão: BC250, BC350, BC450, BC550, BC650 e BC750.

A temperatura foi um fator importante pois o teor de carbono fixo aumentou com o aumento da temperatura, como mostra a Tabela 7 e a Figura 7 [12].

Tabela 7. Valores médios do teor de carbono fixo do carvão de macaúba em função da temperatura de pirólise.

Temperatura de pirólise (°C)	Carbono Fixo (%)
250	24,97
350	58,44
450	67,81
550	76,74
650	79,36
750	81,50

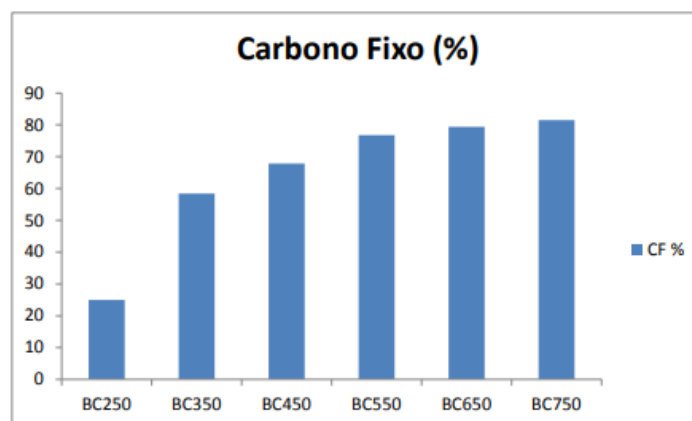


Figura 7. Variação do teor de carbono fixo com o aumento da temperatura.

Por outro lado, por meio de análise gravimétrica foi observado que o aumento da temperatura diminuiu a massa do material, como mostrado na Tabela 8 [12].

Tabela 8. Rendimento gravimétrico dos biocarvões de macaúba em função da temperatura de pirólise.

Fração	Mi (g)	Mf (g)	Rendimento Gravimétrico (%)
BC250	30,30	22,79	75,21
BC350	30,18	13,91	46,09
BC450	30,40	11,82	38,88
BC550	28,82	10,25	35,57
BC650	30,06	10,25	34,10
BC750	30,11	10,07	33,44

A autora afirma que a redução do rendimento gravimétrico está relacionada a decomposição dos constituintes químicos do endocarpo de macaúba [12].

Com as informações do teor de carbono fixo e do rendimento gravimétrico é possível observar a relação entre as duas variáveis em função da temperatura de pirólise, que pode ser vista na Figura 8 [12].

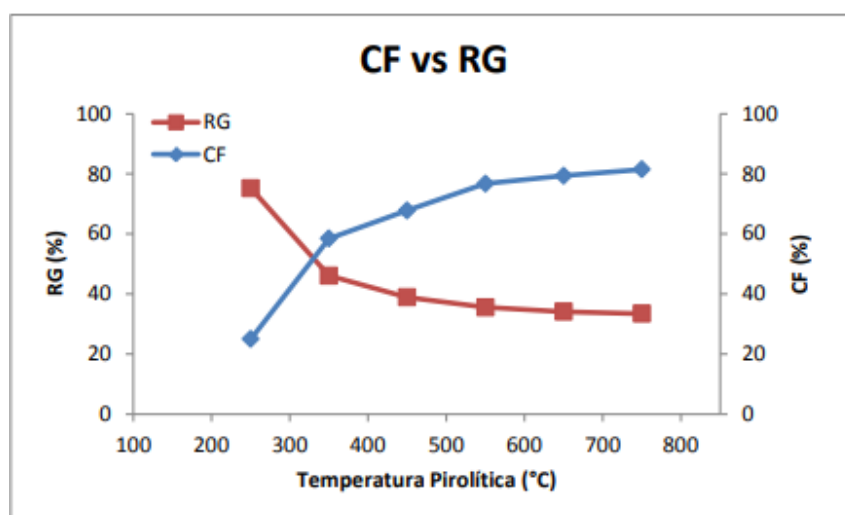


Figura 8. Relação entre o rendimento gravimétrico (RG%) e o teor de carbono fixo (CF%) com a temperatura de pirólise.

As Figuras 9 e 10 apresentam respectivamente micrografias em relação ao biocarvão obtido a 350°C sem e com a ativação química de CO₂ [12].

A nomenclatura utilizada pelo autor para se referir ao biocarvão obtido a 350°C e ativado quimicamente com CO₂ foi BC350-A [12].

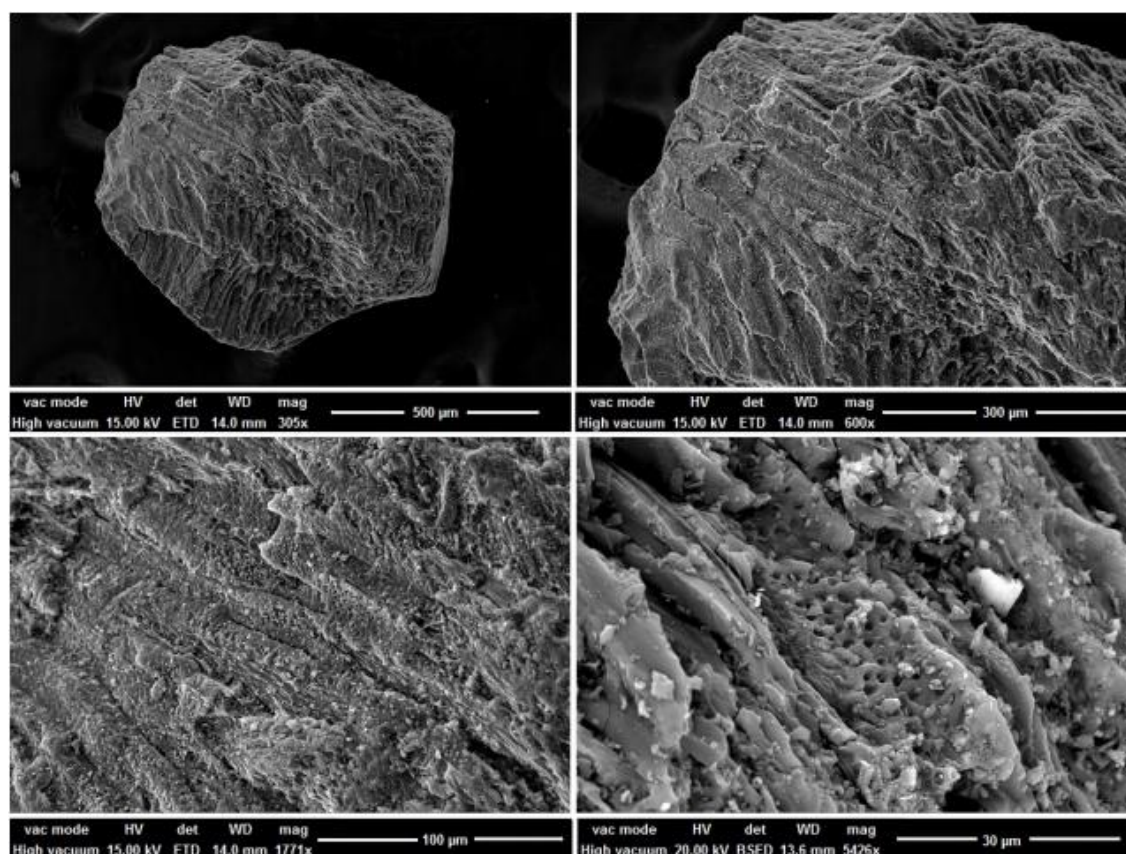


Figura 9. Micrografias do biocarvão obtido a 350°C, BC350.

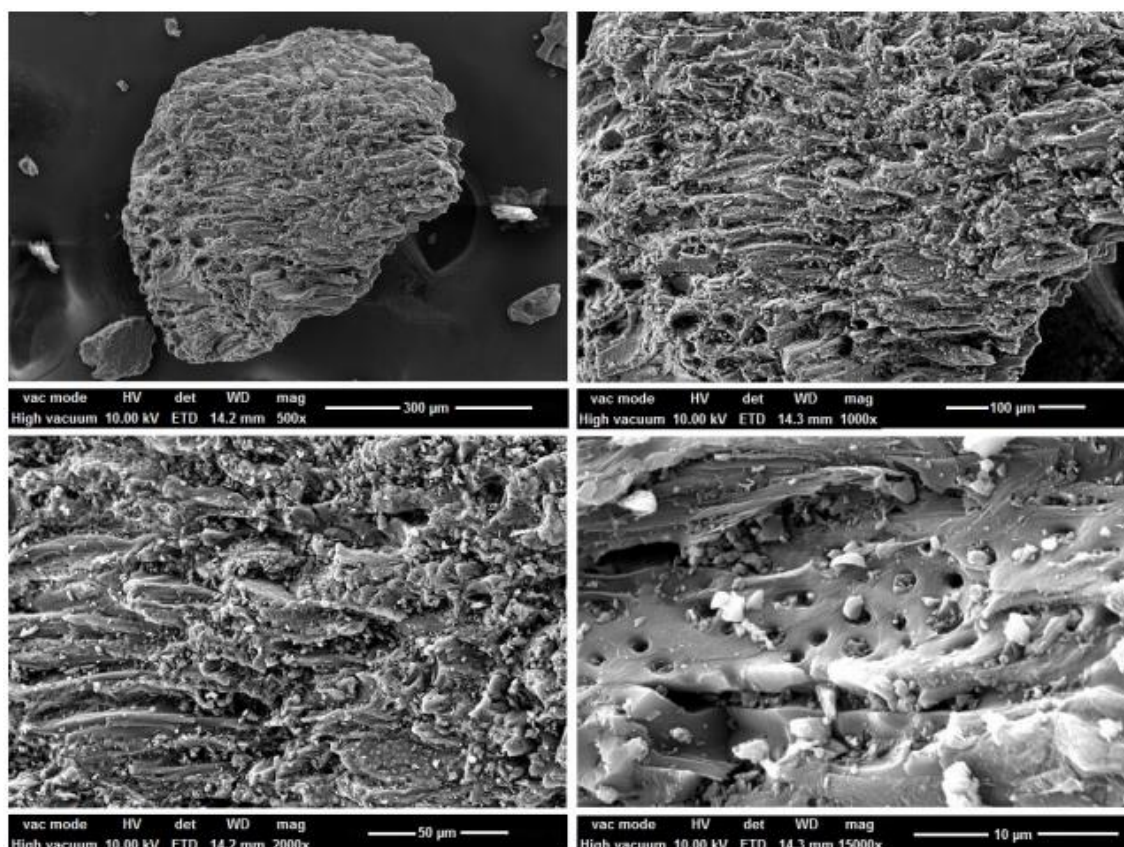


Figura 10. Micrografia do carvão obtido a 350°C e ativado com CO₂ a 850°C, BC350-A.

A principal diferença que pode ser notada entre a Figura 9 e a Figura 10 é que após a ativação com o CO₂, o carvão que já era de natureza porosa mesmo antes da ativação, ficou ainda mais propenso a adsorção, pois aumentou a quantidade dos microporos presentes em sua superfície [12].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os estudos feitos com o bagaço de cana e com o sabugo de milho puderam indicar importância relacionada a variação do pH na adsorção do contaminante [6][7]. No primeiro trabalho temos uma ativação química feita com NaOH, que é uma base, e os melhores valores na remoção do corante foram encontrados com pH 10, também básico [6]. Já no segundo trabalho, que por sua vez foi ativado quimicamente com H₃PO₄, foi visto maiores valores de eficiência em um pH 5, além disso foi possível ver um grande aumento na eficiência quando utilizado o pH adequado [7].

Tendo como base o trabalho com cascas de nozes, onde o carvão obteve uma área superficial de 427 m²/g e porcentagem de remoção acima de 80% [8], é aceitável dizer que o carvão ativado do bagaço de cana, o carvão ativado da acácia negra e o carvão ativado do endocarpo de macaúba, que foram observados com área superficial de 1328 m²/g, 905,68 m²/g e 1180,1326 m²/g respectivamente [6][9][10], sejam bons adsorventes do mesmo corante, o azul de metileno. Levando em consideração a afirmação de que quanto maior a área superficial, maior a capacidade de adsorção do carvão, pode-se ainda notar que o carvão de bagaço de cana foi o que obteve melhores resultados de área superficial, indicando assim a possibilidade de utilização como um adsorvente de grande eficácia [10].

Como dito anteriormente, o teor de carbono no carvão é um fator importante para a boa qualidade do carvão [11], é possível traçar um paralelo entre os trabalhos realizados com as cascas de nozes na adsorção do azul de metileno juntamente com o trabalho do carvão ativado do endocarpo de macaúba na adsorção do urânio, foi visto que o teor de carbono presente no carvão de cascas de nozes é de aproximadamente 79% [8]. Como não se tem valores para a mesma temperatura de pirólise (aproximadamente 600°C) no trabalho com a macaúba é possível fazer uma interpolação dos valores de 550 e 650°C demonstrados previamente, dessa forma, o teor de carbono encontrado seria de aproximadamente 78,05%, valor esse muito próximo ao observado no carvão de cascas de nozes [12]. Já em relação ao carvão da acácia negra, não é possível traçar uma comparação direta por conta do método de pirólise, os valores foram inferiores aos citados acima, sendo no máximo 68,9% para o carvão denominado C/60 [9].

As micrografias apresentadas mostram aspectos físicos e dentro do esperado em comparativo com o carvão ativado comercial, que já é conhecido por ser um ótimo adsorvente, demonstrando assim uma superfície rica em microporos aleatoriamente distribuídos e bastante rugosa [8][9][12].

6. CONCLUSÃO

A possibilidade de síntese de carvão ativado a partir de fontes vegetais é algo que pode ser amplamente explorado em pesquisas futuras, pois como foi visto, existe uma gama de fatores que indicam a possibilidade de utilização de diversas fontes vegetais para a produção de carvão ativado a fim de serem adsorventes de alta qualidade.

7. REFERÊNCIAS

- [1] GUPTA, T.. Historical Production and Use of Carbon Materials: The Activated Carbon. In: GUPTA, Tapan. Carbon: the black, the gray and the transparent. La Mesa: Springer, 2017. Cap. 2. p. 47-70.
- [2] BANSAL, Roop C.; GOYAL, Meenakshi. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton: Crc Press, 2005. 520 p.
- [3] KUNZ, A. et al . Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Quím. Nova, São Paulo , v. 25, n. 1, p. 78-82, fev. 2002 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100014&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 17 Nov. 2020.
- [4] SCHIRMER, R. H. et al. Methylene blue as an antimalarial agent. Redox Report. [S. l.], p. 272-275, jul. 2003. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/135100003225002899>>. Acesso em 17 Nov. 2020.
- [5] CLIFTON, J.; LEIKIN, J. B.. Methylene Blue. American Journal Of Therapeutics. [S. l.], p. 289-291, jul. 2003.
- [6] ARAKI, P. H. H. Adsorção de corante azul reativo 222 em carvão ativado produzido a partir do bagaço da cana-de- açúcar. 2013. 54 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2013.
- [7] SANTOS, M. P. F. et al. Utilização de carvão ativado sintetizado a partir de resíduos agroindustriais e seu estudo na adsorção da β -lactoglobulina. Caderno de Ciências Agrárias, [S. l.], v. 9, n. 3, supl. 1, p. 60-66, 2017. Disponível em: <<https://periodicos.ufmg.br/index.php/ccaufmg/article/view/2999>>. Acesso em: 17 nov. 2020.
- [8] DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. Revista Virtual de Química, Criciúma, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, março, 2015.
- [9] LINHARES, F. A.; MARCILIO, Nilson R.; MELO, Pedro J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. Scientia Cum Industria, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 74-79, set. 2016.
- [10] RIBEIRO, A. P. A. de L.. Carvão ativado de endocarpo de macaúba (*Acrocomia Aculeata*) para adsorção de CO₂ emitido pela queima do bagaço da cana-de-açúcar. 2019. 39 f. TCC (Graduação) – Curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.
- [11] OLIVEIRA, P. G. N. de. Estudo e caracterização do carvão ativado produzido a partir dos endocarpos dos frutos de Macaúba, Buriti e Babaçu. 2017. 25 f. Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
- [12] GUILHEN, S. N.. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. 2018. 324 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA
Centro de Ciências Exatas e Naturais – CCEN

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Às 14:00 horas do dia oito de dezembro de dois mil e vinte, na plataforma google meet – Centro de Engenharias – Universidade Federal do Semi-Árido, reuniu-se a Banca Examinadora de defesa de trabalho de conclusão de curso de autoria do aluno **Pedro Lucas Martins Sena**, aluno do curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia desta universidade, N° de matrícula **2017011256**, com o título **“UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO VEGETAL NO PROCESSO DE ADSORÇÃO: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA”**. A Banca Examinadora ficou assim constituída por três membros: Profa. Dra. Andréa Francisca Fernandes Barbosa, presidente da banca e orientador do Trabalho de Conclusão de Curso; Profa. Dra. Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado e Prof. Dr. Antônio Robson Gurgel, como membros. Concluída a defesa, procedeu-se o julgamento pelos membros da banca examinadora, tendo o aluno obtido as seguintes notas: **8,5; 8,5; 8,5**. Apuradas as notas verificou-se que o aluno foi aprovado com média geral **8,5**. E para constar, eu, Andréa Francisca Fernandes Barbosa, lavrei a presente ata que, após lida e aprovada pelos membros da banca examinadora, será assinada por todos.

Mossoró, 08 de dezembro 2020.

Assinatura dos membros da Banca Examinadora.

Profa. Dra. Andréa Francisca Fernandes Barbosa – UFERSA
Presidente e orientador


Profa. Dra. Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado – UFERSA
Primeiro Membro

Prof. Dr. Antônio Robson Gurgel - UFERSA