



# Estudo de matérias primas precursoras na produção de carvão ativado aplicado ao tratamento de água

Carolina Moura da Silva

Monografia

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>: Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

Co-orientadora:

Prof<sup>a</sup>.: Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Setembro de 2013

# **ESTUDO DE MATÉRIAS PRIMAS PRECURSORAS NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO APLICADO AO TRATAMENTO DE ÁGUA**

***Carolina Moura da Silva***

Monografia submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários a obtenção de grau de Engenharia Química

Aprovado por:

---

Suely Pereira Freitas, D. Sc

---

Adriana Iau da Silva Martins, M. Sc

---

Letícia Sobral Maia, M. Sc

Orientado por:

---

Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc

---

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Setembro de 2013

Silva, Carolina Moura

Estudo de matérias primas precursoras na produção de carvão  
ativado aplicado ao tratamento de água/Carolina Moura da Silva.  
Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.



“Que as dificuldades que eu experimentar ao longo da jornada  
não me roubem a capacidade de encanto.”

Ana Jácomo

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo carinho, incentivo, apoio, confiança e exemplo de caráter e profissionalismo. Seguirei minha vida inspirada em vocês.

À minha irmã Manuela pela doçura e sua capacidade de me mostrar como o mundo é diferente.

À minha irmã Ilka, pelo companheirismo e amizade na nossa jornada no Rio de Janeiro em busca dos nossos sonhos.

Às professoras Fabiana e Juacyara, pela receptividade e generosidade em ensinar.

Aos colegas da Ingedion Brasil por me ensinarem na prática a engenharia.

À todos os colegas e amigos que conheci ao longo da graduação e que vou levar para a vida. Sem vocês, o curso não teria sido tão bom.

Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química

## **ESTUDO DE MATÉRIAS PRIMAS PRECURSORAS NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO APLICADO AO TRATAMENTO DE ÁGUA**

Carolina Moura da Silva

Setembro, 2013

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca Araújo

A produção de carvão ativado pode ser compreendida em duas etapas: a carbonização de um material carbonáceo seguida pela ativação que pode ser por via química ou física. O material carbonáceo em questão é chamado de matéria prima precursora. Esta matéria prima tem impacto direto no processo de obtenção do carvão ativado e a maioria das empresas usam resíduos de indústrias agrícolas, por ser uma matéria prima de baixo custo e ao ser manufaturada, ganha um maior valor agregado.

A busca por novas matérias primas precursoras é um tema promissor e com ele descobre-se matérias carbonáceas com forte potencial para a produção de carvão ativado.

O mercado de carvão ativado é muito amplo, pois é aplicado em diversos segmentos da indústria além da grande aplicação no tratamento de águas e efluentes. Sua ação é eficaz na remoção de metais pesados, microorganismos e corantes, por exemplo.

Dessa forma, torna-se relevante um levantamento de pesquisas com novas matérias primas, principalmente aquelas com maior disponibilidade em território nacional. Adicionalmente, com um estudo do mercado nacional e global deste produto nota-se que a indústria de carvão ativado tem potencial para expansão e investimentos.

**Palavras chave:** produção, carvão ativado, tratamento de água

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. HISTÓRICO E APLICAÇÕES.....	5
4. MERCADO ATUAL E PERSPECTIVAS FUTURAS .....	7
5. FORMAS DE ATIVAÇÃO E MECANISMOS DE ATUAÇÃO .....	10
6. MATÉRIAS PRIMAS PRECURSORAS .....	14
6.1. Resíduos do beneficiamento do café .....	15
6.2. Defeito preto, verde, ardido (PVA) do café.....	21
6.3. Caroço de buriti (Mauritia flexuosa L.f.).....	25
6.4. Casca e palha de arroz .....	26
6.5. Pneu.....	29
6.6. Bambu.....	34
6.7. Caroço de pêssego .....	39
6.8. Moringa .....	43
7. APLICAÇÕES DOS CARVÕES ESTUDADOS .....	50
8. CONCLUSÃO .....	51
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
10. REFERÊNCIAS .....	53



## 1. INTRODUÇÃO

O carvão ativado tem como precursor um material carbonáceo poroso que apresenta uma forma microcristalina, não grafítica e é submetido um processamento para aumentar sua porosidade interna. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (RAMOS, et al. 2009).

O carvão ativado é amplamente utilizado por apresentar elevada capacidade na remoção de íons metálicos, corantes orgânicos, agrotóxicos, metais pesados, carga orgânica e até toxinas. Tal fato deve-se tanto à sua alta área superficial específica quanto à sua afinidade por compostos poluentes (ROCHA, et al, 2006).

Sua aplicação se estende desde o tratamento de águas para abastecimento, purificação de água para uso doméstico, tratamento de efluentes industriais, além das aplicações em purificação de gases (BHATNAGAR, et al, 2013).

Em decorrência do elevado nível de urbanização, o tratamento e/ou reutilização de água e efluentes tem uma importância grande pois a água é um bem caro e que pode se tornar escasso. Estima-se que apenas 2,5% da água no planeta Terra é doce e que apenas 0,3% dessa água é de fácil acesso (SANTOS, 2005).

O tratamento de água para abastecimento público é um desafio se considerarmos fatores como grandes volumes de água envolvidos, restrições de área para instalação dos sistemas de tratamentos e também devido à degradação da qualidade da água dos mananciais disponíveis (MIERZWA, et al, 2008).

Dentre as tecnologias aplicadas ao tratamento de águas e efluentes destacam-se separação por membranas seletivas e adsorção por carvão ativado. O carvão ativado pode ser utilizado em combinação com outras tecnologias a fim de aprimorar suas aplicações. Membranas seletivas com pré

ou pós tratamento com carvão são usadas em indústrias para atender aos requisitos de qualidade no tratamento de água (STOQUART et al 2012).

As matérias primas precursoras para as rotas de produção de carvão ativado derivam principalmente de resíduos e rejeitos agrícolas, que possuem elevada concentração de carbono em sua estrutura e seriam descartados. Com a manufatura, este material passa a ter um elevado valor agregado.

Os poros do carvão ativado são classificados em micro, meso e macroporos. O microporoso é produzido quando a perda de massa nos fornos (*burn off*) é menor que 50% e o carvão ativado macroporoso é produzido com *burn off* maior que 75%. Quando o grau de *burn off* está entre 50 e 75%, o carvão ativado obtido tem estrutura porosa mista, com poros de todos os tamanhos (RESENDE, 2011).

Segundo as normas da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os poros são classificados pelos seus diâmetros. Microporos possuem diâmetros inferiores a 2 nm, mesoporos, entre 2 – 50 nm e macroporos, diâmetros superiores a 50 nm (HAMMED, 2010).

Os microporos têm alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões ativados quimicamente. Os macroporos apresentam menor importância na adsorção, mas auxiliam o transporte de moléculas gasosas (REVISTA MEIO FILTRANTE, 2013).

Materiais porosos são conhecidos como peneiras moleculares, pois as dimensões de seus poros permitem a adsorção e conseqüente separação de moléculas a partir de sua própria dimensão e de seu formato. As propriedades dos materiais porosos estão relacionadas com as suas características morfológicas e composição química. Desta forma, a pesquisa e desenvolvimento de materiais porosos com novas composições e morfologias podem levar a novas aplicações ou a melhoramentos nas aplicações atuais (SCHETTINO JUNIOR, 2004).

As propriedades texturais dos carvões ativados se fundamentam em duas características importantes: tamanho de poro e a área de adsorção. Uma metodologia para determinar a área superficial é a descrita por Brunauer-Emmett-Teller (BET), determinada pela medida da isoterma de sorção por moléculas de gás de Nitrogênio (VALENCIA, 2007).

São comercializadas três formas básicas de carvões ativados, que tem seus usos geralmente aplicados da seguinte forma:

- Pulverizado: descolorante e desodorizante
- Granular: tratamento de água e gases
- Peletizado: usado em fase gasosa e catálise

## **2. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem por objetivo geral estudar matérias primas precursoras na produção de carvão ativado, tendo como metas específicas:

- Identificar matérias primas precursoras alternativas disponíveis no território nacional
- Estudar as diversas formas de ativação
- Analisar a aplicação de carvão ativado em tratamento de água
- Avaliar a situação de produção e mercado atuais e perspectivas futuras

### 3. HISTÓRICO E APLICAÇÕES

O carvão ativado (CA) tem sua aplicação datada de 2000 a.C., quando os egípcios já o usavam para purificar a água. Posteriormente, a maior utilidade do carvão ativado foi na I Guerra Mundial, produzido na forma granular para ser utilizado nas máscaras de gás. Após a década de 50 foi desenvolvida a manufatura de carvão ativado em pó e o seu uso foi amplamente estendido para a purificação de água e no controle na emissão de poluentes (SCHETTINO JUNIOR, 2004).

Os carvões ativados têm grande versatilidade industrial associada a um baixo custo de produção, o que os transforma em uma opção importante e mais vantajosa para uma grande classe de aplicações se comparados com outros materiais porosos (SCHETTINO JUNIOR, 2004).

Uma boa alternativa para a remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento é a aplicação de carvão ativado em pó (CAP), podendo este ser aplicado junto à captação de água bruta ou juntamente com o coagulante na mistura rápida. No entanto, uma vez que o processo de adsorção não é seletivo, o CAP pode remover não somente os compostos causadores de gosto e odor, como também os demais presentes na fase líquida, os compostos orgânicos naturais (CONs), sendo esta uma desvantagem. Estes, ao serem adsorvidos, reduzem a sua capacidade de adsorção, sendo necessário aumentar a dosagem de CAP a fim de que seja possível atingir uma determinada eficiência de remoção (FERREIRA FILHO et al, 2006).

Dentre os usos industriais do carvão ativado destacados pela empresa Bonechar carvão ativado, fundada em 1987 situada em Maringá (Paraná), que produz carvão ativado a partir de ossos de animais bovinos estão:

- Clareamento de açúcar na remoção de moléculas corantes, sais metálicos, cinzas orgânicas e inorgânicas responsáveis pela coloração, refrigerantes, óleos, ácidos orgânicos;
- Tratamento de águas contaminadas por metais pesados;

- Tratamento de vinhos, sucos de frutas, bebidas alcoólicas;
- Filtros de decoloração de águas domésticas e industriais, tratamento de efluentes;
- Remoção de flúor e toxinas de algas;
- Purificação de ar, ácidos orgânicos, adsorção de álcool;
- Tratamento de águas para filtros domésticos, produtos químicos;
- Tratamento de águas municipais e despejos industriais;
- Tratamento de água para remover compostos orgânicos, inorgânicos e metais pesados e quaisquer pesticidas, herbicidas, inseticidas, fluorídeos, cloro, subprodutos de cloro;
- Catálise

Tem ainda destaque o uso medicinal, com o intuito de prevenir ou tratar males, como envenenamento e intoxicações por medicamentos ou alimentos. O carvão é administrado na forma de cápsulas e seu mecanismo de ação consiste na absorção de compostos presentes no trato intestinal, e também aqueles já absorvidos, como no caso de bases fracas ou no caso de substâncias com circulação enteroepática (MENEZES et al, 2003).

Uma vez que uma amostra de carvão ativado esteja próxima de seu ponto de saturação em termos de adsorção, são três as alternativas disponíveis. Ele pode ser simplesmente disposto em um aterro sanitário, pode ser incinerado para ser destruído junto com os contaminantes adsorvidos, ou pode ser aquecido para regenerar a superfície expelindo os poluentes orgânicos, que podem então ser incinerados ou oxidados por via catalítica. (ABIQUIM, 2013)

#### **4. MERCADO ATUAL E PERSPECTIVAS FUTURAS**

No cenário atual existem algumas indústrias de produção de carvão ativado instaladas no Brasil e a grande maioria são empresas nacionais. A maior parte está na região sul e fabrica carvão ativado a partir dos resíduos das indústrias de madeira do pólo de móveis da região, como a Carbomafra e Brasilac (ECOPLAN CONSULTORIA, 2009).

Há ainda a Brascarbo, adquirida pelo grupo mexicano Clarimex, Bonechar, e a Alphacarbo. Esta última, fundada em 2005 na cidade de Guarapuava – Paraná, no ano de 2011 produziu cerca de 3000 toneladas de carvão ativado e estima-se que no ano de 2017, a produção anual esteja na ordem de 5000 toneladas (ABIQUIM, 2012).

A Bonechar do Brasil se diferencia pelo uso de matéria prima animal em sua manufatura. Diferente das demais indústrias que utilizam precursores de origem vegetal ou mineral, a Bonechar fabrica carvão ativado a partir de ossos de bovinos. O osso bovino apresenta uma vantagem de ser altamente poroso, proporcionando material de qualidade e com resistência mecânica superior (BONECHAR CARVÃO ATIVADO, 2013).

No norte e nordeste brasileiro há instalações de pequenas operações a partir de fibras de coco. Empresa Industrial de Bacabal (EIB) (Bacabal, MA) e Tobasa Bioindustrial (Tocantinópolis, TO) produzem carvão ativado a partir de casca de babaçu. Bahiacarbon (Valença, BA) e Carbomar (Simões, BA), produzem a partir do coco do dendê e Fábrica Brasileira de Catalisadores (FBC) (Contenda, PR) produz a partir de cascas de coco trazidas do norte, já carbonizadas (ECOPLAN CONSULTORIA, 2009).

A produção nacional ainda não supre a demanda de carvão ativado e há a necessidade de importação de carvão ativado. No ano de 2008, o consumo de carvão ativado foi de 15.600 toneladas, cujas aplicações dividem-se em:

Tabela 1 - Perfil do mercado brasileiro - 2008. Fonte: Ecoplan Consultoria, 2009 - Adaptado

Carvão ativado: Mercado Brasileiro – Ano base 2008				
Aplicação	Consumo		Pó	Granulado
	Ton/ano	(%)		
Água Potável	6.000	38,5	X	
Soluções de açúcar	2.000	12,8	X	X
Tratamento de efluentes	1.200	7,7	X	X
Indústria química	1.000	6,4	X	X
Máscaras de segurança	900	5,8		X
Indústrias de alimentos	800	5,1	X	X
Canisters (automotivos)	700	4,5		X
Filtros residenciais	700	4,5		X
Diversos	2.300	14,7	X	X

Já a produção mundial está principalmente concentrada em países como Estados Unidos, Indonésia, Filipinas, Sri Lanka, Tailândia e China, sendo este o maior país produtor e exportador deste produto (GIA, 2011).

A atividade chinesa neste setor iniciou em 1950 e nos anos 2000 a produção de carvão ativado da China teve um crescimento rápido. De 2002 a 2010, a taxa média de crescimento anual da produção foi de 14,4%, e a produção atingiu 445.000 toneladas em 2010, um aumento de 16,7% em relação a 2009. Cerca de 50% desta produção é exportada para Europa, Japão e Estados Unidos (*RESEARCH IN CHINA*, 2012).

Pesquisas realizadas pela *Global Industry Analysts* (GIA) publicadas em 2011 apontam que no ano de 2017 teremos uma produção mundial anual de 2,3 milhões de toneladas de carvão ativado.

Tal estudo associa o aumento na produção deste produto ao fato de poder ser aplicado no tratamento de águas e efluentes industriais, remoção de

patógenos e metais pesados, além de aplicação em motores de veículos para reduzir a emissão de gases poluentes. Estima-se ainda que o carvão seja empregado em uniformes de guerra que necessitem de proteções radiológica, biológica e química.

A manufatura deste produto é relativamente cara se considerado consumo de utilidades e para minimizar os custos, usa-se precursores com menor valor agregado como resíduos da agricultura (Sych, et al, 2012). Apesar da produção brasileira de carvão ativado não possuir grande destaque, este é um país com grande potencial para a produção, uma vez que possui precursores e as suas aplicações são diversas.

Das pesquisas brasileiras que foram depositadas no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, tem destaque a Universidade de São Paulo que depositou no ano de 2010 uma patente sobre o processo de obtenção de um carvão ativado, por ativação química, a partir da lignina do bagaço de malte. No ano de 2005, pesquisadores de Santa Catarina depositaram patente sobre o uso dos resíduos de borracha de pneu como matéria prima precursora para a manufatura de carvão ativado.

Além de novas matérias primas, melhorias de processo também já foram patenteadas. Em 2003, a empresa Brasilac Indústrias Químicas localizada no estado do Paraná, pesquisou e patenteou um processo para aumento da capacidade de adsorção do carvão ativado em pó, ativado por processo físico, umedecido com lavagens de água e soluções de ácidos, para aplicação em fase líquida de purificação.

## 5. FORMAS DE ATIVAÇÃO E MECANISMOS DE ATUAÇÃO

O carvão ativado é normalmente obtido por duas etapas: pirólise e ativação. A pirólise consiste na carbonização do material ou tratamento térmico, em temperatura acima de 485°C, em atmosfera inerte. Nesta etapa removem-se componentes voláteis e gases (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e forma-se uma estrutura porosa primária. Na pirólise ocorre também o rompimento de grupos carboxílicos (WARHURST et al, 1997).

A modificação da superfície do carvão ativado pode ser feita de modo a melhorar as propriedades de adsorção do carvão ativado em relação a um determinado material (ARAÚJO et al, 2009).



Figura 1 - Diferença entre carvão comum e ativado. Fonte: Mundo Educação

Carvões podem ser ativados por processos físicos ou químicos, geralmente após a etapa de carbonização. Esses processos de ativação visam à obtenção de material microporoso pela retirada de componentes como o alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros. Essas técnicas levam à formação de sítios eletricamente insaturados, os quais intensificam sua capacidade de adsorção. Para a ativação exclusivamente física, emprega-se, usualmente, o vapor d'água ou gás carbônico, ao passo que, para a ativação química, são empregados reagentes como o cloreto de zinco, o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o hidróxido de sódio (ROCHA et al., 2006).

Essas diversas formas de ativação são apresentadas na tabela 2, com vantagens e desvantagens de seus processos de modificação para obtenção de carvão ativado.

Tabela 2 - Diferentes modificações de carvão. YIN, et al, 2007 adaptado

Modificação	Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Química	Ácido	Aumenta o número de grupos funcionais ácidos na superfície do CA. Boa absorção de espécies metálicas	Pode reduzir a área superficial específica e diminuir o volume de poros
	Básico	Alta remoção de compostos orgânicos	Pode reduzir a absorção de íons metálicos
Física	Calor	Aumenta a área superficial específica e volume de poros	Diminui os grupos funcionais oxigenados na superfície.

O oxigênio reage com o carbono para formar um complexo físico-químico,  $C_xO_y$ , de composição variável. A decomposição deste complexo origina uma mistura de CO e CO<sub>2</sub>. A formação de superfícies ácidas ou básicas esta diretamente relacionada à temperatura na qual o carvão é exposto ao oxigênio. A superfície ácida é formada quando uma solução oxidante é colocada em contato com o carvão em temperaturas na faixa de 300 a 400 °C. As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonilo, grupo anidrido carboxílico, grupo ciclo peróxido. Por outro lado, a superfície básica é formada em atmosfera inerte em temperaturas acima de 700 °C, sua superfície alcalina é caracterizada pela presença do grupo funcional pirano (CHERMISINOFF, 1978).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004)

Os grupos funcionais ácidos são essenciais na adsorção de metais pesados, há uma interação entre estes grupos e a carga catiônica do metal, formando um complexo como mostra a figura 2 (YIN, et al, 2007).



Figura 1 - Mecanismo de interação - Yin et al, 2007

A porosidade e os compostos oxigenados que compõe a superfície do carvão são os fatores que mais influenciam na adsorção de compostos orgânicos voláteis como o benzeno e o tolueno. Lillo-Ródenas et al (2005) avaliou como esses parâmetros influenciam na absorção e constatou que quanto maior o volume de microporos, mais eficiente é a adsorção e quanto menor a concentração de compostos oxigenados na superfície, melhor a absorção. Para chegar a esta avaliação, os autores estudaram carvões ativados de diferentes processos e o que melhor atendeu foi o carvão ativado quimicamente.

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsortividade. O caráter apolar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser desenvolvida pela modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: oxidação), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (VALENCIA, 2007).

O carvão ativado é considerado um trocador iônico natural, sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície de carvão tem tanto cargas negativas como cargas positivas para atrair íons livres em solução ou suspensão. O tratamento de carvão com uma base incrementará a capacidade do carvão para a troca com anions, e a acidificação das superfícies dá ao carvão um poder de trocador catiônico (VALENCIA, 2007).

O comportamento eletrocinético do carvão ativado em solução é uma das propriedades mais importantes na caracterização deste material. Partindo-se do principio de que os carvões ativados têm caráter anfótero, ou seja se comporta como base ou ácido, devido aos vários grupos funcionais na sua

superfície e a presença do elétron U, é sempre importante avaliar seu ponto isoelétrico (PI). O ponto isoelétrico indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do carvão e define-se como o logaritmo negativo da atividade dos íons para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula (VALENCIA, 2007).

## 6. MATÉRIAS PRIMAS PRECURSORAS

Para a produção de carvão ativado, são necessárias matérias primas carbonáceas. Estes materiais são denominados de precursores e serão submetidos à carbonização e posterior ativação. Foram levantados estudos recentes de produção de carvão ativado a partir de matérias primas disponíveis em abundância no Brasil.

O diagrama de blocos ilustra as etapas de produção de carvão ativado a partir de carvão mineral. O processo pode variar entre a ativação física ou química, temperaturas de trabalho e matérias primas utilizadas.

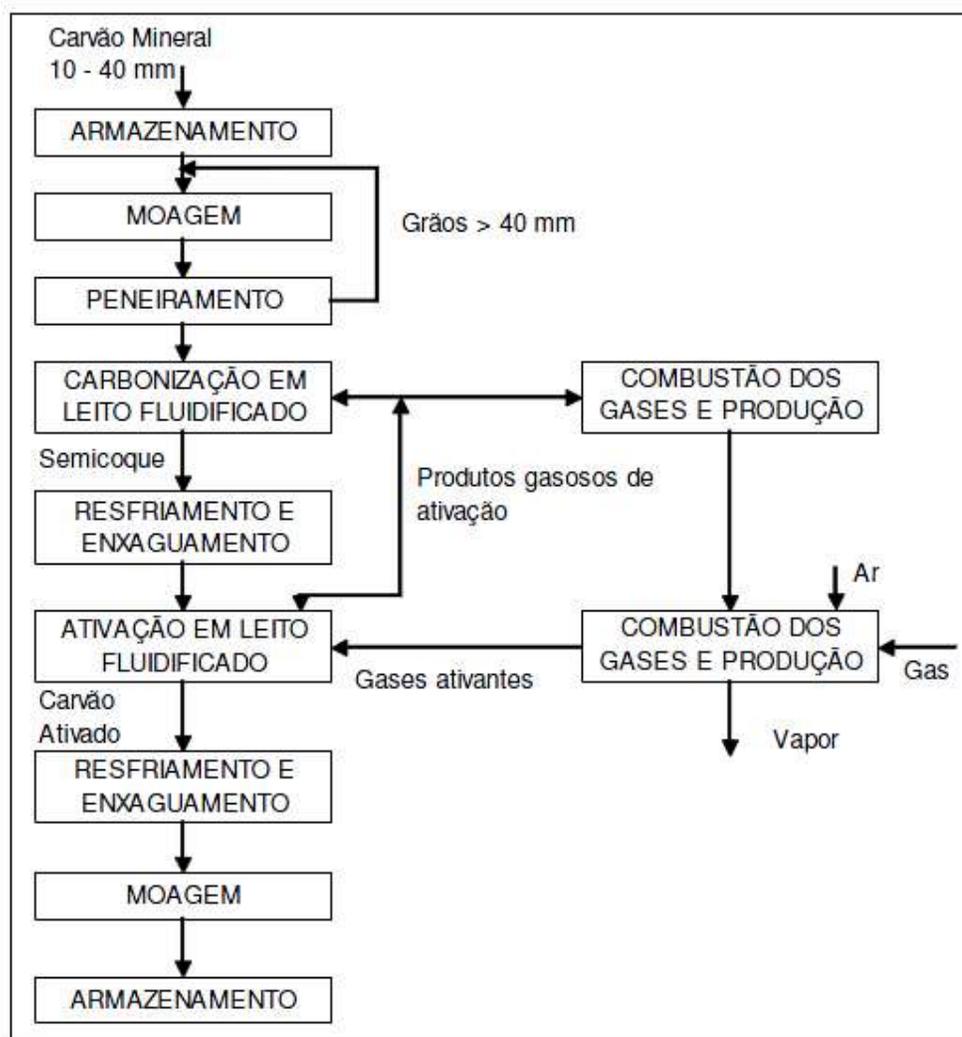


Figura 3 - Esquema simplificado do processo de produção de carvão ativado. Fonte: Valencia, 2007

### **6.1. Resíduos do beneficiamento do café**

O Brasil é um dos maiores produtores de café e atende ao mercado nacional e internacional. Dados do Ministério da Agricultura mostram que no ano de 2012 o Brasil produziu 50 milhões de sacas de café com 60 kg cada.

Para ser consumido, o café deve passar por processamentos após a sua colheita. Durante o processo de industrialização dos grãos de café, estima-se que a quantidade de resíduo gerada é igual à quantidade de café comercial obtida, ou seja, para um quilo de grãos beneficiados, são necessários dois quilos de café em coco (BRUM et al, 2008).

O beneficiamento é uma operação pós-colheita que transforma, pela eliminação das cascas e separação dos grãos, o fruto seco (coco ou pergaminho) em grãos de café que passa a ter a denominação de café beneficiado ou café verde (EMBRAPA, 2013). O pergaminho se caracteriza quimicamente pelo elevado teor de fibra bruta, como a celulose, lignina e hemicelulose e baixos teores de extrativos e de cinzas (BRUM et al, 2008).

Nos estudos realizados por Brum et al (2008) na Universidade Federal de Lavras, o pergaminho foi matéria prima para a produção de um produto de maior valor agregado: o carvão ativado. O resíduo foi obtido do beneficiamento por despolpa úmida em uma fazenda de Minas Gerais. O precursor foi impregnado com  $ZnCl_2$ , na proporção de 1:1 (m/m), seco a 100 °C por 24 horas e ativado a 500 °C por 3 horas. A ativação foi feita em atmosfera inerte com nitrogênio em forno tubular horizontal, conforme figura 4. Após esta etapa, o carvão obtido foi lavado com HCl/H<sub>2</sub>O para remoção dos resíduos do agente ativante e desobstrução dos poros formados.

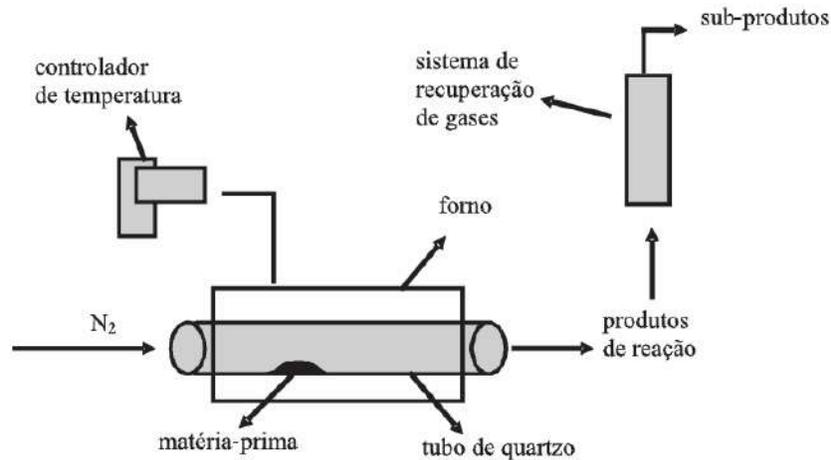


Figura 4 - Esquema do forno tubular – Brum et al, 2008

A caracterização da composição do pergaminho e do carvão ativado de pergaminho (CAP) em base seca mostra um teor de cinzas baixo (1,37%), que é um fator positivo para produção de CAP, uma vez que tem caráter hidrofílico e pode promover a adsorção de água em detrimento de outros compostos. Devido à eliminação de oxigênio e hidrogênio no processo de pirólise, a concentração de carbono no material passou de 44,0 % para 62,3 %.

Para avaliar a superfície do carvão obtido, os autores utilizaram a microscopia eletrônica de varredura. Comparando as imagens na figura 5 ressalta-se a modificação na estrutura do precursor, marcada pelo aparecimento de uma superfície irregular e porosa, que se assemelha ao carvão ativado comercial (CAC).

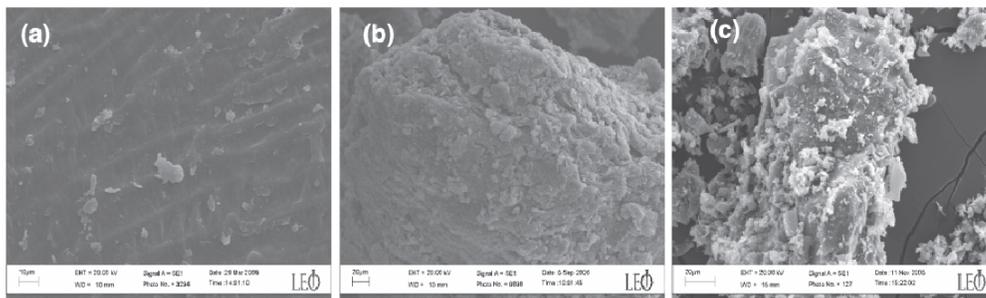


Figura 5 - Micrografias (a) pergaminho, (b) CAP e (c) CAC, Brum et al 2008

A isoterma obtida no ensaio de adsorção foi do tipo I, típica de sólidos microporosos. Na análise dos poros mostrada no gráfico da figura 6, observa-se que a grande maioria dos poros possui diâmetro inferior a 20Å. A área

superficial de microporos foi de  $377,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , mais que 70% da área total obtida por BET de  $521,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

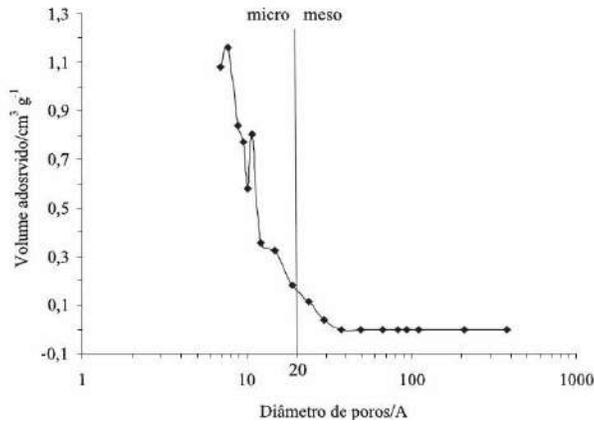


Figura 6 - Distribuição do tamanho dos poros do CAP – Brum et al, 2008

Neste estudo, a avaliação do poder de adsorção na fase líquida do carvão obtido foi feita com azul de metileno, adsorbato freqüentemente empregado para esta avaliação. Os ensaios foram feitos com carvão ativado comercial para efeito de comparação. As isotermas obtidas, figura 7, podem ser classificadas, de acordo com a IUPAC, como do tipo I, que indicam que adsorbato e adsorvente tem alta afinidade.

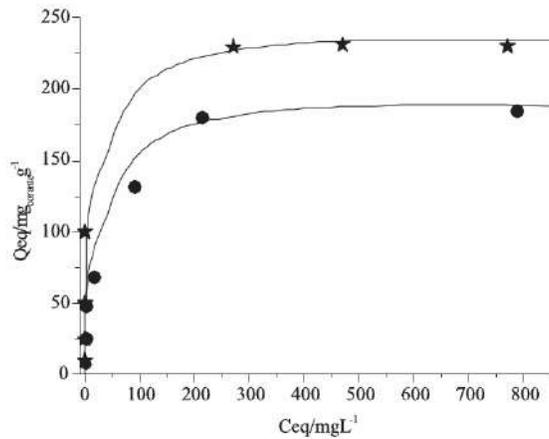


Figura 7 - Isotermas de adsorção de azul de metileno em CAP (bola) e CAC (estrela) – Brum et al 2008

Os dados da tabela 3, mostram que apesar do carvão ativado produzido a partir dos resíduos do beneficiamentos do café, apresentar área superficial

( $S_{\text{BET}}$ ) e adsorção máxima inferiores ao carvão ativado comercial, ele adsorveu maior quantidade de corante azul de metileno (AM) por metro quadrado.

Tabela 3 - Resultados comparativos carvão ativado de pergaminho e carvão ativado comercial – Brum et al, 2008 - adaptado

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Adsorção máxima de AM no carvão ( $\text{mg g}^{-1}$ )	AM adsorvido por $\text{m}^2$ de carvão ( $\text{mg m}^{-2}$ )
CAC	933,0	232,6	0,25
CAP	521,5	188,7	0,36

A capacidade de adsorção de uma substância é função do tempo de contato e da concentração de adsorvente e adsorbato. No estudo, verificou-se que após 14 horas de contato, a remoção de azul de metileno é superior a 97% para concentração inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e de 23 % se a concentração for 50 vezes maior. A partir deste tempo, atinge-se o equilíbrio e a quantidade adsorvida não altera.

Além da concentração inicial, parâmetros termodinâmicos como temperatura de trabalho influenciam no bom desempenho da adsorção. A capacidade de adsorção de AM pelo CAP sofreu um aumento considerável quando a temperatura de trabalho passou de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , com resultados de 105 para  $196 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente.

Com a intenção de aproveitar os rejeitos da indústria cafeeira, Oliveira (2008) estudou a obtenção de carvão ativado a partir da casca da despulpa dos grãos de café utilizando  $\text{FeCl}_3$  como agente ativante. A temperatura adotada na etapa de pirólise foi mais baixa que as adotadas em outros ensaios, o que se torna positivo visto que o consumo energético diminui.

O resíduo sólido foi coletado na fazenda experimental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais. Na preparação do carvão ativado, a casca foi previamente seca em estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas, depois tratada com cloreto férrico sob fluxo de nitrogênio a 200, 280 e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. O carvão ativado obtido foi denominado, CA-Fe200, CA-Fe280 e CA-Fe400, respectivamente. Um esquema simplificado é apresentado na figura 8.

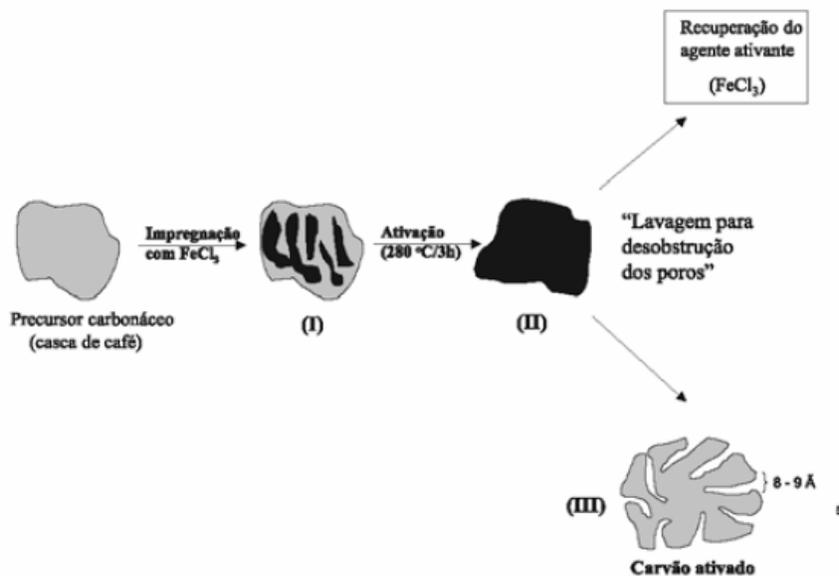


Figura 8- Esquema de preparação do carvão ativado – Oliveira et al, 2008

A figura 9 apresenta as isotermas de sorção de N<sub>2</sub> dos carvões ativados obtidos por este estudo. Observa-se que o agente ativante utilizado mostrou-se eficiente na obtenção de carvões ativados com elevada área superficial específica, 965 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, na temperatura de 280 °C. Porém, a 200 °C o material não sofreu ativação, evidenciado pela pequena capacidade de adsorção de N<sub>2</sub>, provavelmente devido à baixa temperatura de pirólise. A temperatura de ativação de 400 °C forneceu um material de relativa baixa área superficial específica (303 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Isso pode ter ocorrido devido à volatilização de parte do ativante, não permitindo sua atuação efetiva no processo de ativação, uma vez que a temperatura de volatilização do cloreto férrico está entre 280-285 °C.

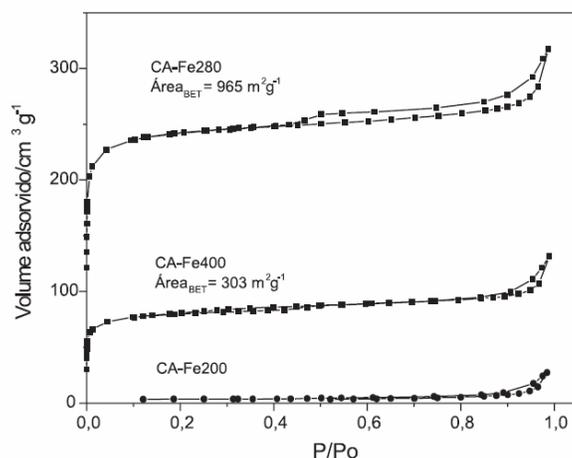


Figura 9 - Isotermas de sorção de nitrogênio para os carvões ativados obtidos a diferentes temperaturas – Oliveira, 2008

Foi feita análise da distribuição de poros do CA-Fe280 e CA-Fe400. Os resultados (figura 10) mostram que o carvão ativado a 280 °C apresenta apenas microporos, com média de 8-9 Å. A ativação com o sal de ferro produziu um carvão com poros pequenos e uniformes.

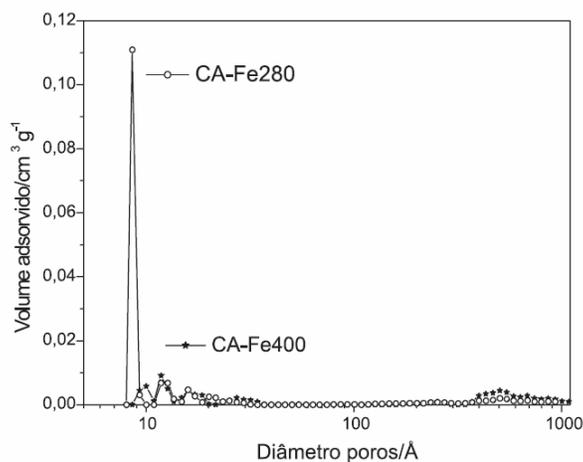


Figura 10 - Distribuição dos poros – Oliveira, 2008

A análise de microscopia eletrônica de varredura para a casca de café e para as três amostras de carvão ativado estudadas permite observar diferentes morfologias nas superfícies. O CA-Fe280 apresenta crateras que não são observadas no precursor. O CA-Fe200 e o CA-Fe400 não foram ativados eficientemente, como será visto na figura 11.

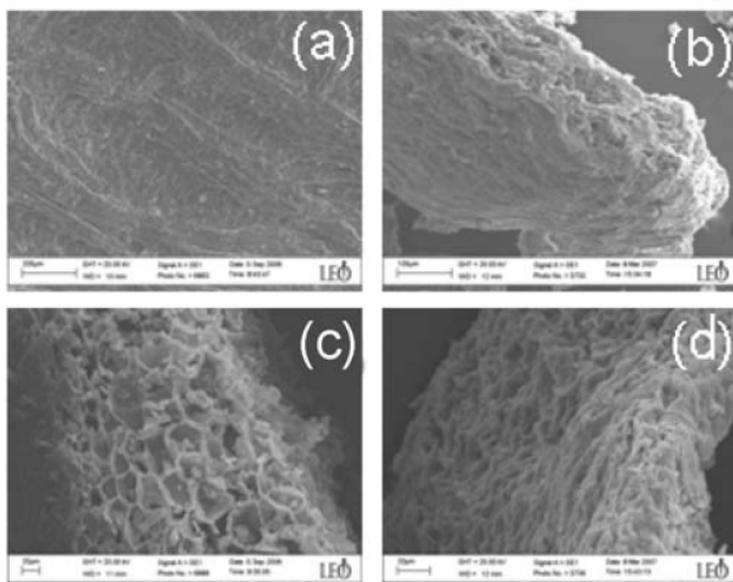


Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura: a) Precursor, b) CA-Fe200, c) CA-Fe280, d) CA-Fe400 – Oliveira, 2008

Para testar a capacidade de adsorção do carvão, foram feitos testes com azul de metileno e vermelho reativo. O carvão ativado a 280 °C apresentou os melhores resultados, com máximo de adsorção de 71 mg g<sup>-1</sup> para o corante catiônico azul de metileno e 16 mg g<sup>-1</sup> para o corante aniônico vermelho reativo.

## 6.2. Defeito preto, verde, ardido (PVA) do café

Os grãos pretos resultam da queda natural de grãos já maduros no solo resultante da chuva ou maturação, enquanto os verdes provem dos frutos não maduros que caem e, em contato com o solo estão sujeitos à fermentação. A presença de defeitos é bastante importante no estabelecimento da qualidade da bebida, pois está associada com problemas específicos da colheita e operações de pré-processamento. Em um mercado cada vez mais exigente, é necessária a remoção destes defeitos (FARAH, et al, 2005).

Da safra de 2005/2006 fornecida pela fazenda experimental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais, Ramos *et al* (2009), utilizaram a fração PVA para realizar testes na Universidade Federal de Lavras. A primeira etapa do estudo foi homogeneizar e secar a fração de defeito PVA a 105 °C.

Os grãos foram impregnados com  $ZnCl_2$  e colocados em estufa a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Os materiais passaram pelo processo de pirólise e foram ativados por tratamento térmico em forno tubular. A temperatura do forno foi elevada a uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até atingir  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo mantida essa temperatura por 3 horas. O material carbonáceo obtido, denominado CA PVA foi lavado com solução de HCl.

A tabela 4 apresenta os resultados obtidos da análise elementar e teor de cinzas do precursor e do carvão. O teor de cinzas inicial é baixo, mas aumenta consideravelmente após a pirólise e isto pode influenciar negativamente na capacidade de adsorção dos materiais.

Tabela 4 - Análise elementar do precursor e do carvão ativado obtido (Ramos, 2009).

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C/H	Cinzas (%)
Defeito PVA	38,7	5,4	1,6	50,4	7,2	4,3
CA PVA	66,9	3,5	1,9	27,6	18,9	20

Os autores relacionaram o aumento do teor de cinzas pós carbonização ao método de ativação escolhido e ao fato dos compostos inorgânicos presentes no material precursor ficarem retidos por oclusão ou ligados ao material carbonáceo e não são lixiviados na etapa de lavagem com ácido. O aumento da relação C/H e a diminuição do teor de oxigênio são considerados bons indicadores da grande extensão do processo de carbonização, esse processo ocorre com a liberação de compostos voláteis ricos em oxigênio e hidrogênio.

A área superficial determinada pelo método de BET foi de  $516\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e a análise de distribuição de poros indicou que CA PVA é principalmente constituído de microporos com diâmetro entre 1,1 e 1,7 nm. A isoterma de sorção de  $N_2$  indicou elevada adsorção a pressões baixas do gás, indicando a formação de microporos que foi confirmada na análise do diâmetro, conforme ilustrado na figura 12.

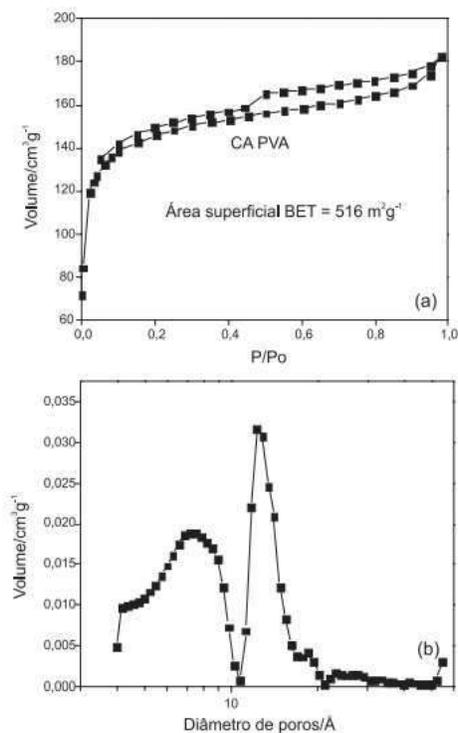


Figura 12 - Isotherma de adsorção/dessorção de N2 a 77K (a) e distribuição do volume de poros (b) – Ramos et al, 2009

Foi feito ainda estudo da morfologia do carvão ativado PVA por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostrado na imagem a seguir. Destaca-se a diferença entre a estrutura fibrosa do precursor e a formação de poros em forma de crateras uniforme.

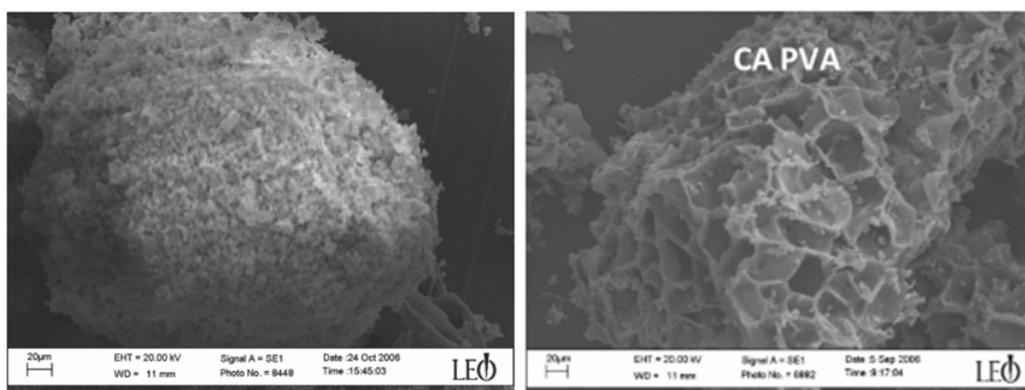


Figura 13 - MEV do precursor a esquerda e do CA PVA a direita – Ramos et al, 2009

Para testar a capacidade de adsorção do material obtido, foram usados dois tipos de corantes, o azul de metileno (AM), corante catiônico e o vermelho reativo (VR), corante aniônico. Como referência, os ensaios foram feitos

também com carvão ativado comercial (CAC). Para o AM a capacidade máxima de adsorção foi de  $86 \text{ mg g}^{-1}$ , já para o VR, foi de  $42 \text{ mg g}^{-1}$ . Essa diferença pode ser atribuída a diferença do tamanho da partícula e aos grupos funcionais presentes em casa corante. Além disso, VR apresenta uma cadeia longa e estrutura molecular desfavoráveis à adsorção.

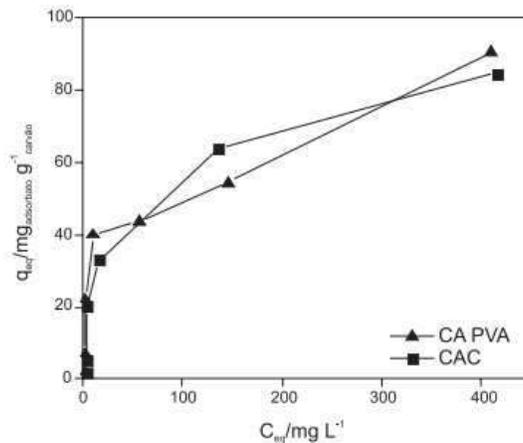


Figura 14 - Isoterma de adsorção do AM para o CAC e CA PVA (10 mg de material; 10 mL de AM, 25 °C) – Ramos, et al, 2009

O gráfico da figura 14 mostra um desempenho similar entre os dois tipos de carvão ativado. Para o caso da figura 15, o desempenho do CA PVA foi superior ao carvão comercial.

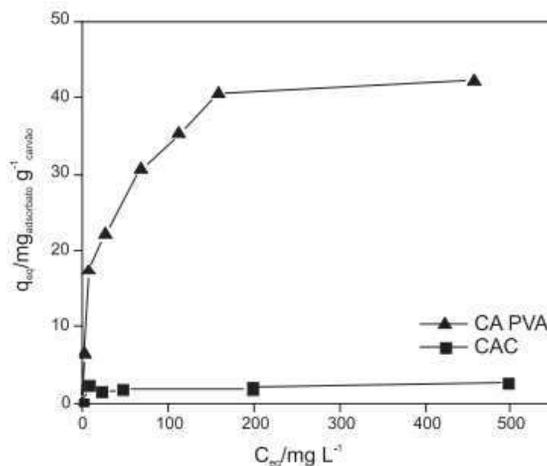


Figura 15 - Isoterma de adsorção do VR para o CAC e CA PVA (10 mg de material; 10 mL de AM, 25 oC) – Ramos, et al,2009

### **6.3. Carvão de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.)**

O buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) é um fruto encontrado principalmente na região amazônica e utilizado na culinária na forma de geléia, sorvetes, cremes e doces, além do óleo comestível. Este óleo, extraído da casca e da polpa desse fruto, vem sendo aplicado em pesquisas para produção de biocombustível. Todas as partes do fruto são aproveitadas, e o caroço tornou-se um rejeito que pode ser aproveitado na produção de carvão ativado para a remoção de metais pesados em águas residuais (PINTO et al., 2012).

O fruto do buriti tem formato oval com comprimento médio de 42,0 mm e diâmetro de 73,5 mm. Pesa, em média, 32,6 g, sendo constituído de 50% de polpa, 45,2% de caroço e 4,8% de casca (Regiani et al.). Uma palmeira produz cerca de 200 kg de frutos por ano (CYMERIS, et al).

Em 2012, Pinto et al, conduziu testes com o fruto. O caroço de buriti do estudo foi coletado na Ilha de Onças, região metropolitana de Belém – Pará, e carbonizado até 400 °C, com velocidade de aquecimento de 17°C min<sup>-1</sup>. A ativação do carvão foi feita com calor, a 900 °C por um período de uma hora.

A figura 16 mostra a estrutura porosa obtida. Os resultados de porosimetria indicam que 80% do tamanho dos poros do carvão são classificados como macro poros, o que poderia diminuir o rendimento na adsorção. Porém, o carvão ativado apresentou propriedades físicas e físico-químicas que elevam sua capacidade de adsorção, como o pH alcalino e a presença de grupos carboxílicos em concentrações elevadas.

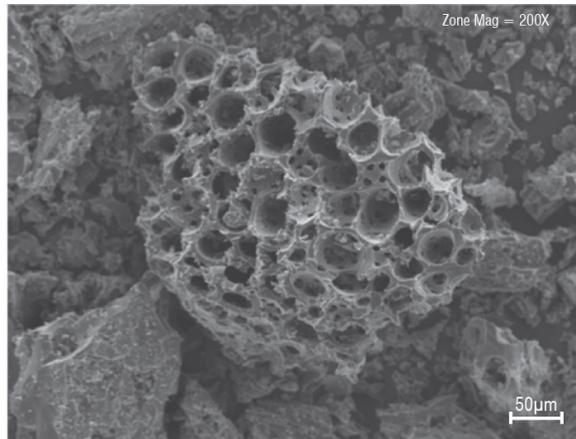


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado do caroço de buriti (Pinto, 2012)

O carvão ativado foi desenvolvido para testes com adsorção de cobre (II). Nos ensaios, observou-se que com tempo de contato de 15 minutos, as concentrações de equilíbrio decaíram de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  para resultados inferiores ao valor máximo permitido pela legislação para lançamentos de efluentes em corpos receptores ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### 6.4. Casca e palha de arroz

De acordo com o Ministério da Agricultura o arroz está entre os cereais mais consumidos no mundo. Dentre os países produtores, o Brasil destaca-se como o nono maior produtor e colheu 11,26 milhões de toneladas na safra 2009/2010. A produção está distribuída nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso. As projeções de produção e consumo de arroz, avaliadas pela Assessoria de Gestão Estratégica do Mapa, mostram que o Brasil vai colher 14,12 milhões de toneladas de arroz na safra 2019/2020. Tal número equivale ao aumento anual da produção de 1,15% nos próximos dez anos (site MAPA, 2013).

A casca e a palha de arroz são matérias-primas de baixo custo, normalmente consideradas de difícil reaproveitamento devido a características negativas, como abrasividade, baixas propriedades nutritivas, resistência à degradação, grande volume ocupado e alto teor de cinzas (SCHETTINO JR. *et al*, 2007).

Uma aplicação para a casca de arroz é destiná-la à carbonização. A casca de arroz carbonizada tem sido mais utilizada como substrato, pois é estável física e quimicamente sendo, assim, mais resistente à decomposição. O substrato serve como suporte onde as plantas fixarão suas raízes (EMBRAPA, 2013).

Schettino Jr. *et al.* (2007) estudaram o uso da casca de arroz como precursor para produção de carvão ativado, tendo o hidróxido de sódio (NaOH) como agente ativador.

Segundo os autores da pesquisa, a ocorrência de silício no arroz e em outros vegetais tem sido investigada desde a década de 60, em uma tentativa de se entender a natureza química e a distribuição das espécies ricas em silício através das diversas partes da planta. A conclusão desses estudos foi que o silício ocorria na casca de arroz em uma fase amorfa hidratada, localizada principalmente na epiderme exterior e preenchendo os espaços internos na estrutura espiral das células epidérmias.

Para a produção de carvão ativado, as cascas de arroz eram procedentes da zona rural de Castelo (Espírito Santo) e foram secas em estufas e carbonizadas a 700 °C sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> e tempo de residência de 4 horas, para remoção de materiais voláteis e aumento no teor de carbono. Com o objetivo de comparação da influência da sílica sobre o resultado da ativação, foi utilizado ácido fluorídrico (HF) em algumas amostras, o que gerou um material praticamente isento de sílica, sendo este então denominado “precursor-HF”.

Neste estudo, foram feitos ensaios com amostras preparadas por impregnação aquosa ou mistura mecânica, além de três temperaturas diferentes de ativação, são elas: 600, 700 e 800 °C. Adicionalmente, algumas foram lixiviadas com água e outras não passaram por esta etapa. As amostras que apresentaram resultados mais interessantes foram as lixiviadas e tratadas com mistura física. Na tabela 5 temos os resultados.

Tabela 5 – Resultados pela análise da estrutura porosa (Schettino Jr. *et al*, 2007.- Adaptado)

Amostras	ASE (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho médio dos poros (Å)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
Precursor	62	10,6	0,03
PrecursorHF	530	16,8	0,29
F800L	450	15,6	0,24
F800LHF	1380	16,0	0,76

Analisando os resultados, os responsáveis pela pesquisa concluíram que o uso da casca de arroz previamente tratada com ácido fluorídrico possibilitou a preparação de materiais com elevado desenvolvimento de porosidade. E ainda, o processo de lixiviação com água mostrou-se eficaz para retirada do resíduo da ativação, desobstruindo os poros e levando à obtenção de materiais com alta ASE.

Há na literatura diversos estudos que relatam o emprego de resíduos da produção de arroz. Em uma pesquisa mais recente, realizada em Xangai (China), Gao et al (2011) avaliaram a obtenção de carvão ativado pela ativação da palha de arroz por fosfato de amônio dibásico (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, ativador que até então não tinha sido reportado como agente ativador.

A opção dos pesquisadores de adotar esta ativação química foi pelo fato de ter sido encontrado na literatura trabalho comparando o fosfato de amônio contra o uso de ácido fosfórico. O carvão obtido pela rota com o fosfato apresentou características semelhantes ao carvão ativado obtido pelo ácido. Além disso, o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> é amplamente usado como um retardador de fogo devido à sua capacidade para abaixar a pirólise e a temperatura de combustão de materiais celulósicos. Ele ainda pode causar um aumento considerável na produção de resíduo de massa.

Nos ensaios deste estudo, as amostras de palha de arroz foram cortadas, lavadas com solução de NaOH (2% p/v) por 48 horas para remover cinzas e substâncias solúveis em água. Depois foram lavados e secos em estufa.

A carbonização da palha de arroz foi feita sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> até a faixa de 500 – 800 °C, mantendo assim por 1 hora. A seguir, as amostras foram resfriadas para dar início à etapa de ativação, sendo adotado três procedimentos distintos (RS-0):

- Pre-oxidação a 200 °C por 2 horas e impregnação com solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  a 30 % p/v, na proporção de 5:1 (solução/palha); - amostra RS - 1
- Impregnação com solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; - amostra RS - 2
- Impregnação com solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  e pre-oxidação a 200 °C por 2 horas.- amostra RS - 3

Tabela 6 - Resultados para carvão tivado com carbonização a 700 C (Gao et al, 2011 – adaptado).

Amostra	ASE ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )			Volume de poros ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )			Distribuição poros (%)	
	$A_{\text{micro}}$	$A_{\text{meso}}$	$A_{\text{total}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{meso}}$	$V_{\text{total}}$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$	$V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$
RS - 0	218	133	351	0,115	0,071	0,186	61,83	39,17
RS - 1	340	185	525	0,187	0,104	0,291	64,26	35,74
RS - 2	588	314	902	0,280	0,152	0,432	64,81	35,19
RS - 3	751	403	1154	0,434	0,236	0,670	64,78	35,22

Os autores observaram que a introdução da etapa de pré-oxidação foi muito importante na promoção da evolução dos microporos no carvão ativado. Para testar a capacidade de adsorção, foi utilizado corante azul de metileno, os resultados para RS-1, RS-2 e RS-3 foram respectivamente: 124,5, 59,9 e 129,5  $\text{mg g}^{-1}$ . Este último resultado é maior que os resultados obtidos pela ativação com ácido fosfórico em outros estudos.

## 6.5. Pneu

Os pneus são fabricados empregando-se diversos tipos de borracha. A composição e a porcentagem em peso de cada material utilizado para a construção dos pneus de automóvel, caminhão e ônibus são apresentadas na tabela 7 (LAGARINHOS, 2008).

Tabela 7- Composição pneus (Coutinho, 2005)

Materiais	Pneu de automóvel (%)	Pneu de carga (%)
Borracha natural	14	27
Borracha sintética	27	14
Negro de fumo	28	28
Aço	14-15	14-15
Tecido, aceleradores, antiozônio, óleos etc	16-17	16-17
Peso total	Peso médio do pneu novo 8,5 kg. No Brasil, o pneu inservível pesa 5 kg, conforme a instrução normativa nº 8 do IBAMA, de 15 de maio de 2002.	No Brasil, o pneu inservível pesa 40 kg, conforme a instrução normativa nº 8 do IBAMA, de 15 de maio de 2002

A pirólise da borracha de pneu apresenta-se como uma alternativa de reutilização do ponto de vista ambiental, embora, muitos de seus subprodutos não são economicamente viáveis. A pirólise resulta em carvão, hidrocarbonetos líquidos e componentes gasosos (COUTINHO, 2005)

Dados da Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos apontam que no ano de 2012 a produção nacional de pneus foi de 62,6 milhões de unidades. Para minimizar os impactos que os pneus usados poderiam causar se ficassem acumulados, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, gerencia desde 1999 leis que obrigam os fabricantes e revendedores a coletar pneus inservíveis e dar destinação adequada (RECICLANIP, 2013).

Dentre as reutilizações de pneus inservíveis que são praticadas, destacam-se: pavimentação asfáltica, pelo seu alto poder calorífico, são largamente utilizados como combustível alternativo em fornos de cimenteiras, em substituição ao coque de petróleo, laminação e artefatos de borracha (RECICLANIP, 2013).

O uso de carvão como matéria prima precursora na produção de carvão ativado vem sendo estudado. Mui et al. (2004) revisou os trabalhos até então publicados que diferem quanto às condições de carbonização, ativação e gás ativante. A tabela 7 apresenta alguns trabalhos e seus resultados.

**Tabela 7- Produção de carvão ativado a partir do pneu (Resende, 2011 - Adaptado)**

Carbonização	Ativação	BO (%)	$\eta$ (%)	Gás ativante/Fluxo (mL/min)	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Referências
500 °C, 1h	850°C, 4h	77,5	7,9	Vapor d`água / 680	1119	0,57	Ariyadejwanich et al, 2003
	850°C, 3h	68,6	11,2		1177	0,54	
550 °C, 4h	900 °C, 3h	25,9	-	Vapor d`água / 135 CO <sub>2</sub> / 342	272	-	Helleur et al, 2001
	875 °C, 7h	25,5	-		270	-	
700 °C	925 °C, 10,7h	63,2	15,1	Vapor d`água / 400	1070	0,55	San Miguel et al, 2001
	925 °C, 9,3h	56,1	17,9		1022	0,54	
900 °C, 2h	900 °C, 2h	-	-	CO <sub>2</sub>	832	-	Hamadi et al., 2001
900 °C, 2h	1000 °C, 5h	58	-	CO <sub>2</sub>	431	-	Sainz-Dias &
	1000 °C, 7h	-	33		284	-	Griffithis, 2000

BO: *Burn-off* – perda de massa  
 $\eta$ : rendimento  
 BET: área superficial específica, modelo BET – N<sub>2</sub> a 77 K  
 V: volume de microporos

Resende (2011) fez ensaios para obtenção de carvão ativado com a etapa de carbonização fixada em 500 °C por 1 hora e variando os parâmetros:

- Temperatura de ativação em 850, 900 e 950 °C
- Tempo de reação em 60, 90 e 120 minutos
- Fluxo de CO<sub>2</sub> em 145, 190 e 240 mL/min

Foi adotada a metodologia do planejamento fatorial completo (2<sup>3</sup>) para pó estudo do processo de ativação e avaliação estatística dos resultados obtidos. Sendo assim, foram feitos 12 ensaios, conforme tabela 8 e resultados na tabela 9:

**Tabela 8 - Planejamento experimental (Resende, 2011)**

Experimento	T ativação (°C)	T reação (min)	Fluxo CO <sub>2</sub> (mL/min)
CAP I	850	60	145
CAP II	950	60	145
CAP III	850	120	145
CAP IV	950	120	145
CAP V	850	60	240
CAP VI	950	60	240
CAP VII	850	120	240
CAP VIII	950	120	240
CAP IX	850	90	190
CAP X	950	90	190

CAP XI	900	90	190
CAP XII	900	90	190

**Tabela 9 - Características dos carvões produzidos (Resende, 2011 - Adaptado)**

Amostra	BO (%)	$\eta$ (%)	ASE ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume de microporos ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Área de microporos ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume de mesoporos ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
CAP I	67,4	32,6	96,1	0,04597	130,2	0,3122
CAP II	75,1	24,9	370,5	0,19640	556,0	0,8486
CAP III	67,4	32,6	170,8	0,08789	248,8	0,7624
CAP IV	80,6	19,4	526,8	0,27940	791,0	0,7256
CAP V	63,5	36,5	118,8	0,05709	161,6	0,6897
CAP VI	74,4	25,6	365,7	0,01929	546,1	0,7893
CAP VII	63,6	36,4	157,4	0,07652	216,7	0,7709
CAP VIII	83,7	16,3	598,7	0,31750	889,0	1,2345
CAP IX	71,9	28,0	278,2	0,14470	409,7	1,0083
CAP X	71,7	28,3	221,7	0,10880	308,0	0,6744
CAP XI	72,4	27,5	250,2	0,13090	370,7	0,6400
CAP XII	71,2	28,8	268,4	0,14090	398,9	0,8248

BO: *Burn-off* – perda de massa       $\eta$ : rendimento

Dentre as variáveis estudadas, a que apresentou maior influência na área superficial específica (ASE) foi a temperatura de ativação do carvão. Quanto às variáveis fluxo de gás carbônico e tempo de ativação não foi possível ao autor uma interpretação conclusiva quanto à influência delas à ASE.

Analisando a distribuição do volume de poros dos CAs estudados, nota-se que eles possuem características mesoporosas. Este fato já havia sido resultado por outros autores anteriormente. O CA VIII foi o que apresentou maior área superficial e maior volume total de poros ( $1,5520 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ).

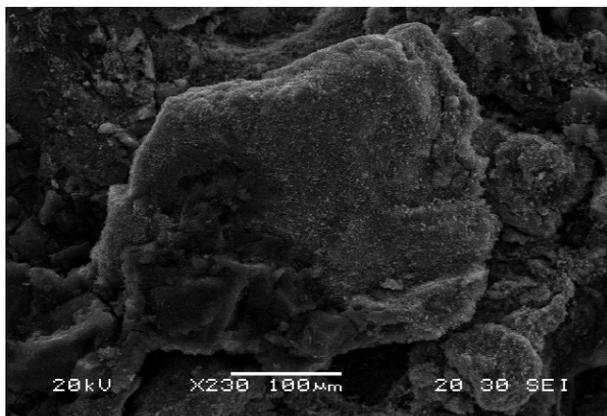


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura do CA VIII aumentado de 230 vezes. Resende, 2011

Foram realizados ensaios para avaliar como o pH da água varia após o contato com carvão. Os resultados ficaram na faixa de 9 – 10, indicando que o carvão produzido possui pH alcalino. Porém, se o carvão for lavado antes de ser aplicado, os valores de pH da água se mantêm mais estável.

Para avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado, foi utilizado saxitoxinas, uma toxina produzida pelas cianobactérias.

Às cianobactérias tóxicas reporta-se a maioria dos casos de intoxicações envolvendo ficotoxinas de águas doces ou marinhas. Tais intoxicações em humanos podem ocorrer pelo contato com a água contendo células tóxicas, pelo consumo de peixes de locais contaminados e/ou de água contaminada de reservatórios de abastecimento público. A ingestão de água contaminada por cianotoxinas pode acarretar distúrbios orgânicos de distintas naturezas. As saxitoxinas são um grupo de alcaloides neurotóxicos também conhecidos como “toxinas paralisantes de mariscos” (toxinas do tipo PSP – Paralytic Shellfish Poisoning). As toxinas paralisantes interferem na comunicação entre os neurônios e as células musculares (VIANA-VERONEZI, et al, 2009).

A figura 18 mostra a eficiência de remoção desta toxina a diferentes concentrações iniciais de carvão ativado com tempo de contato de 2 horas. Obteve-se uma remoção de até 75% da carga inicial de saxitoxina na água,

indicando que o carvão produzido no estudo é um potencial removedor de saxitoxina solúvel.

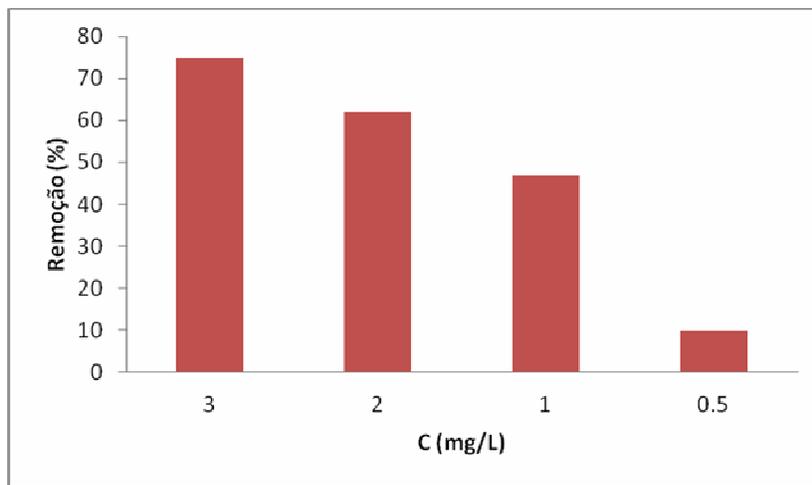


Figura 18 - Dados eficiência de remoção de saxitoxinas solúveis

## 6.6. Bambu

O bambu cresce principalmente em regiões tropicais e subtropicais do mundo. Cerca de 150 gêneros e 1225 espécies são conhecidas. A China possui abundantes plantios de bambu com área total de mais de 4,4 milhões  $\text{hm}^2$  (WENLI et al, 2007).

O Brasil possui a maior diversidade de bambu das Américas, com cerca de 200 espécies. Esta planta tolera solos ácidos com baixa fertilidade, como se pode observar em plantações de *Bambusa vulgaris* nos estados de Pernambuco e Maranhão. E ainda, o bambu é uma espécie vegetal tolerante ao sombreamento, podendo desenvolver-se à sombra de outras espécies (APUAMA, 2013).

Em 08 de setembro de 2011, a lei 12.484 instituiu em seu artigo 1º a Política Nacional de Incentivo ao Manejo Sustentado e ao Cultivo do Bambu - PNMCB, que tem por objetivo o desenvolvimento da cultura do bambu no Brasil por meio de ações governamentais e de empreendimentos privados. Os destinam-se ao manejo sustentado das formações nativas e ao cultivo de bambu voltado para a produção de colmos, para a extração de brotos e

obtenção de serviços ambientais, bem como à valorização desse ativo ambiental como instrumento de promoção de desenvolvimento socioeconômico regional.

O bambu apresenta elevada eficiência no resgate de CO<sub>2</sub>, podendo contribuir para a redução do efeito estufa e oferta de serviços ambientais como recuperação de áreas degradadas e controle da erosão e do assoreamento de cursos d'água (EMBRAPA, 2012).

Desde 2009 a EMBRAPA Acre desenvolve pesquisas que já resultaram no mapeamento das espécies, ocorrência das populações e dinâmica de mortalidade de plantas no Acre, além da identificação de fatores que contribuem para o manejo e conservação de bambuais. A Universidade de São Paulo estuda desde 2012 no Laboratório de Engenharia da Madeira, do Departamento de Ciências Florestais a utilização do bambu como matéria prima estrutural.

Neste cenário de aplicações do bambu, surgiu também a possibilidade de uso desta planta como precursor na produção de carvão ativado. Em estudos predominantemente de países asiáticos, já foi obtido o material com êxito.

Hammed et al (2010) avaliaram condições de produção de carvão ativado a partir do bambu (material lignocelulósico), e verificaram sua eficiência do tratamento de efluente da indústria têxtil.

As amostras foram fornecidas por uma indústria de Petang (Malásia) e retiradas após o tratamento biológico. Ela apresentava demanda química de oxigênio (DQO) na faixa de 200 – 260 mgL<sup>-1</sup> e coloração de 450 – 650 P<sub>4</sub>/C<sub>o</sub>.

Já o bambu, foi seco, moído e ativado quimicamente com ácido fosfórico por impregnação, em seguida foi filtrado e seco. A carbonização foi feita na faixa de 400 – 600 °C por 1 – 3 horas sob fluxo de nitrogênio. As amostras foram lavadas com água até o eluente sair com pH neutro, depois o carvão ativado foi seco e armazenado para as aplicações futuras.

Para otimização do estudo, os parâmetros temperatura, tempo e razão de impregnação (RI) foram avaliados simultaneamente pelo planejamento composto central 2<sup>3</sup>. A avaliação da eficiência de adsorção do carvão foi feita pela capacidade de remoção de cor e DQO da amostra. A tabela 8 apresenta os parâmetros do processo que apresentaram melhor desempenho.

**Tabela 8 - Resultados otimização produção de carvão ativado – Hameed, et al 2010, adaptado**

Parâmetros			Resultados	
Temp. (°C)	Tempo (h)	RI	Remoção cor (%)	Remoção (DQO) (%)
556	2,33	5,24	93,761	73,981

A área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio dos poros para a amostra obtida pelo processo otimizado foram respectivamente, 988,24 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 0,69 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e 2,82 nm. Este diâmetro médio é característico de mesoporos, segundo classificação IUPAC. Porém, sua elevada área superficial e significativo volume de poros são compatíveis com os carvões comerciais. Nas imagens de microscopia da figura 19, a formação de superfície porosa com poros bem formados fica clara.

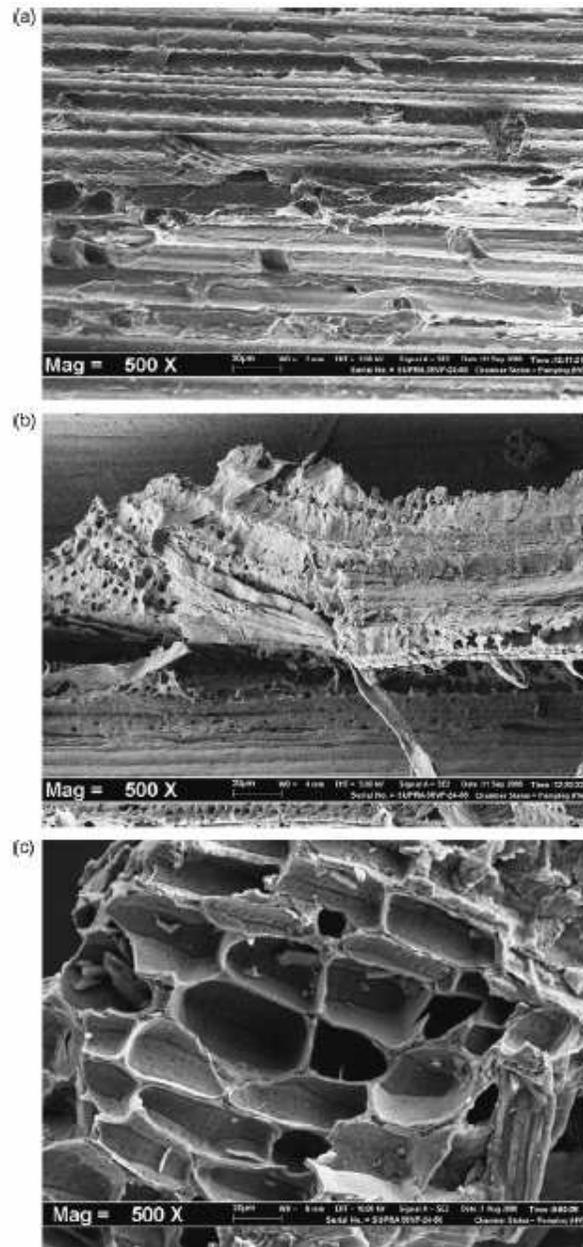


Figura 19- Microscopia eletrônica: (a) Precursor, (b) Impregnação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (c) Carvão ativado – (Hammed, et al, 2010, adaptado)

O uso de bambu como matéria prima precursora também foi estudado em uma universidade chinesa, por Liu et al (2010). Estes autores estudaram ainda uma possível modificação da superfície do carvão para torná-lo mais eficiente em suas aplicações.

Assim como o estudo de Hammed et al (2010), Liu et al (2010) usaram o ácido fosfórico como agente ativador, com uma razão de impregnação de 1:1, temperatura de 600 °C e 90 minutos de tempo de ativação.

O carvão ativado obtido foi submetido a radiação por microondas em um reator tubular. Foram separadas quatro amostras, uma, denominada AC não sofreu tratamento por microondas, as demais, AC-2 teve tempo de residência de 2 minutos no reator, AC-5, 5 minutos e AC-10, 10 minutos.

A indução por microondas torna-se muito interessante, pois o carvão ativado é considerado um bom absorvedor dessa energia, recebendo-a diretamente pelas rotações de dipolo e por indução iônica. Além da vantagem de proporcionar um aquecimento mais uniforme, com rápida elevação de temperatura (LUA et al, 2000).

Como o aquecimento ocorre do interior para a superfície, criando um gradiente de temperatura oposto ao aquecimento convencional. Isto pode facilitar o processo de modificação do carvão ativado (LIU et al, 2010).

A avaliação do resultado do tratamento com microondas foi feita pelos autores por análise dos grupos funcionais presentes da superfície dos carvões. Uma grande quantidade de grupos ácidos foi encontrada na amostra AC, estes foram decompostos em CO e CO<sub>2</sub> devido a elevação da temperatura no meio, que ficou em torno de 1000 °C. Estes grupos podem interferir na adsorção, ocupando sítios ativos do material. Os grupos carboxila, lactona e fenólico diminuíram gradualmente nas amostras irradiadas.

A amostra AC apresentou uma área superficial (BET) de 1335 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, com microporos e mesoporos. Para AC-2, os resultados mostraram um aumento tanto na área quanto no volume, que pode ser atribuído a uma reabertura dos poros pelo tratamento com microondas. Já para AC-5 e AC-10, os resultados diminuíram de área e volume de microporos, porém, o volume total de poros aumentou. O diâmetro médio do AC foi de 1,87 nm e do AC-10 de 2,11 nm, o que indica um alargamento gradual dos poros.

Os autores conduziram ensaios de adsorção de azul de metileno para as quatro amostras de carvão. O AC-10 apresentou um poder de adsorção 70% maior que o carvão ativado sem tratamento.

### **6.7. Caroço de pêssego**

No Brasil a produção de pêssego tem se expandido consideravelmente nos últimos anos, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor nacional. A agroindústria brasileira de pêssego enlatado está localizada no município de Pelotas-RS e arredores, com processamento médio de 50.000 toneladas ao ano, dados de 2011 (BELARMINO, et al, 2012).

As indústrias de pêssego enlatado, também conhecido por pêssego em calda, geram uma grande quantidade de caroços de pêssegos, que atualmente são descartados e depositados em aterros sem que haja qualquer conformidade com as leis ambientais, originando problemas ao meio ambiente (OLIVEIRA, 2008).

Do peso de um fruto com diâmetro acima de 7,0 cm, cerca de 10% da massa corresponde ao caroço. Já para pêssegos com diâmetro abaixo 4,5cm até 25% da massa corresponde ao caroço (EMBRAPA, 2005).

Para o estudo de obtenção de carvão ativado utilizando caroço de pêssego como precursor, Oliveira (2008) utilizou matéria prima cedida pelas indústrias da região de Pelotas, da safra de 2004/2005 e 2005/2006. Primeiramente, secou os caroços ao sol e depois congelou para posterior processamento.

A obtenção do carvão ativado ocorreu pela carbonização e ativação via processo químico. As amostras foram impregnadas com o agente ativador cloreto de zinco na concentração de  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , homogeneizadas e mantidas à  $105^\circ\text{C}$  por três horas. Após este intervalo de tempo as amostras foram carbonizadas e ativadas em temperaturas na faixa de  $300^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ . As amostras de carvão ativado foram lavadas com ácido clorídrico, para efetuar a retirada do resíduo do agente ativador, neutralizadas com hidróxido de sódio e

lavadas com água destilada até atingir-se o pH final de 6,5. Posteriormente as amostras foram secas em estufa a 130°C e moídas.

O número de iodo é uma análise indicativa da área superficial do carvão ativado. O autor observou pelos dados que ocorreu um aumento significativo do índice de iodo com o incremento da temperatura de carbonização do material. Com a elevação da temperatura há a expansão dos gases, expulsando-os do interior do carvão, o que resulta em um menor teor de voláteis e um maior teor de carbono fixo no produto final. Com isto observa-se que temperaturas de carbonização mais baixas, de 300°C a 500°C, não proporcionam uma carbonização efetiva da matéria prima. Observa-se também que a temperatura de 600°C é suficiente para o desenvolvimento da estrutura porosa do carvão. À 700° C obteve-se valor próximo de número de iodo das temperaturas de 800°C-900° C. Adotar temperaturas mais baixas com carbonização eficiente reduz o consumo energético do processo.

A ABNT, recomenda número de iodo para carvões ativados superiores 600 mg de I<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> (NBR 11834). No entanto, os valores de números de iodo obtidos na faixa de temperatura de 500°C - 900°C foram superiores aos índices de carvões ativados comercializados no Brasil.

A análise de área superficial específica, área e volume de microporos foi realizada comparando-se a amostra não ativada com a amostra ativada a 700 °C. Resultados na tabela 9.

Tabela 9 - Análise textural (Oliveira, 2008)

Avaliação textural	Amostra não ativada	Amostra ativada (700 °C)
Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	35,09	1170,97
Área de microporos (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	47,20	1691,00
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,017	0,60

Testes de remoção de fósforo de água de encharcamento oriunda do processo de parboilização do arroz foram realizados para avaliar a eficiência de

adsorção do carvão ativado carbonizado a 700 °C. O efluente foi fornecido por indústria do estado de Rio Grande do Sul.

O processo de parboilização do arroz em indústrias de beneficiamento de arroz gera um efluente que contém altas cargas de fósforo, o qual é responsável por problemas como a eutrofização, se for descartado em ambientes aquáticos. Os métodos atualmente utilizados para sua remoção envolvem a precipitação química, pela adição de sais, e simultânea ou posteriormente o tratamento biológico através de organismos acumuladores de fósforo (FARIA, 2006).

O teste foi realizado em leito fixo, utilizando duas camadas de areia (100 g cada) da seguinte forma: a primeira com granulometria entre 0,250-1mm, a segunda com 1-2mm; e uma camada de carvão ativado (10 g) intercalado entre as duas de areia. Para fins de comparação da eficiência de remoção foi passada pelo filtro solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

Oliveira (2008) optou por usar quatro filtros em série, passando por ele três amostras do efluente oriundo da etapa industrial de parboilização de arroz, elas apresentavam teor de fósforo ( $C_p$ ) inicial de 55,90, 95,70 e  $127,22 \text{ mg L}^{-1}$ .

A amostra com o maior teor de fósforo, após sua passagem pelos quatro filtros de carvão ativado apresentou um conteúdo médio de fósforo no efluente de  $66,00 \text{ mg L}^{-1}$  (redução de 48,1%). A amostra com teor intermediário de fósforo, após o tratamento, apresentou um conteúdo de fósforo no efluente de  $36,05 \text{ mg L}^{-1}$  (redução de 60,6 %) e, a amostra com o menor conteúdo inicial, apresentou teor de fósforo residual de  $6,50 \text{ mg L}^{-1}$  (redução de 88,3%).

O autor pode concluir que o carvão ativado de caroços de pêssigo mostrou ser mais eficiente na remoção de fósforo que as metodologias utilizadas atualmente, precipitação química e tratamento biológico, pelos quais se remove apenas 15% do fósforo presente. Para o tratamento de efluentes com baixo teor de fósforo, quantidades inferiores a  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , o carvão ativado tem condições de reter praticamente todo o fósforo contido no efluente.

O mesmo carvão teve sua eficiência de adsorção testada com corante azul de metileno. O carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos apresentou alta capacidade de adsorção do corante azul de metileno ( $106 \text{ mg g}^{-1}$  de carvão ativado), quando comparado com outros adsorventes, demonstrando a viabilidade da utilização desta nova matéria prima.

Foram feitas curvas de adsorção, a interpretação delas mostra que para concentrações iniciais de corante de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , o equilíbrio de adsorção é atingido em aproximadamente 100 a 130 minutos. Para a concentração de corante de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , observa-se que sua concentração inicial decai rapidamente nos primeiros 150 minutos, indicando uma rápida interação do corante com o carvão, e depois lentamente, atingindo o equilíbrio em cerca de 180 minutos.

Após os instantes iniciais da adsorção, a velocidade de adsorção diminui, devido à difusão do soluto na estrutura interna do adsorvente. Assim, a distribuição do tamanho de poros influencia na difusividade efetiva, considerando-se a possibilidade do corante se difundir nos macros, mesos e microporos.

Dois processos de difusão têm um papel importante durante o processo de adsorção. O primeiro mecanismo de difusão é rápido, pois tem-se a difusão na camada limite; seguido pela difusão dos solutos dentro dos poros e capilares da estrutura do carvão, sendo este comportamento observado em vários processos de adsorção de compostos orgânicos sobre o carvão e de outros adsorventes (OLIVEIRA, 2008).

Os ensaios de adsorção para as concentrações iniciais de azul de metileno de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , reduziram o corante em 47%, 72% e 93%, respectivamente. Com isto observa-se que com o aumento da concentração do corante ocorre uma redução não linear na capacidade de adsorção do carvão ativado.

## 6.8. Moringa

A moringa oleífera é espécie perene, da família Moringaceae, originária do noroeste indiano, amplamente distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Burma, Paquistão, Singapura, Jamaica e Nigéria. Cultivada devido ao seu valor alimentar (folhas, frutos verdes, florese sementes torradas); forrageiro (folhas, frutos e sementes); medicinal (todas as partes da planta); condimentar (principalmente as raízes), no tratamento de água para o consumo humano (cotilédones e tegumento das sementes), dentre outras (BEZERRA et al, 2004).

No Brasil, a Moringa oleífera é conhecida no estado do Maranhão desde 1950. As plantas se adaptaram muito bem e cultura da moringa vem sendo difundida em todo o semi-árido nordestino (GALLÃO, 2006).

Da semente dos frutos da moringa extrai-se óleo com alto valor agregado. Desse processo de extração, a casca das sementes é um resíduo (biomassa) com potencial aplicação da obtenção de carvão ativado. O produto obtido possui alta porosidade e pode ser aplicado na remoção de sabor e odor de águas para abastecimento (WARHURST et al, 1997).

Como a moringa é nativa de países com menor desenvolvimento, o estudo de obtenção de carvão ativado para o tratamento de água destes países torna-se muito interessante. Além do carvão, da semente extrai-se um agente coagulante capaz de reduzir a turbidez da água (POLLARD, 1995).

Nogueira (2010) conduziu um trabalho visando a uma avaliação do potencial de adsorção de metais pesados em soluções de chumbo e zinco (Pb e Zn) de dois carvões produzidos a partir da casca da semente da moringa sob duas condições de processo (950/CO<sub>2</sub>/30 e 750/H<sub>2</sub>O/10).

Após terem sido secas a 80 °C por 24 horas, as cascas de moringa foram trituradas e tratadas de duas formas: primeira condição utilizada pelo autor trata-se da produção em única etapa na temperatura de 950°C usando

fluxo de  $\text{CO}_2$  por 30 minutos. Já a segunda condição foi feita em única etapa na temperatura de  $750^\circ\text{C}$  usando vapor  $\text{H}_2\text{O}$  por 10 minutos.

O primeiro ensaio realizado para caracterização do carvão ativado obtido foi a análise de granulometria, os carvões que saíram do reator foram denominados com a sigla gv (granulometria variada) (950/ $\text{CO}_2$ /30gv e 750/ $\text{H}_2\text{O}$ /10gv). Os carvões em pó, triturados após sair do reator, com granulometria menor do que 200 mesh foram denominados (950/ $\text{CO}_2$ /30<200 e 750/ $\text{H}_2\text{O}$ /10<200). Na figura 20 a seguir, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), mostra a diferença entre a distribuição granulométrica dos carvões ativados.

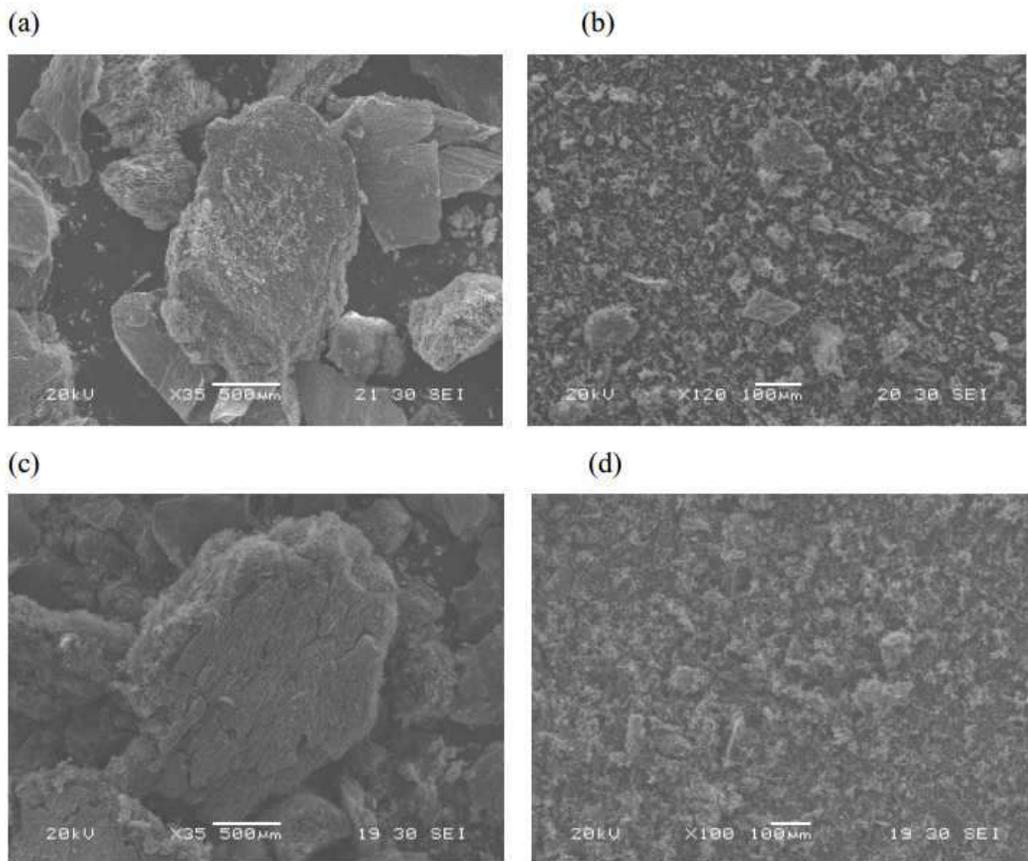


Figura 20 - MEV das diferentes granulometrias: (a); 950/ $\text{CO}_2$ /30gv, (b); 950/ $\text{CO}_2$ /30<200, (c); 750/ $\text{H}_2\text{O}$ /10gv, (d); 750/ $\text{H}_2\text{O}$ /10<200 (Nogueira, 2010).

Através das imagens mostradas na figura 21, o autor pode observar a formação de estruturas porosas para os dois carvões ativados. Também é possível observar nas imagens que as estruturas fibrosas de lignina, que são estruturas com arestas angulares, ficaram preservadas nos dois adsorventes. As imagens de MEV são capazes apenas de mostrar poros grandes, portanto não é possível ver de forma clara a estrutura de macro, meso e microporos, mas é possível observar que existe formação de poros na estrutura do carvão durante o processo de ativação.

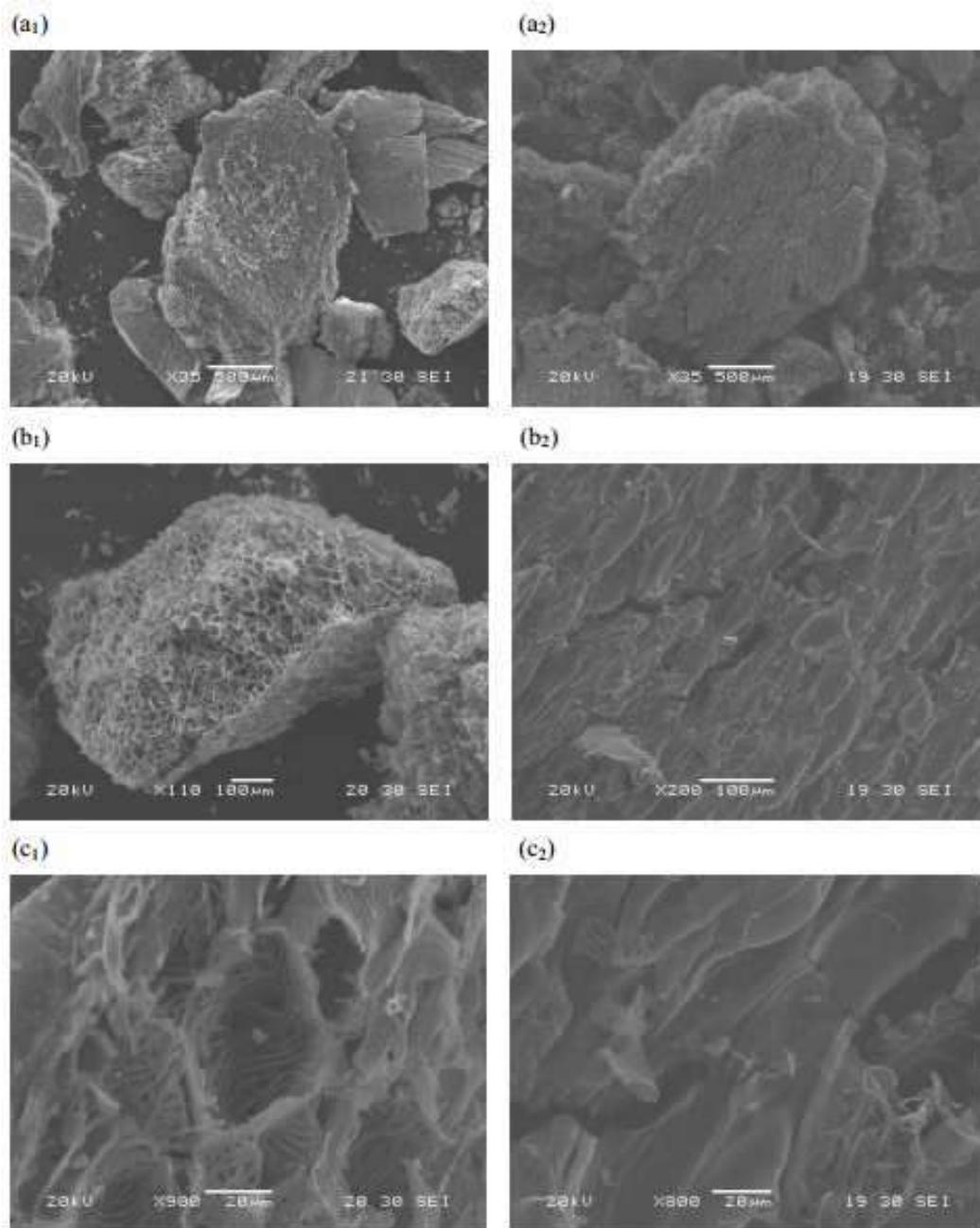


Figura 21 - (a1,b1,c1) carvão 950/CO<sub>2</sub>/30gv, (a2,b2,c2) carvão 750/H<sub>2</sub>O/10gv em aumentos crescentes de 33, 110 e 900 vezes (Nogueira, 2010).

Para comparação dos resultados foi utilizado um carvão comercial da marca Synth. Os carvões da moringa oleifera obtiveram resultados de área superficial de  $476,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para 750/H<sub>2</sub>O/10<200 e  $414,10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  750/H<sub>2</sub>O/10gv.  $84,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para 950/CO<sub>2</sub>/30<200 e  $47,44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para 950/CO<sub>2</sub>/30gv e ainda,  $639,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para o carvão comercial. Apesar da área superficial mais baixa

todos os carvões da Moringa apresentaram bons resultados para adsorção dos metais pesados. A capacidade máxima de adsorção de chumbo obtidas nos ensaios para os carvões foi de  $136 \text{ mg.g}^{-1}$  para 750/H<sub>2</sub>O/10<200,  $15,22 \text{ mg.g}^{-1}$  para 950/CO<sub>2</sub>/30<200 e  $4,32 \text{ mg.g}^{-1}$ . A melhor adsorção de zinco também ficou para o carvão 750/H<sub>2</sub>O/10<200 com capacidade máxima de  $81,3 \text{ mg.g}^{-1}$  enquanto que o carvão Synth ficou com  $4,68 \text{ mg.g}^{-1}$ .

A determinação do pH a ser usado na adsorção foi feita com ensaios preliminares, variando o pH e avaliando a capacidade de adsorção do carvão. Com isto, pode-se observar que a partir do pH 5,00 já ocorre adsorção do zinco nos carvões da Moringa e partir de 5,50 no carvão Synth. Nos valores de pH acima de 5,50 todos os carvões apresentam aumentos consideráveis na intensidade da adsorção, sendo que a capacidade máxima foi em pH 6,5.

Para o caso do chumbo, o aumento do pH na faixa considerada (4,0 – 5,0) influenciou muito pouco a adsorção. O carvão Synth em relação aos outros foi o que obteve maior interferência do aumento do pH embora tenha resultado em pouca porcentagem adsorvida da amostra. A faixa de pH escolhido para realizar os ensaios encontram-se abaixo do ponto crítico de carga dos carvões

e isto pode ser a causa para a fraca adsorção nos diferentes valores de pH estudados. A melhor adsorção ocorreu em pH 5,0.

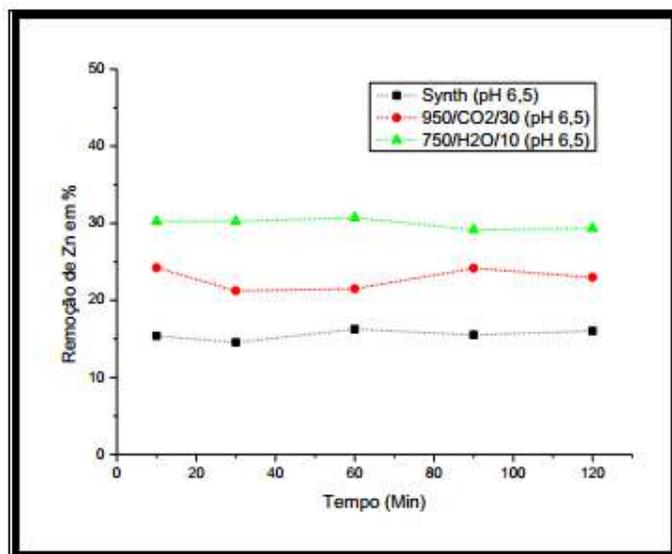


Figura 22 - Tempo para atingir o equilíbrio de adsorção da solução de zinco (Nogueira, 2010)

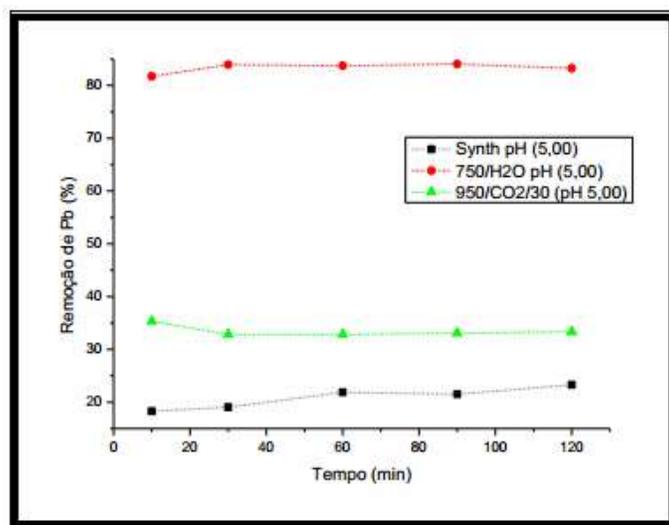


Figura 23 - Tempo para atingir o equilíbrio de adsorção da solução de chumbo (Nogueira, 2010)

Os dados das figuras 22 e 23 mostram que cada adsorvente removeu uma determinada porcentagem de metal pesado da amostra. No entanto o tempo de equilíbrio foi o mesmo para todos os adsorventes. Após 10 minutos, o processo de adsorção já havia atingido o seu estado de equilíbrio. Este tempo, já havia sido reportado em trabalhos anteriores para o mesmo precursor de carvão ativado, porém com ensaios de remoção de Cádmiio.

No trabalho, o autor pode perceber que a capacidade de adsorção dos metais pesados não está exclusivamente ligada à área superficial e possivelmente relacionada aos grupos superficiais.

## 7. APLICAÇÕES DOS CARVÕES ESTUDADOS

A tabela 10 apresentada neste capítulo contempla as matérias primas precursoras estudadas e seus potenciais de aplicação no tratamento de águas e efluentes. No caso do tratamento de água, destaca-se a absorção de metais pesados e para efluentes, a remoção de corantes, metais pesados e redução da carga orgânica dos mesmos.

Tabela 10 - Resumos das aplicações estudadas

<b>Autor/Ano</b>	<b>Precursor</b>	<b>Ensaio</b>	<b>Aplicações</b>
Brum (2008)	Pergaminho	Absorção azul metileno	Efluentes de indústrias de tecidos: principalmente algodão e seda. Remoção de contaminantes orgânicos em águas
Oliveira (2008)	Casca grãos de café	Vermelho reativo	Efluentes de indústrias têxteis
Ramos et al (2009)	Defeito PVA café	Azul de metileno e vermelho reativo	Efluentes de indústrias têxteis. Remoção de contaminantes orgânicos em águas
Pinto et al (2012)	Caroço de buriti	Adsorção de cobre (II)	Remoção de metais pesados de águas e efluentes
Schettino Jr. et al (2007)	Casca de arroz	--	--
Gao et al (2011)	Palha de arroz	Absorção azul metileno	Efluentes de indústrias de tecidos. Remoção de contaminantes orgânicos em águas
Resende (2011)	Pneu	Absorção saxitoxinas	Efluentes e água com contaminação tóxica
Hammed et al (2010)	Bambu	Remoção de cor e DQO	Efluente com corantes e DQO altas
Liu et al (2010)	Bambu	Absorção azul metileno	Efluentes de indústrias de tecidos
Oliveira (2008)	Caroço pêssego	Absorção de fósforo	Efluentes do processo de parboilização de arroz
Nogueira (2010)	Moringa	Metais pesados: chumbo e zinco	Remoção de metais pesados de águas e efluentes

## **8. CONCLUSÃO**

A tecnologia de absorção de compostos de soluções aquosas ou gasosas com o uso de carvão ativado apresenta-se muito interessante. Temos atualmente legislações rigorosas quanto ao descarte de efluentes e também para o tratamento de água, dessa forma, o uso de carvão ativado pelas indústrias deve crescer cada vez mais.

Sendo o Brasil um país com grandes indústrias, a produção de carvão ativado nacional contribui também para a economia do país. O foco em produzir carvão ativado a partir de matérias primas que seriam rejeitos torna a produção deste produto ainda mais atraente, uma vez que o que seria descartado como rejeito passa agora a ser utilizado.

## **9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como vimos que o Brasil é um potencial produtor de carvão ativado a partir dos resíduos das indústrias agrícolas, além da grande oferta de pneus, sugere-se estudos em escala de bancada de obtenção e aplicação do carvão obtido para o tratamento de água para uso doméstico e ainda, aplicar no tratamento de efluentes das indústrias localizadas na cidade do Rio de Janeiro e região metropolitana do estado.

Como continuidade a este trabalho, avaliar o cenário de reaproveitamento de pneus e qual fração seria destinada à produção de carvão ativado em escala industrial. Uma vez que o Rio de Janeiro não é um estado com grande áreas agrícolas, a opção de estudo para o reuso de pneus inservíveis parece mais interessante. Além de terem sido feitos ensaios de remoção de toxinas de água, diferente dos outros estudos apresentados.

## 10. REFERÊNCIAS

ABIQUIM – Associação Brasileira de Indústrias Químicas (2013), disponível em <http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/saneamento-e-tratamento-de-agua/especificidade/curiosidade>, acesso em 01/07/2013

ABIQUIM – Anuário da Indústria Química Brasileira, 39ª edição, 2012

APUAMA, disponível em: <http://www.apuama.org>, acesso em 20/07/2013

ARAÚJO, D. M., YOSHIDA, M. I., STAPELFELDT, F., CARVALHO, C. F., DONNICI, C. L., KASTNER, G. Estudos comparativos entre carvão ativado e resina de troca iônica para adsorção de ouro, cobre e ferro. R. Esc. Minas Gerais, Ouro Preto, p. 463-468, 2009

BELARMINO, L.C., LIMA FILHO, J. R., BELARMINO, A. J., OPPITZ, A. N., Pêssego em calda de Pelotas: eficiência econômica, competitividade e impactos de políticas. XXII Congresso brasileiro de Fruticultura, 2012.

BEZERRA, A.M.E.; MOMENTÉ, V.G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. Horticultura Brasileira, Brasília, v.22, n.2, p.295-299, abril-junho 2004.

BHATNAGAR, A.; HOGGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPAA. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. Chemical Engineering Journal 219, p. 499-511, 2013

BONECHAR CARVÃO ATIVADO, disponível em:

[http://www.bonechar.com.br/carvao\\_ativado.html](http://www.bonechar.com.br/carvao_ativado.html), acesso em 11/06/2013

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. Química Nova, v. 31, n.5, p. 1048-1052, 2008

CHEREMISINOFF, P. N., ELLERBUSCH, F., Carbon Adsorption handbook. Ann Arbor Science Publishers, EUA, 1978

COUTINHO, A. R., ROMBALDO, C. F. S., MÉNDEZ, M.O.A., Preparação e caracterização de carvões ativados produzidos a partir de borracha de pneu. VI COBEQ, 2005

CYMERYS, M.; FERNANDES, N. M. P.; RIGAMONTE-AZEVEDO, O. C. Buriti – Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica, p. 187 – 194

ECOPLAN CONSULTORIA – Carvão ativado: Passado e Perspectivas, 2009

EMBRAPA, Agroindústria de Alimentos, disponível em:

<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>, acesso em 01/06/2013

<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Morango/MorangoSemiHidroponico/substratos.htm>, acesso em 01/06/2013

<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pessegueiro/CultivadoPessegueiro/cap16.htm>, acesso em 05/06/2013

<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2011/setembro/5a-semana/lei-do-bambu-vai-potencializar-pesquisas-com-a-planta/>, acesso em 05/06/2013

<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Cafe/CafeOrganico2ed/poscolheita.htm>, acesso em 08 /06/2013

ESALQ – Universidade de São Paulo, disponível em <http://www5.usp.br/10361/esalq-estuda-utilizacao-de-bambu-como-materia-prima-estrutural/>, acesso em 08/06/2013

FARAH, A.; DELIZA, R.; ALVES, P. L. S.; RIBEIRO, E. N.; SILVA, A. L. S. Efeito do PVA na preferência da bebida de café. Sistema brasileiro de informação do café, 2005.

FARIA, O. L. V. Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada sequencial (rbs) associada à precipitação química. Pelotas 2006. Tese de Doutorado.

FERREIRA FILHO, S. S.; MARCHETTO, M. Otimização multi-objetivo de estações de tratamento de águas de abastecimento: remoção de turbidez, carbono orgânico total gosto e odor. V.11 - Nº 1, p. 7-15 - jan/mar 2006

GALLÃO, M. I.; DAMASCENO, L. F.; BRITO, E. S. Avaliação química e estrutural da semente de moringa. Revista Ciência Amazônica, v. 37, n.1, p. 106-109, 2006

GAO, P.; LIU, Z-h.; XUE, G.; HAN, B.; ZHOU, M-h. Preparation and characterization of activated carbon produced from Rice straw by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> activation. *Bioresource Technology* 102 p. 3645-3648, 2011

GIA – Global Industry Analysts (2011): Activated Carbon: a global strategic business report, disponível em:

[http://www.prweb.com/releases/activated\\_carbon/water\\_treatment/prweb8286149.htm](http://www.prweb.com/releases/activated_carbon/water_treatment/prweb8286149.htm), acesso em 07/07/2013

HAMMED, B. H.; AHMAD, A. A. Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater. *Journal of Hazard Material* 173, p. 487-493, 2010

LAGARINHOS, C. A. F., TENÓRIO, J. A. S. Tecnologias Utilizadas para a Reutilização, Reciclagem e Valorização Energética de Pneus no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, nº 2, p. 106-118, 2008

LILLO-RÓDENAS, M.A., CAZORLA-AMORO, D. LINARES-SOLANO, A, Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon* 43 p 1758–1767, 2005

LUA, A. C.; GUO, J. Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. *Carbon* 38 p. 1985–1993, 2000

LIU, Q-S.; ZHENG, T.; LI, N.; WANG, P.; ABULIKEMU, G. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied surface science* 256, p. 3309-3315, 2010

MAPA, Ministério da Agricultura e Pecuária (2013). Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas>, acesso em 08/06/2013

MENEZES, J. B., OLIVEIRA, R. D. R. Intoxicações endógenas em clínica médica. *Medicina Ribeirão Preto (Simpósio de Urgências e Emergências Dermatológicas e Toxicológicas)* v. 36: p. 472-479, abr-dez, 2003

MIERZWA, J. C., SILVA, M. C. C., RODRIGUES, L. D. B., HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. *Eng. Sanit. Ambiental* vol, 13, n1 p. 78-87, 2008

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42: p 83 - 94, 2004

MUI, E. L. K.; DANNY, C. K.; McKAY, G. Production of active carbon from waste tyres – a review. *Carbon* 42, p. 2789-2805, 2004

MUNDO EDUCAÇÃO, disponível em

<http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/filtracao-por-carvao-ativado.htm>,  
acesso em 20/06/2013

NOGUEIRA, M. W.. O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da Moringa oleifera, como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água. Ouro Preto, 2010. Tese de Mestrado

OLIVEIRA, M. P. Obtenção, caracterização e aplicações de carvão ativado a partir de caroços de pêssego. Pelotas, 2008. Tese de Doutorado

PALÁCIO DO PLANALTO (2013), disponível em:

[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/ato2011-2014/2011/lei/112484.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2011-2014/2011/lei/112484.htm), acesso em 08/06/2013)

PATENTES ON LINE, disponível em: [www.patentesonline.com.br](http://www.patentesonline.com.br), acesso em 20/07/2013

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de  $\text{FeCl}_3$  como agente ativante. Química Nova, v. 31, n.6, p 1296-1300, 2008.

POLLARD, S. T. J.; THOMPSON, F. E.; McCONNACHIE, G. L. Microporus carbon from Moringa Oleifera husks for water purification in less developed countries. *Wat. Res.* V. 29, No. 1, pp. 337-347, 1995

PINTO, M. V. S; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (III). *Acta Amazônica* v. 42, n.4, p.541-548, 2012

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. Química Nova, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

RECICLANIP, disponível em <http://www.reciclanip.com.br/v3/>, acesso em 20/07/2013

RESENDE, M. S. R. Produção e caracterização de carvão ativado obtido a partir da borracha de pneu e avaliação da eficiência de remoção de saxitoxinas. Ouro Preto, 2011. Dissertação de mestrado

RESEARCH IN CHINA: China Activated Carbon Industry - Report, 2011-2012

REVISTA MEIO FILTRANTE, disponível em:

[http://www.meiofiltrante.com.br/materias\\_ver.asp?action=detalhe&id=502&revisita=n39](http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?action=detalhe&id=502&revisita=n39), acesso em 08/07/2013

ROCHA, W. D.; LUZ, J. A. M.; LENA, J. C.; BRUÑA-ROMERO, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz da macadâmia e de sementes de goiaba. Minas, Ouro Preto, 59(4): p. 409-414, out. dez, 2006

SANTOS, D. G. Legislação para reuso, situação atual e perspectivas. Oficina de trabalho de reuso de água não potável, São Paulo, 2005

SYCH, N.V., TROFYMENKO, S.I. PODDUBNAYA, O.I. TSYBA, M.M. SAPSAY, V.I. KLYMCHUK, D.O. PUZIY, A.M.. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. Applied Surface Science 261 p. 75– 82, 2012

SCHETTINO JR., M. A. Ativação química do carvão ativado de casca de arroz utilizando NaOH. Vitória, 2004. Dissertação de mestrado.

SCHETTINO JR., M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir de casca de arroz. Química Nova, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007

STOQUART, C., SERVAISB, P., BARBEAUA, B., Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review Journal of Membrane Science 411– 412 p. 1– 12, 2012

VALENCIA, C. A. V., Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. PUC – Rio, 2007. Dissertação de mestrado

VIANA-VERONESI, M.; GIANI, A.; MELO, C. S.; GOMES, L. L.; LIBÂNIO, M. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. Eng Sanit Ambient , v.14 n.2, p. 193-204 abr/jun 2009

WARHURST, A. M.; POLLARD, S. J. T.; McCONNACHIE, G. L. Characterization and applications of activated carbon produced from *moringa oleifera* seed husks by single step steam pyrolysis. Wat. Res. V. 31, No. 4, p. 759-766, 1997

WENLI, T., YIQIANG, W. Industrialized strategy on bamboo resources in tropical/subtropical mountainous área of China. Changsha, 2009

YIA, C. Y., ARAUA, M. K., DAUD, W.M.A.W., Review of modification of activated carbon for enhancing contaminat uptakes from aqueous solutions. Separation and Purification Technology 52 p. 403-425, 2007