

## COMPARAÇÃO ENTRE MATERIAIS CARBONÁCEOS SINTETIZADOS EM LABORATÓRIO E COMERCIAL, EM SISTEMA DE LEITO FIXO E CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

Isabela D. Lopes<sup>1</sup>; Laís L. da C. Nunes<sup>1</sup>; João P. S. da Silva<sup>2</sup>; Meuris G. C. da Silva<sup>3</sup>; Melissa G. A. Vieira<sup>3</sup>; Samira M. L. de Carvalho<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, Brasil.

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, Brasil.

<sup>3</sup> Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, Brasil.

**Palavras-Chave:** Carvão ativado, Resíduo agroindustrial, Contaminantes emergentes.

### 1. Introdução

O carvão ativado (CA) é o material adsorvente mais difundido entre estudos no âmbito da adsorção, por apresentar alta eficiência na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos no tratamento de água (Araújo *et al.*, 2018). A capacidade de adsorção do CA depende de vários fatores. Esses fatores incluem a porosidade, área superficial, distribuição de tamanho e tipo de poro, a química de superfície, pH da solução, densidade de partícula, tamanho de partícula, e seu conteúdo total de cinzas (Ahmedna *et al.*, 1997).

A adsorção é uma operação unitária baseada em transferência de massa, onde íons ou moléculas (adsorbato) de uma fase fluida (líquida ou gasosa) são transferidos para uma fase sólida (adsorvente) (Ruthven, 2001). Adsorção é indispensável em aplicações industriais, como separação e purificação, catálise industrial e controle de poluição (Rouquerol *et al.*, 2013). O processo de adsorção em leito fixo é realizado em uma coluna com recheio do sólido adsorvente, com passagem para a corrente do fluido que se deseja purificar (Geankoplis, 1993). A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção (Masel, 1996).

A extensa aplicação de CA está relacionada ao seu baixo custo, no que diz respeito a outros adsorventes, ampla disponibilidade e elevado desempenho no processo de adsorção. Para a produção de CAs, o precursor é submetido ao processo de carbonização e ativação, que pode ser de natureza física, com o fornecimento de calor, ou química, por meio de agentes químicos (Heidarinejad *et al.*, 2020). Alguns estudos buscam produzir o CA a partir de precursores de baixo custo, como cascas da castanha do Brasil (Souza, 2017), endocarpo de murumuru (Costa, 2021), casca de eucalipto (Santos, 2023), cascas do jatobá-do-cerrado (Bó, 2016), casca da semente de moringa (Santos, 2016), entre outros.

Neste trabalho, o CA foi sintetizado a partir de biomassa residual (caroços de açaí), que é gerada em grande escala por ano. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2023), o estado do Pará é o maior produtor nacional de açaí, com produção anual 1.595.455 toneladas de frutos. De acordo com Sato (2018), 17% do fruto é aproveitado (extração de polpa) e 83% são resíduos (caroços e bagaço). Devido ao volume gerado, esses resíduos se tornam um grave problema ambiental, relacionado à disposição final inadequada, nas vias públicas e outros locais clandestinos.

O CA foi sintetizado por processo térmico e foi granulado, sem adição de nenhum produto químico, este produto foi chamado de CAT-RCA. O produto comercial (CAC) foi utilizado para fazer comparação. As propriedades físico-químicas dos CAs foram analisadas por metodologias padronizadas. Ensaio de adsorção em leito fixo (escala de laboratório) foram

realizados com uma solução aquosa sintética de ibuprofeno sódico como contaminante teste. Também foram realizados estudos de dessorção para os CAs utilizados. Portanto, esta pesquisa visa contribuir com o desenvolvimento de processos de síntese de CA e adsorção para aproveitamento de resíduos agroindustriais como adsorventes e aplicação no tratamento de água.

## 2. Material e Métodos

### 2.1 Materiais

Caroços de açáí (*Euterpe oleracea* Mart.) foram utilizados como matéria-prima para produção de carvão ativado (CA), obtidos na região Metropolitana de Belém (RMB). Neste estudo carvão ativado comercial da marca Synth também foi utilizado, em ensaios de adsorção. Ibuprofeno de sódio (IBU), pureza  $\geq 98\%$  da marca Sigma-Aldrich foi o adsorbato teste e etanol PA da marca Dinâmica foi utilizado no estudo de ciclos de adsorção/dessorção.

### 2.2 Produção de carvão ativado

Foi seguida a metodologia de Souza (2017): carbonização a 400 °C por 3 h e ativação a 800 °C por 1 h usando forno mufla (QUIMIS Q-318M24), cominuição (gral e pistilo) e peneiramento (peneiras granulométricas de 10 e 16 *Mesh*). Este carvão ativado foi denominado de CAT-RCA. O carvão ativado comercial também passou pelo processo de peneiramento (10 e 16 *Mesh*), este foi denominado de CAC. O tamanho médio das partículas dos carvões ativados (CAs) foi de aproximadamente 1,60 mm.

### 2.3 Caracterização dos CAs

Características físicas: o conteúdo de umidade e o teor de cinzas forma determinados de acordo com a normas (ASTM D2867-11) e (ASTM D2866-11), respectivamente.

Características químicas: os grupos ácido-base de superfície (GA e GB) foram determinados pela metodologia de Boehm (Boehm, 1994). O pH de superfície foi determinado de acordo com a norma ASTM 3838-05. Na determinação do pH de ponto de carga zero (pHPCZ), o método DRIFT de 11 pontos (Kosmulski, 2009) e índice de hidrofobicidade -IH (Ferreira, 2022).

Rendimento gravimétrico: determinado pela relação entre a massa do carvão ativado produzido e a massa da matéria-prima utilizada.

### 2.4 Ensaio de adsorção em leito fixo

Foram utilizados dois sistemas: com recirculação (Fig. 2.1) e contínuo (Fig. 2.2), ambos com uma coluna de vidro (20 cm de altura x 2 cm de diâmetro interno) contendo 12 g de CA. No sistema com recirculação, 500 mL de solução de IBU (18,5 mg/L, pH 6,1) foram recirculados por 200 minutos, com 17 amostras coletadas para análise. No sistema contínuo, 1000 mL de solução de IBU (21,10 mg/L, pH 6,1) foram passados pelo leito em 124,2 minutos, com 30 amostras coletadas. Em ambos os sistemas, a solução foi alimentada de forma descendente com uma bomba peristáltica (Masterflex) a uma vazão de 3,33 mL/min, e as concentrações iniciais e após adsorção de IBU foram medidas por espectrofotometria UV/Vis (Bioespectro) a 221 nm.

Figura 2.1 – Sistema com recirculação

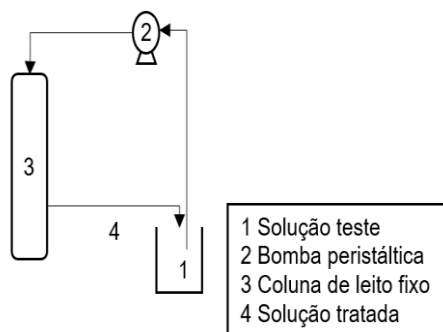
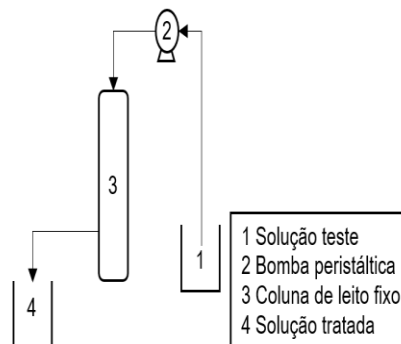


Figura 2.2 – Sistema contínuo



## 2.5 Estudo de ciclos de adsorção/dessorção

Seguindo a metodologia proposta por Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014), foram realizados experimentos em duplicata, consistindo em ciclos de duas etapas: adsorção e dessorção. Foi utilizado 1 g de CA e 50 mL da solução de IBU (19,42 mg/L) e 50 mL de etanol para os ciclos de adsorção e dessorção, respectivamente. Um total de 4 ciclos de 24 horas em batelada foram executados.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Produção de carvão ativado

Figura 3.1 – Etapas de transformação do resíduo (RCA) em CAT-RCA granulado.



### 3.2 Caracterização dos adsorventes

#### Caracterização físicas

Obteve-se teores de cinzas e umidade dos CAs (CAT-RCA e CAC) de (4,08% e 0,44%) e (7,76% e 0,35%), respectivamente. Ambos os CAs atendem às especificações da American Water Works Association (AWWA) para utilização em tratamento de água, cujos valores dos teores de cinzas e umidade devem ser  $\leq 8,00$ .

O valor de teor de cinzas do CAT-RCA é comparável ao de outros estudos, como o de Costa (2021) que obteve teores de cinzas de 3,41% a partir da análise de CA obtido por processo térmico, enquanto o teor do CAC se aproxima de valores encontrados em CAs comerciais, que é de até 15%, pois altos teores de cinzas podem contaminar e influenciar o pH da água durante o processo de adsorção (Sousa, 2019). De acordo com Loureiro (2012) o teor de cinzas é um indicador da qualidade do CA, pois as cinzas reduzem a adsorção por bloquear a porosidade da matriz carbonácea. O teor de umidade também influencia na eficiência do processo de adsorção,

em razão da molécula de água ocupar a superfície ativa, impedindo que o adsorvente possa ser adsorvido (Mioranza, 2015). Sendo assim, os baixos teores de cinza e umidade nas amostras é um bom indicador da qualidade dos CAs para utilização em sistemas de tratamento de água.

#### Características químicas

Os resultados da titulação de Boehm são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Resultados da titulação de Boehm

Carvão Ativado	Carboxílicos (-COOH)	Fenólicos (-OH) mEq.g <sup>-1</sup>	Lactonas (-COOR) mEq.g <sup>-1</sup>	Total de GA (mEq.g <sup>-1</sup> )	Total de GB (mEq.g <sup>-1</sup> )
CAT_RCA	0,079	0,485	0,185	0,750	2,057
CAC	0,455	0,867	0,179	1,500	1,611

Esses resultados mostram que a quantidade de (GB) é superior ao de (GA) distribuídos na superfície dos CAs, indicando que possuem caráter básico em sua superfície. Em relação ao CAT-RCA, um fator que corrobora o seu caráter básico é o tratamento térmico recebido a temperatura de 800 °C. Os grupos funcionais básicos começam a se formar em temperaturas próximas a 600 °C. Quando a temperatura atinge 700-800 °C, os grupos funcionais ácidos começam a se dissolver, enquanto os grupos funcionais básicos formam-se extensivamente (Liu *et.al*, 2013; Shafeeyan *et.al*, 2010).

O caráter básico dos CAs é confirmado pelos resultados de pH de superfície e pH<sub>PCZ</sub> que foi 8.9 e 7.2 e 7.4 e 6.8, para o CAT-RCA e CAC, respectivamente. Valores de pH da solução inferiores ao valor do pH<sub>PCZ</sub> podem deixar a superfície do material carregada com cargas positivas, favorecendo a adsorção de adsorbatos aniônicos. Por outro lado, se o pH da solução for maior do que o valor de pH<sub>PCZ</sub>, a superfície será carregada com cargas negativas, o que favorecerá a interação com espécies catiônicas (Costa, 2021). O valor de IH calculado para CAT-RCA e CAC foram 8,50 e 5,69, respectivamente. O valor de IH maior do que 1 indica que as superfícies dos dois CAs são hidrofóbicas.

#### Rendimento gravimétrico

Obteve-se 76,58% de rendimento na síntese do CAT-RCA, resultado superior ao de Costa (2021) que obteve 23,11% para um CA térmico, obtido por processo similar.

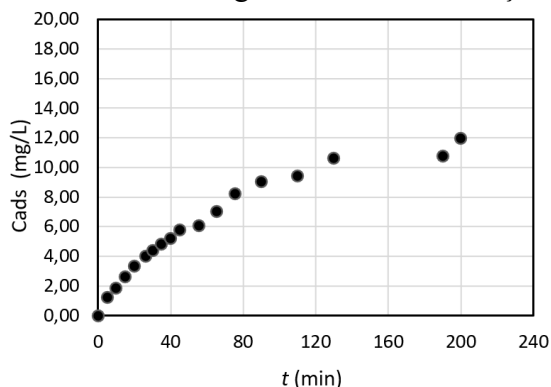
### **3.3 Ensaio de adsorção em leito fixo**

#### Sistema com recirculação:

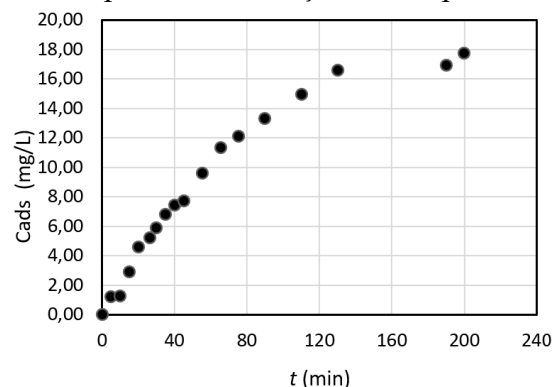
A Figura 3.1 mostra as curvas obtidas do ensaio de adsorção em sistema com recirculação.

A concentração máxima adsorvida para CAT-RCA e CAC foi 11,99 e 17,73 mg/L, respectivamente. Isso representa um desempenho de 62,91% e 97,68%, respectivamente que mostra um melhor desempenho do CAC na adsorção de IBU. Em pesquisa realizada por Santos (2023), a remoção de IBU foi de (72,5%) por CA de casca de eucalipto (tempo de processo de 300 minutos), quanto ao CAC, sua eficiência foi superior ao reportado no estudo de Santos (2016) que obteve 88,2% de remoção de IBU utilizando carvão comercial em ensaio de batelada no tempo de 60 minutos.

Figura 3.1 – Concentração adsorvida de Ibuprofeno em função do tempo.



a) CAT-RCA



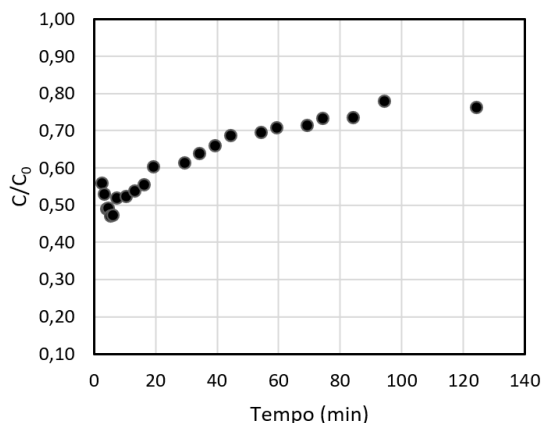
b) CAC

A eficiência observada nesse ensaio reflete o tempo máximo do ensaio de adsorção de 200 minutos, para 500 mL de solução do adsorbato usada no teste. Os perfis das curvas indicam que o leito, dos dois adsorventes, não atingiu a saturação, no tempo de processo. A saturação do leito (ou exaustão do leito) depende das características do material adsorvente (propriedades de superfície e texturais) e das condições do processo (volume de solução, concentração inicial do adsorbato, vazão volumétrica, tempo de processo e outros).

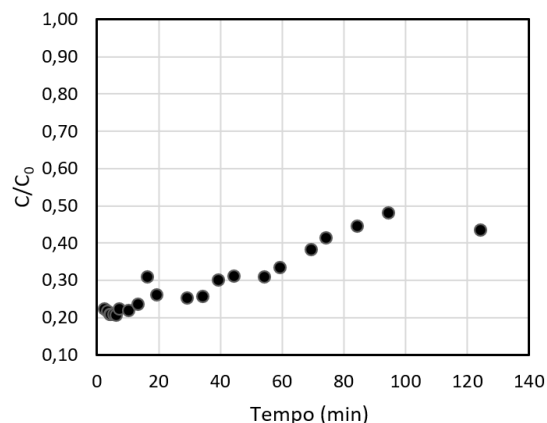
#### Sistema contínuo

As curvas de ruptura normalizadas (Figura 3.2) é uma representação ajustada da curva de ruptura original, onde a concentração de efluente é normalizada em relação à concentração de entrada ( $C/C_0$ ) e o tempo é normalizado em relação ao tempo de ruptura ou saturação.

Figura 3.2 – Curva de ruptura normalizada



a) CAT-RCA



b) CAC

O desempenho dos CAs na adsorção de IBU divergiu do esperado, possivelmente devido a ajustes necessários no processo, como vazão, direcionamento do fluxo e formação de canais preferenciais. Os CAs não apresentaram adsorção eficiente no primeiro contato, embora o CAC tenha mostrado desempenho superior ao CAT-RCA. Este comportamento é semelhante ao observado por Bó (2016), utilizando CA das cascas de jatobá-do-cerrado. Os gráficos indicam que as curvas não atingiram a exaustão completa ( $C/C_0=1$ ).

### 3.4 Ciclos de adsorção/dessorção

A Tabela 3.2 apresenta os resultados de eficiência obtidas após cada ciclo.

Tabela 3.2 – Eficiência dos ciclos (Adsorção/Dessorção).

Ciclos	Adsorção (%)		Dessorção (%)	
	CAT-RCA	CAC	CAT-RCA	CAC
-				
1	90	87	78	93
2	91	92	77	74
3	89	84	85	100
4	97	92	87	97

O estudo de ciclos de adsorção/dessorção: As eficiências alcançadas para CAT-RCA foram de (89%-97%), enquanto que para o CAC foram (84%-92%), nos 4 ciclos de adsorção. Em relação à dessorção foram (77%-87%) para o CAT-RCA e de (74%-100%) para o CAC, nos 4 ciclos (adsorção/dessorção). A ligeira variação no percentual de remoção de IBU apresentada pelos CAs pode ser atribuída a pequenas flutuações experimentais. Esses resultados indicam que o CAT-RCA foi o mais favorável na remoção do contaminante, enquanto o CAC apresentou melhores resultados na dessorção. Nos ensaios de regeneração por solvente de CA, geralmente observa-se uma queda na capacidade de adsorção do CA com o aumento do número de ciclos adsorção/dessorção (Cabral, 2018). No entanto, essa redução não ocorreu durante os 4 ciclos realizados usando CAT-RCA e CAC. Portanto, os CAs investigados podem permanecer ativos por mais de 4 ciclos de adsorção/dessorção.

### 4. Conclusões

O carvão ativado sintetizado a partir de resíduo agroindustrial (CAT-RCA) mostrou-se eficaz na remoção de fármacos em processos de adsorção em leito fixo. As análises indicaram que o processo de síntese e o precursor utilizados são adequados para produzir CA granulado, com características similares ao CA comercial. Nos ensaios de adsorção usando o adsorbato teste ibuprofeno, o CA comercial apresentou um melhor desempenho. Contudo, outros adsorbatos devem ser testados e os processos de adsorção devem ser comparados com o CA comercial. O CAT-RCA apresentou um excelente desempenho em 4 ciclos de adsorção/dessorção, com potencial para permanecer ativo por mais ciclos. O precursor do CAT-RCA é abundante e tem baixo custo, pois na região metropolitana de Belém é um resíduo volumoso que necessita de disposição final adequada. Portanto, um precursor viável como matéria-prima de CA.

### 5. Agradecimentos

À FAPESPA e CNPQ pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

### Referências

AHMEDNA M., JOHNS, M. M., CLARKE, S. J., MARSHALL. W. E., RAO. R M. Potential of agricultural by product based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.75, p.117–124,1997.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **AWWA B604-2018: Granular Activated Carbon**. Denver: AWWA, 2018.

ARAÚJO, L. S.; COUTINHO, A. R.; ALVAREZ-MENDEZ, M. O.; MORUZZI, R. B.; CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. Caracterização e avaliação de fatores que determinam a remoção de microcistina-LR em carvão



ativado granular produzido a partir de diferentes matérias-primas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.23, n.6, p.1131-1142, 2018.

ASTM. American Society for Testing Materials. **ASTM D2866 – 11 - Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon**. West Conshohocken, PA 19428-2959. USA, 2011.

ASTM. American Society for Testing Materials. **ASTM D2867 – 11 - Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon**. West Conshohocken, PA 19428-2959. USA, 2011.

ASTM. American Society for Testing Materials. **ASTM D 3838 – 05 - Method for pH of Activated Carbon**. West Conshohocken, PA 19428-2959. USA, 2005.

BÓ, Luma Gomes. **Remoção de ácido acetilsalicílico com a utilização de carvão ativado com biofilme em uma coluna de leito fixo**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2016.

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

CABRAL, Gabriele Langer. **Estudo da regeneração por solvente de carvão ativado saturado com ácido acetilsalicílico**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2018.

COSTA, Raylime Louise Tavares. **Adsorção De Ibuprofeno e Naproxeno Sódicos Em Carvões Ativados Produzidos a Partir Do Endocarpo De Murumuru (*Astrocaryum Murumuru* Mart.)**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2021.

FERREIRA, Ilomara Vasconcelos. **Carvão ativado de resíduo de Baru para adsorção de fármacos**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2022.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**. 3 ed. New Jersey, Prentice Hall International, 1993.

HEIDARINEJAD, Z.; DEHGHANI, M. H.; HEIDARI, M.; JAVEDAN, G.; ALI, I.; SILLANPÄÄ, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, p. 1-23, 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Produção Agropecuária**. Produção de açaí (cultivo). Rio de Janeiro: IBGE, 2023.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, p. 439-448, maio 2009.

KYZAS, G.Z.; LAZARIDIS, N. K.; KOSTOGLU, M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. **Chemical Engineering Journal**, n. 248, n. 1, p. 327–336, 2014.

LIU, Z.; LI, L.; TANG, L.; SHI, R.; GU, Q.; LIANG, X.; YAO, X. Investigation of adsorption performance on 1,2-dichloroethane by heat and acid modified activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1, 131, 2013.

LOUREIRO, Lorena Frasson. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4 – D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 2012, 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, 2012.

MASEL, R. L. **Princípios de Adsorção e Reação em Superfícies Sólidas**. John Wiley & Sons, Nova York. 1996.

MIORANZA, Daniel Trentin. **Remoção de gasolina sintética de corpos hídricos utilizando carvão ativado como adsorvente**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. S. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2 nd Edition, Academic Press: New York, 2013. 646 p.

RUTHVEN, D. M. Adsorption, fundamentals. In: Kirk-Othmer, **Encyclopedia of Chemical Technology**. Wiley, Hoboken, 2001.

SANTOS, Laura Gomes Rodrigues dos. **Produção e caracterização de carvão ativado obtido a partir da casca de eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill)**. 2023. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2023.



SANTOS, Xênia Aparecida Chaves. **Produção de carvão ativado a partir da casca da semente da Moringa oleifera para utilização como adsorvente na remoção de ibuprofeno presente em efluentes**. 2016. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável – Universidade Federal de São João Del-Rei, Ouro Branco, MG, 2016.

SATO, Michel Keisuke. **Biocarvão de resíduos de açaí como condicionante de solos. 2018. Tese (Doutorado em Agronomia)**. Faculdade de Agronomia. Belém. Universidade Federal Rural da Amazônia, 2018.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 89, 143. 2010.

SOUSA, Mônica Sillva de. **Produção e caracterização de carvões ativados de caroços de açaí e sua aplicação no tratamento de água manancial superficial**. 2019. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará. Belém. 2019.

SOUZA, Thielle Nayara Vieira de. **Síntese e caracterização de carvões ativados produzidos de resíduos agroindustriais visando à adsorção de corantes básicos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2017.