

ESPONJAS NANOESTRUTURADAS DE CARBONO DERIVADAS DE CELULOSE EMPREGADAS COMO ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS

Beatris L. Mello[1]; Pascal S. Thue[2]; Larissa L. Fernandes[1]; Maria E. C. Bizarro[1]; Nathan Hickel[1]; Éder C. Lima[1].

[1] *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*
[2] *Universidade Federal de Pelotas*
beatris.mello@ufrgs.br

Palavras-Chave: Nanoesponja de carbono, adsorção, tratamento de efluentes.

Introdução

A contaminação dos recursos hídricos por compostos orgânicos pode ser considerada um desafio ambiental, representando sérias ameaças à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos. Os micropoluentes orgânicos (MOPs), incluindo corantes (DUTTA *et al.*, 2024) e contaminantes emergentes (como fármacos, hormônios e pesticidas) (KHAN *et al.*, 2022), acabam não sendo removidos de maneira eficiente pelos métodos convencionais de tratamento de águas residuárias, resultando em sua acumulação no ambiente (SOPHIA; LIMA, 2018). As principais preocupações ambientais relacionadas aos MOPs se encontram fundamentadas na sua natureza persistente, bioacumulativa e tóxica (SOPHIA; LIMA, 2018; KHAN *et al.*, 2022).

Muitos micropoluentes orgânicos apresentam elevada resistência à degradação natural, contribuindo para sua persistência nos ecossistemas aquáticos (OGBEH *et al.*, 2025). Essa persistência, juntamente com sua capacidade de bioacumulação nos organismos aquáticos, representa riscos significativos ao meio ambiente e à saúde humana (LI *et al.*, 2024). A exposição à água ou a alimentos contaminados pode provocar efeitos adversos à saúde, incluindo desregulação endócrina, carcinogenicidade e aumento da resistência a antibióticos. Como resultado, a presença desses contaminantes nos recursos hídricos compromete os esforços para alcançar o sexto Objetivo de Desenvolvimento Sustentável, estabelecido pelas Nações Unidas, correspondente a Água Potável e Saneamento (UNITED NATIONS, 2026).

As estações de tratamento de água não costumam ser otimizadas para a remoção eficiente de micropoluentes orgânicos. Como consequência, muitos micropoluentes conseguem atravessar os sistemas de tratamento, sendo posteriormente liberados para águas superficiais e subterrâneas (DUTTA *et al.*, 2024; KHAN *et al.*, 2022; SOPHIA; LIMA, 2018). As técnicas convencionais costumam apresentar dificuldades para alcançar a remoção completa dos MOPs até concentrações consideradas seguras, considerando que a estabilidade química característica desses poluentes dificulta sua eliminação das águas residuárias

(OGBEH *et al.*, 2025). Entre os diferentes métodos estudados para a remoção de micropoluentes orgânicos, a adsorção destaca-se como uma técnica promissora por causa da sua facilidade de operação, baixo custo e elevada eficiência de remoção, mesmo em baixas concentrações de MOPs. Além disso, a possibilidade de regeneração e reutilização dos adsorventes melhora tanto a viabilidade econômica quanto a sustentabilidade do processo (LEÃO; BORDIN; MATOS, 2023).

A eficiência de qualquer processo de adsorção depende das propriedades físico-químicas do adsorvente, especialmente de sua área superficial específica, volume de poros, distribuição do tamanho dos poros e química superficial, incluindo grupos funcionais e carga superficial (LIMA *et al.*, 2024). Essa relação entre as propriedades do material e a eficiência de adsorção impulsiona pesquisas para a síntese de materiais avançados com características ajustáveis e projetadas para a remoção seletiva de poluentes (LIU *et al.*, 2024a).

Nesse contexto, a biomassa, que inclui materiais lignocelulósicos, como madeira e resíduos agrícolas, além de celulose pura, constitui uma fonte abundante, de baixo custo e renovável para a produção de adsorventes carbonáceos avançados (YOUSEFI *et al.*, 2018; HOANG; LIU; LE, 2024; LIU *et al.*, 2024a). Além de ser renovável, a conversão da celulose em esponjas de carbono também está alinhada aos princípios da economia circular, na qual subprodutos agrícolas e resíduos industriais de baixo valor são transformados em materiais de alto desempenho para serem empregados na remediação ambiental.

As esponjas de carbono são materiais avançados à base de carbono que apresentam uma estrutura altamente porosa, contribuindo significativamente tanto para a sua área superficial específica como para a capacidade de adsorção de micropoluentes orgânicos. Além disso, a flexibilidade do processo de pirólise permite ajustar as propriedades dessas esponjas, tornando-as altamente adequadas para aplicações específicas de remediação ambiental. Seus mecanismos primários de adsorção, como o preenchimento dos poros, compreendem a incorporação das moléculas do adsorvato nos poros ou cavidades da esponja (KUMAR; KUMAR; GARG, 2025).

A inovação deste trabalho pode ser fundamentada na síntese de esponja nanoestruturada de carbono, obtida através de um método de pirólise e ativação em duas etapas. Este processo possibilitou a obtenção de um material com área superficial específica superior a 3000 $m^2.g^{-1}$ e permitiu ajustar precisamente a arquitetura dos poros, desde uma estrutura predominantemente microporosa até um sistema hierárquico de microporos e mesoporos. A celulose microcristalina foi selecionada intencionalmente como precursor por constituir um sistema-modelo bem definido. Essa escolha permitiu investigar, de maneira teórica e reprodutível, como a ativação com KOH influencia a estrutura carbonácea derivada da celulose.

Material e Métodos

A síntese das esponjas de carbono começou com a pirólise da celulose microcristalina a 500 °C sob atmosfera de gás nitrogênio, durante uma hora, com o objetivo de aumentar o teor de carbono, produzindo o material MC-C. Em seguida, o MC-C foi ativado com diferentes proporções de KOH, variando de MC-C:KOH = 1:1 a 1:4 (m/m), submetido à pirólise a 800 °C e depois realizada a lixiviação com HCl 0,1 mol.L^{-1} sob refluxo durante uma hora. Posteriormente, os materiais obtidos foram enxaguados com água deionizada através de filtração a vácuo até que o pH das águas de lavagem se mantivesse na neutralidade (valor de pH próximo a 7) (SEVERO *et al.*, 2024). Por fim, os materiais foram secos a 100 °C durante 24 horas. As esponjas nanoestruturadas de carbono obtidas foram denominados como CS1, CS2, CS3 e CS4, correspondentes às razões MC-C:KOH de 1, 2, 3 e 4 (m/m), respectivamente.

As esponjas nanoestruturadas de carbono foram caracterizadas por adsorção/dessorção de nitrogênio, método BET para determinar a área superficial específica, volume dos poros pelo método BJH, distribuição do tamanho dos poros pelo método de Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), DRX, Raman, TEM, FTIR, TGA/DTG, pHpzc e hidrofobicidade, sendo posteriormente avaliados quanto à capacidade de remoção de micropoluentes orgânicos.

Para avaliar o desempenho das esponjas nanoestruturadas de carbono, foram realizados experimentos de adsorção utilizando três classes de poluentes orgânicos: fármacos, fenóis e corantes. Os fármacos empregados foram amoxicilina, cafeína, diclofenaco sódico, tetraciclina, ciprofloxacina e metformina. Os fenóis foram 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2-aminofenol, 4-bromofenol, fenol e hidroquinona. Por sua vez, os corantes compreenderam os compostos aniônicos Direct Red 80, Reactive Green 19 e Reactive Yellow 2; e catiônicos Basic Violet 3, Basic Blue 9 e Basic Green 1.

Os valores de pH das soluções dos adsorvatos selecionados para este trabalho foram baseados em estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa. As soluções dos corantes foram preparadas em pH 2 para os corantes aniônicos e pH 9 para os corantes catiônicos (THUE *et al.*, 2018). Os fármacos foram estudados em pH entre 4 e 8, enquanto os fenóis foram estudados em pH 7 (THUE *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2024).

Foram adicionados 30 mg de cada adsorvente a 20 mL de solução do respectivo poluente, com concentração de 300 mg.L^{-1}. As suspensões foram submetidas à agitação durante 24 horas, a 25 °C e 150 rpm, utilizando um agitador Oxy 350. Após o período de adsorção, a mistura foi centrifugada a 5000 rpm durante 5 minutos utilizando uma centrífuga Kasvi K14–5000M, para separar o adsorvente da solução. O contaminante remanescente foi determinado por espectroscopia UV–Vis, utilizando um equipamento T90 + PG Instruments,

no comprimento de onda de absorbância máxima de cada poluente, obtido por uma varredura espectral realizada na faixa de 190 a 800 nm.

Resultados e Discussão

A área superficial específica e o volume de poros aumentaram conforme a quantidade de KOH aumentou de 1 para 4, atingindo 3007 $m^2.g^{-1}$ a esponja de carbono CS4. Em comparação com nanoplaquetas comerciais de grafeno (CAS 7782–42–5), com área de 500 $m^2.g^{-1}$, o material CS4 apresenta um valor mais de seis vezes superior. Isso indica que a abordagem de síntese empregada permite produzir um material aprimorado, com uma área superficial muito maior.

O método t-plot foi empregado para avaliar tanto a área superficial dos microporos quanto a área superficial externa, a fim de determinar a área superficial total. As amostras de esponjas de carbono apresentaram as seguintes proporções:

(a) CS1: 92,46% de área de microporos e 7,54% de superfície externa;

(b) CS2: 92,83% de microporos e 7,17% de superfície externa;

(c) CS3: 89,20% de microporos e 10,80% de superfície externa;

(d) CS4: 59,77% de área de microporos e 40,23% de superfície externa.

Esses resultados sugerem que o aumento da quantidade de KOH durante a síntese aumenta a área superficial total da esponja de carbono, principalmente pelo aumento da superfície externa e pela diminuição da contribuição dos microporos para a área superficial total. Esse aumento significativo da área superficial corrobora com a literatura sobre o KOH ser um agente de ativação química eficaz para substratos carbonáceos (NANDI *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2024b). Os resultados obtidos corroboram que a esponja de carbono CS1 é predominantemente microporosa, favorecendo a adsorção de moléculas pequenas, enquanto o material CS4 apresenta uma estrutura hierárquica micro–mesoporosa, permitindo superar as limitações de exclusão por tamanho para adsorção de moléculas volumosas.

O processo de ativação com KOH pode ser caracterizado por interações químicas complexas com o carbono sob condições termodinâmicas elevadas, resultando na corrosão da matriz carbonácea e no subsequente desenvolvimento de uma arquitetura altamente porosa. A literatura sustenta a possibilidade de produzir materiais de carbono nanoporosos com área superficial superior a 3000 $m^2.g^{-1}$ através da ativação com KOH. Seguem abaixo as reações químicas que ocorrem durante a ativação das esponjas de carbono (NANDI *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2024b).

(a) Temperatura entre 400 e 600 °C.

$$6KOH + 2C \rightarrow 2K + 3H_2(g) + K_2CO_3 \quad (1)$$
$$2KOH + CO_2(g) \rightarrow K_2CO_3 + H_2O(g) \quad (2)$$
$$2KOH + C \rightarrow 2K + CO_2(g) + H_2(g) \quad (3)$$

(b) Temperatura superior a 700 °C.

$$K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2(g) \quad (4)$$
$$CO_2(g) + C \rightarrow 2CO(g) \quad (5)$$
$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO(g) \quad (6)$$
$$K_2CO_3 + C \rightarrow K_2O + 2CO(g) \quad (7)$$
$$K_2O + H_2(g) \rightarrow H_2O(g) + 2K \quad (8)$$

O processo de ativação envolve gases como CO_2, CO, H_2O e H_2, que contribuem para a formação de poros na matriz carbonácea. A utilização de uma maior razão entre carbono e KOH resulta em uma maior quantidade e maior tamanho de poros na esponja de carbono. O potássio metálico formado pode intercalar-se entre as camadas de carbono, levando à expansão e à desordem estrutural. A lavagem remove os compostos de potássio, resultando em uma rede porosa. Esse processo efetivamente corrói a matriz carbonácea, aumentando sua área superficial e porosidade (NANDI *et al.*, 2023).

A Figura 1 apresenta os espectros de Infravermelho (FTIR, em inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) das esponjas nanoestruturadas de carbono CS1-CS4. A partir da análise dos espectros de FTIR, pode-se destacar que conforme aumenta a concentração do agente ativante KOH de CS1 para CS4, ocorre uma diminuição das bandas associadas a heteroátomos, como as regiões de O–H (~3440 cm^{-1}), C–H alifático (~2925 cm^{-1}) e C–O (~1300–1000 cm^{-1}). Isso demonstra que a ativação com KOH em alta temperatura promove a desoxigenação e desidrogenação do material, removendo grupos funcionais residuais e produzindo uma superfície de carbono mais pura, menos polar e mais hidrofóbica.

As diferenças nos espectros dos materiais CS3 e CS4 são menores, indicando um efeito não linear no qual, acima de aproximadamente uma razão 1:3, o KOH adicional passa de uma função de modificação química para uma função de reestruturação física, como o alargamento ou colapso dos poros. A evolução das regiões aromáticas e o estiramento C=C (~1630 cm^{-1}) evidenciam a transformação do esqueleto da esponja de carbono. O aumento das razões de KOH transforma a banda próxima de 1630 cm^{-1} de uma combinação C=O/C=C para um sinal predominantemente C=C, indicando desoxigenação e crescente predominância do carbono aromático.

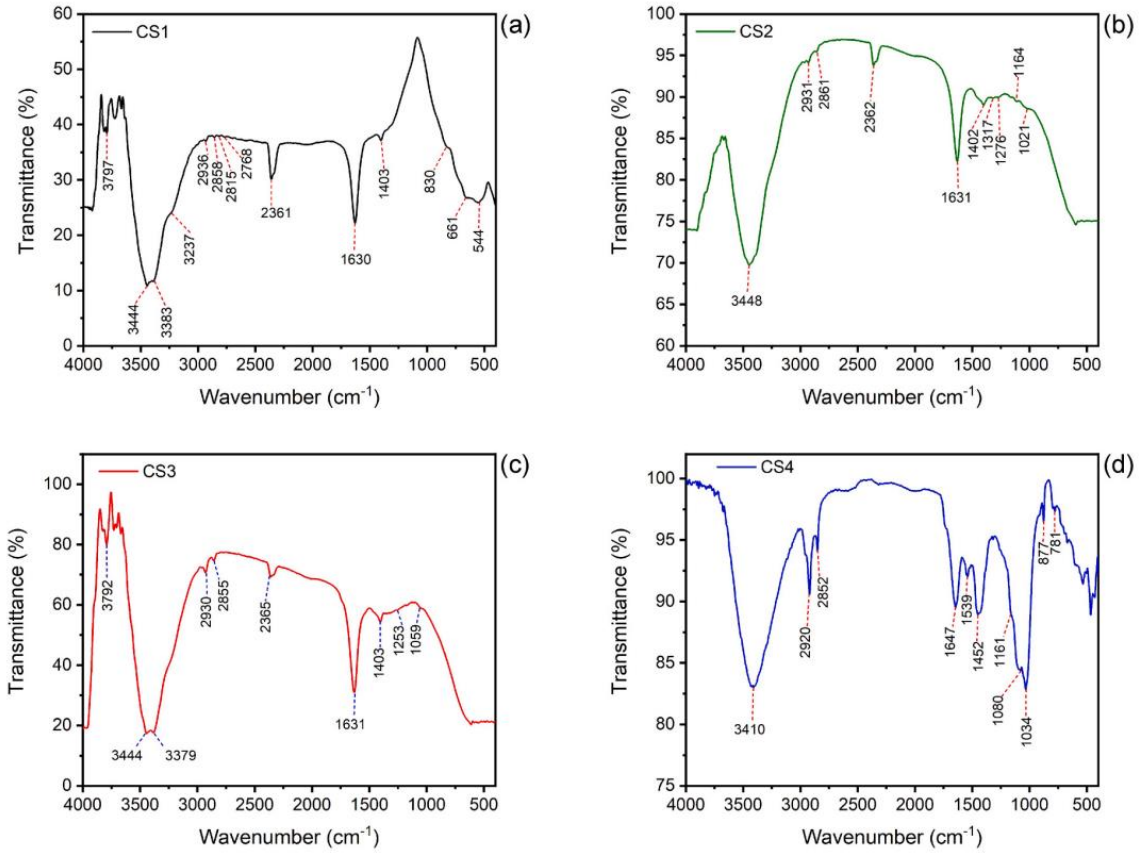


Figura 1 – Espectros de FTIR para as esponjas de carbono (a) CS1; (b) CS2; (c) CS3; e (d) CS4.

Por sua vez, sobre os resultados obtidos nos testes de adsorção, realizados a partir de uma ampla faixa de tamanhos moleculares de micropoluentes, desde pequenos fenóis até moléculas grandes de corantes, pode-se destacar a importância do tamanho molecular do adsorvato para a adsorção dentro da estrutura porosa das esponjas de carbono. Moléculas pequenas, como os fenóis, acessam facilmente os microporos de todas as esponjas de carbono analisadas, resultando em elevada adsorção, inclusive para o material CS1. Na Tabela 1 podem ser encontrados os resultados obtidos nos testes de adsorção realizados.

Tabela 1 – Capacidade de sorção para a remoção de micropoluentes orgânicos.

	Capacidade de Sorção (em mg.g^{-1})				
Fármacos					
	CS1	**CS2**	**CS3**	**CS4**	**pH inicial**
Amoxicilina	28,477	117,95	194,24	197,56	4
Cafeína	141,74	200,89	201,02	201,02	4
Diclofenaco	24,748	126,05	196,46	207,60	8
Tetraciclina	5,0180	14,777	155,47	197,27	7
Ciprofloxacina	28,975	103,84	201,21	202,93	7
Metformina	30,877	45,113	47,261	53,144	7
Fenóis					
	CS1	**CS2**	**CS3**	**CS4**	**pH inicial**

2-nitrofenol	196,93	199,51	199,01	202,11	7
4-nitrofenol	197,32	197,34	200,57	202,69	7
2-aminofenol	180,28	197,88	196,23	198,11	7
4-bromofenol	198,38	195,10	199,47	200,90	7
Fenol	171,61	186,34	186,74	190,04	7
Hidroquinona	191,75	194,20	190,97	195,99	7
Corantes					
	CS1	**CS2**	**CS3**	**CS4**	**pH inicial**
Direct Red 80	0,85413	1,3258	2,5263	60,649	2
Reactive Green 19	2,1452	4,2459	5,2366	46,796	2
Reactive Yellow 2	58,267	57,580	63,434	193,85	2
Basic Violet 3	7,3996	7,2815	15,320	192,71	9
Basic Blue 9	150,71	201,99	202,00	202,91	9
Basic Green 1	35,131	88,918	198,60	200,95	9

Fonte: dados experimentais obtidos pelos autores (2025).

Os fármacos de tamanho intermediário conseguem percorrer microporos menores, mas se beneficiam de microporos maiores e de pequenos mesoporos. Em contraste, moléculas grandes de corantes, com dimensões próximas de 2 nm (20 Å), enfrentam impedimento estérico nos materiais CS1–CS3, predominantemente microporosos, sendo melhor adsorvidas pelo material CS4, que apresenta mesoporosidade mais desenvolvida.

Os resultados obtidos evidenciam a necessidade de compatibilizar o tamanho do adsorvato com a distribuição de tamanho dos poros do adsorvente. A adsorção diferencial mostra que micropoluentes menores, como os fenóis, são menos afetados pela maior porosidade da esponja de carbono CS4, apresentando elevada adsorção mesmo no material CS1. Para essas moléculas, a área superficial compreende o principal fator limitante, e não a acessibilidade aos poros. Em contraste, micropoluentes maiores, como os corantes, dependem fortemente da estrutura porosa do adsorvente, sendo observada adsorção significativa principalmente no material CS4. Como resultado, pode-se afirmar que a acessibilidade dos poros e o volume total de poros são fundamentais para a remoção de moléculas maiores.

Conclusões

Este estudo consegue demonstrar com sucesso a conversão de celulose microcristalina em esponjas nanoestruturadas de carbono de alto desempenho para a remoção de micropoluentes orgânicos de soluções aquosas por adsorção. Ao variar sistematicamente a razão do ativante químico, foi possível estabelecer uma correlação entre as condições de síntese, a arquitetura dos poros e o desempenho de adsorção. Em uma proporção menor de KOH (1:1), o processo gerou um material microporoso (CS1) com área superficial de 876 $m^2.g^{-1}$. O aumento da proporção do agente ativador para 1:4 induziu uma transição para um estado hiperativado (esponja CS4), caracterizado por uma área superficial elevada de 3007 $m^2.g^{-1}$ e uma rede de poros hierárquica com volume significativo de mesoporos.

Os resultados demonstram que a ativação química da celulose com KOH constitui uma alternativa eficiente para projetar a porosidade de esponjas de carbono, permitindo transitar de estruturas predominantemente microporosas para uma arquitetura hierárquica micro–mesoporosa. Mais do que a elevada área superficial, os resultados evidenciam que não existe uma arquitetura porosa ideal: microporos favorecem a retenção de moléculas menores, enquanto mesoporos diminuem o impedimento estérico provocado por poluentes maiores. Como consequência, a relação entre tamanho molecular, distribuição de poros e interações superficiais pode ser considerada como o principal fator para a compreensão e otimização do desempenho adsorptivo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPERGS e ao Instituto de Química e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

Referências

DUTTA, S.; ADHIKARY, S.; BHATTACHARYA, S.; ROY, D.; CHATTERJEE, S.; CHAKRABORTY, A.; BANERJEE, D.; GANGULY, A.; NANDA, S.; RAJAK, P. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. **Journal of Environmental Management**, 353, 120103, 2024.

HOANG, T. D.; LIU, Y.; LE, M. T. Synthesis and Characterization of Biochars and Activated Carbons Derived from Various Biomasses. **Sustainability**, 16, 5495, 2024.

KHAN, S.; NAUSHAD, M.; GOVARTHANAN, M.; IQBAL, J.; ALFADUL, S. M. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. **Environmental Research**, 207, 112609, 2022.

KUMAR, N.; KUMAR, V.; GARG, V. K. Tailored synthesis of banana stem-derived activated carbon sponge for the efficient adsorption of industrial dye. **Next Materials**, 8, 100640, 2025.

LEÃO, M. B.; BORDIN, J. R.; MATOS, C. F. de. Specific Surface Area Versus Adsorptive Capacity: An Application View of 3D Graphene-Based Materials for the Removal of Emerging Water Pollutants. **Water, Air, & Soil Pollution**, 234, 136, 2023.

LI, G.; DU, R.; CAO, Z.; LI, C.; XUE, J.; MA, X.; WANG, S. Research Progress in Graphene-Based Adsorbents for Wastewater Treatment: Preparation, Adsorption Properties and Mechanisms for Inorganic and Organic Pollutants. **Journal of Carbon Research**, 10, 78, 2024.

LIMA, E. C.; PONCE-VARGAS, M.; NAUSHAD, M.; THUE, P. S.; DOS REIS, G. S.; MELLO, B. L.; RABIEE, N.; ABATAL, M.; SELIEM, M. K.; BADAWI, M. Removal of methylparaben from aqueous effluents using biobased carbon material. Experimental and DFT calculations. **Journal of Molecular Liquids**, 397, 124194, 2024.

LIU, Z.; GAO, B.; HAN, H.; LI, Y.; FU, H.; WEI, D. A green cross-linking method for the preparation of renewable three-dimensional graphene sponges for efficient adsorption of Congo red dye. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 66, 84-93, 2024a.



LIU, P.; SUN, S.; HUANG, S.; WU, Y.; LI, X.; WEI, X.; WU, S. KOH Activation Mechanism in the Preparation of Brewer's Spent Grain-Based Activated Carbons. **Catalysts**, 14, 814, 2024b.

NANDI, R.; JHA, M. K.; GUCHHAIT, S. K.; SUTRADHAR, D.; YADAV, S. Impact of KOH Activation on Rice Husk Derived Porous Activated Carbon for Carbon Capture at Flue Gas alike Temperatures with High CO_2/N_2 Selectivity. **ACS Omega**, 8(5), 4802-4812, 2023.

OGBEH, G. O.; OGUNLELA, A. O.; AKINBILE, C. O.; IWAR, R. T. Adsorption of organic micropollutants in water: A review of advances in modelling, mechanisms, adsorbents, and their characteristics. **Environmental Engineering Research**, 30(2), 230733, 2025.

SEVERO, L. S.; THUE, P. S.; LIMA, D. R.; DIDÓ, C. A.; VASCONCELLOS, M. A. Z.; ARMAS, L. E. G.; LIMA, E. C.; BENVENUTTI, E. V.; DE MENEZES, E. W. 3D graphene sponge biomass-derived with high surface area applied as adsorbent for nitrophenols. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11, 109924, 2023.

SOPHIA, C. A.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 150, 1-17, 2018.

THUE, P. S.; SOPHIA, A. C.; LIMA, E. C.; WAMBA, A. G. N.; DE ALENCAR, W. S.; DOS REIS, G. S.; RODEMBUSCH, F. S.; DIAS, S. L. P. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, 171, 30-44, 2018.

UNITED NATIONS. **The 17 Goals**. Sustainable Development, 2026. Disponível em: https://sdgs.un.org/goals. Acesso em: 07.set.2026.

YOUSEFI, N.; WONG, K. K. W.; HOSSEINIDOUST, Z.; SORENSEN, H. O.; BRUNS, S.; ZHENG, Y.; TUFENKJI, N. Hierarchically porous, ultra-strong reduced graphene oxide-cellulose nanocrystal sponges for exceptional adsorption of water contaminants. **Nanoscale**, 10, 7171-7184, 2018.