



PROCESSO INOVADOR APLICADO A PRODUÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS COM FONTE ALTERNATIVA DE CO₂

Maria E. A. Barboza¹; Vitória F. O. Alvarenga¹ João A. T. Barboza¹; João G. A. Resende¹; Fabiano Magalhães¹

¹Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Instituto de Ciências Naturais, Lavras, Minas Gerais, Brasil, 37200-900

mariaelisaavila9@gmail.com

Palavras-Chave: Resíduos agroindustriais; Adsorção; Contaminação ambiental.

Introdução

A cal constitui um insumo mineral de elevada relevância histórica, tecnológica e industrial, sendo amplamente empregada em diferentes setores produtivos ao longo dos séculos (Carran et al., 2012). Atualmente, sua aplicação permanece consolidada em áreas como siderurgia, construção civil, tratamento de água, papel e celulose e correção de solos, refletindo a elevada demanda associada à sua produção em escala global (Jarnerud; Karasev; Jönsson, 2021; Nadir et al., 2022). No Brasil, a cadeia produtiva da cal apresenta significativa importância econômica, sustentada pela ampla disponibilidade de matérias-primas minerais e pela diversidade de segmentos consumidores (Carpio et al., 2013; Machado, 1998).

Apesar de sua relevância industrial, o processo de obtenção da cal demanda etapas térmicas conduzidas em altas temperaturas, implicando elevado consumo energético e expressiva emissão de dióxido de carbono (CO₂) (Greco-Coppi et al., 2023; Simoni et al., 2022). Em razão disso, a busca por estratégias voltadas ao aproveitamento desse gás tem se tornado cada vez mais necessária, especialmente diante das discussões relacionadas à mitigação de impactos ambientais e à redução das emissões associadas aos processos industriais (Baral; Galvez-Martos; Hanein, 2025; Bing et al., 2023).

Nesse contexto, a utilização de CO₂ como agente ativante na produção de carvões ativados representa uma alternativa promissora, particularmente quando integrada ao aproveitamento de resíduos lignocelulósicos (Lindenmayer et al., 2020; Nitayaphat; Jintakosol, 2015; Tan et al., 2017). Entre as biomassas disponíveis no cenário brasileiro, o bagaço de cana-de-açúcar destaca-se devido à sua elevada disponibilidade e ao potencial de valorização tecnológica, possibilitando sua conversão em materiais carbonáceos de interesse ambiental (Vidal, 2023).

Dessa forma, o presente trabalho propõe uma rota inovadora para produção de carvões ativados empregando uma fonte alternativa de CO₂ gerada e reaproveitada no próprio sistema reacional, operando em ciclo fechado. A estratégia desenvolvida visa integrar o aproveitamento de resíduos agroindustriais e de correntes gasosas a um processo de obtenção de materiais adsorventes com potencial aplicação no tratamento de efluentes, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e alinhadas aos princípios da economia circular.

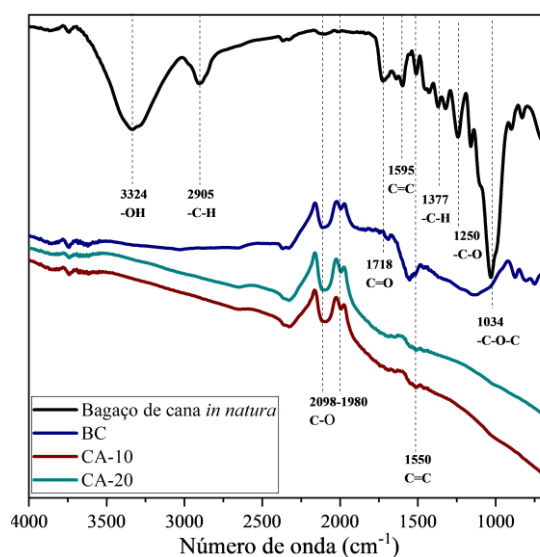
Material e Métodos

Para a ativação do biocarvão, foi empregado um sistema semi fechado composto por dois fornos interligados sob atmosfera de N_2 . O material carbonáceo foi aquecido até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto, em um segundo forno, 10 ou 20g de um reagente gerador de CO_2 foi submetido a aquecimento controlado até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. O CO_2 liberado foi direcionado ao leito contendo o biocarvão, promovendo a ativação por reação gás-sólido e gerando os materiais CA-10 e CA-20. Os grupos funcionais superficiais dos carvões ativados foram avaliados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), na faixa de $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pelo método do ΔpH , utilizando solução de NaCl $0,100\text{ mol L}^{-1}$ com pH inicial ajustado entre 2,0 e 12,0, seguido de agitação por 24 h e medição do pH final. Nos ensaios adsorptivos, o efeito da força iônica foi avaliado utilizando soluções de NaCl, $CaCl_2$ e Na_2SO_4 na concentração de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ como meio reacional para soluções de azul de metileno (AM). O efeito do pH foi investigado em soluções de AM (200 mg L^{-1}) com pH ajustado entre 2,0 e 12,0 utilizando NaOH e HCl. Ambos os ensaios foram conduzidos com 10,0 mg dos carvões ativados e 10,0 mL de solução, sob agitação por 24 h a $25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os estudos cinéticos de adsorção foram realizados em pH 6,0 utilizando 10,0 mg dos carvões ativados em contato com 10,0 mL de solução de AM (200 mg L^{-1}), sob agitação a $25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, com tempos de contato entre 15 e 1440 min. As isotermas de adsorção foram obtidas em pH 6,0 utilizando 10,0 mg dos carvões ativados e 10,0 mL de soluções de AM com concentrações iniciais entre 25 e 600 mg L^{-1} , sob agitação por 24 h a $25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao final de todos os ensaios adsorptivos, as amostras foram centrifugadas e os sobrenadantes analisados por espectrofotometria UV-Visível em 664 nm.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros de FTIR do bagaço de cana *in natura*, do biocarvão e dos materiais ativados com diferentes proporções de agente ativante (CA-10 e CA-20).

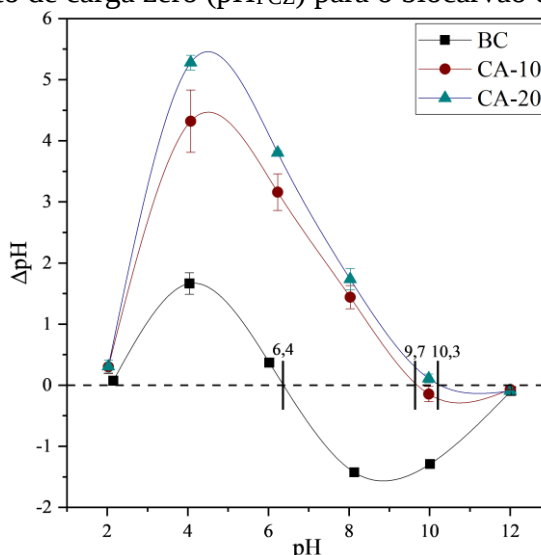
Figura 1 - Espectro de FTIR para o bagaço *in natura*, BC, CA-10 e CA-20.



Os espectros de FTIR evidenciaram diferenças significativas entre o bagaço *in natura*, o biocarvão e os carvões ativados. O bagaço apresentou bandas características de materiais lignocelulósicos em 3320 cm^{-1} (-O-H), 2905 cm^{-1} (-C-H alifático), 1715 cm^{-1} (-C=O), 1595 cm^{-1} (-C=C aromático), além das regiões entre $1377\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ (-C-H e -C-O) e 1034 cm^{-1} (C-O-C). Após a pirólise, o biocarvão apresentou redução na intensidade dessas bandas, especialmente em 3320 e 1718 cm^{-1} , indicando decomposição térmica e remoção parcial de grupos oxigenados. Nos carvões ativados, observou-se redução ainda mais pronunciada das bandas oxigenadas, estreitamento da região aromática entre $1595\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ e surgimento de bandas entre $2098\text{--}1980\text{ cm}^{-1}$, associadas ao rearranjo estrutural e maior aromatização da matriz durante a ativação com CO_2 .

A Figura 2 mostra a variação de ΔpH em função do pH inicial para os carvões estudados.

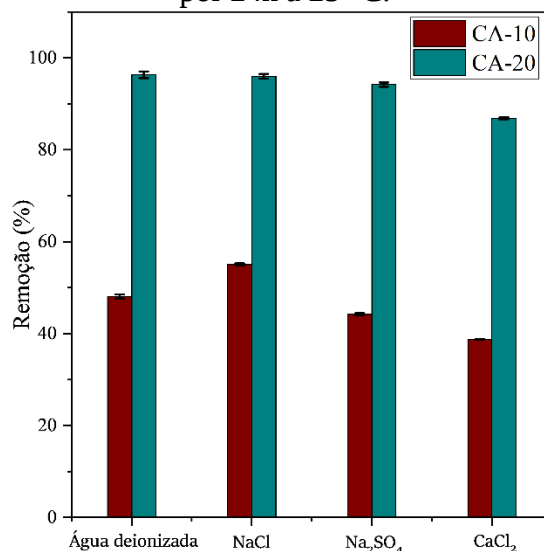
Figura 2 - pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o biocarvão e carvões ativados.



Os valores de pH_{PCZ} indicaram que o biocarvão apresentou caráter próximo à neutralidade (6,4), enquanto os carvões ativados exibiram superfícies mais básicas, com pH_{PCZ} de 10,3 para CA-10 e 9,7 para CA-20. Esse aumento da basicidade está associado à remoção de grupos oxigenados superficiais durante a ativação térmica, corroborando os resultados obtidos por FTIR. Além disso, a presença de estruturas aromáticas com elétrons π deslocalizados e possíveis resíduos minerais também pode contribuir para o aumento do pH_{PCZ} . A diferença observada entre CA-10 e CA-20 sugere que maiores quantidades de ativante favorecem a formação de defeitos estruturais e sítios superficiais mais reativos.

A influência da força iônica sobre o processo adsorptivo foi avaliada a fim de compreender como a presença de eletrólitos modifica as interações entre o azul de metileno e a superfície dos carvões ativados (Figura 3).

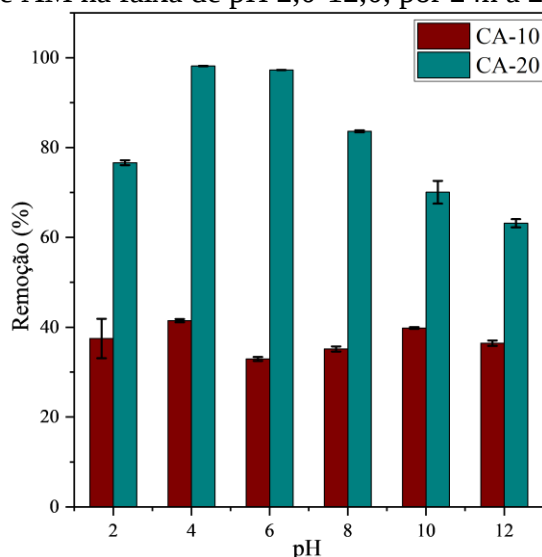
Figura 3 - Efeito da força iônica na adsorção utilizando $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, CaCl_2 e Na_2SO_4 com 1 g L^{-1} ($10 \text{ mg}/10 \text{ mL}$) de material e AM na concentração de 200 mg L^{-1} , pH = 5,8, por 24h a 25°C .



Os ensaios de força iônica demonstraram que o efeito dos eletrólitos depende do tipo de íon e do adsorvente utilizado. Na presença de NaCl, observou-se leve aumento da remoção de azul de metileno pelo CA-10 (48-55%), enquanto o CA-20 manteve elevada eficiência adsorptiva (96%), sugerindo que a compressão da dupla camada elétrica favoreceu a aproximação das moléculas do corante à superfície. Por outro lado, o uso de CaCl_2 promoveu redução significativa da adsorção, principalmente para o CA-10 (48-38,8%), devido à maior competição e neutralização de cargas promovidas pelos íons Ca^{2+} . Já o Na_2SO_4 apresentou pouca influência na remoção do corante, indicando predominância de mecanismos não eletrostáticos, como interações π - π e preenchimento de poros, especialmente para o CA-20.

O estudo do pH foi conduzido para esclarecer em como as alterações no estado de protonação do azul de metileno e na carga superficial dos carvões ativados controlam o mecanismo de adsorção (Figura 4).

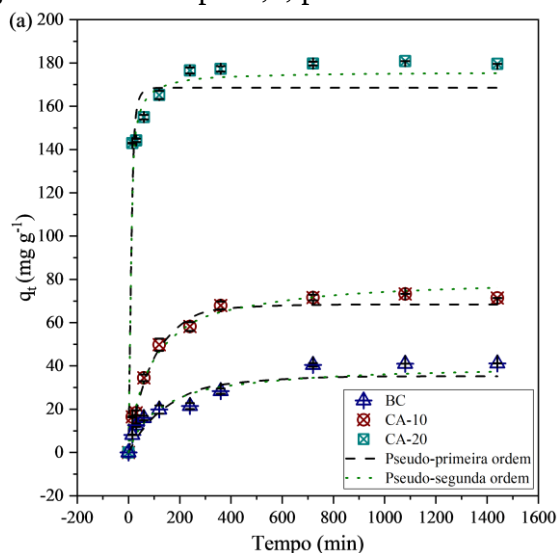
Figura 4 - Efeito do pH sobre a adsorção pelos carvões, utilizando 1 g L⁻¹ com 200 mg L⁻¹ de AM na faixa de pH 2,0-12,0, por 24h a 25 °C.



Os resultados demonstraram que o pH influencia diretamente a adsorção do azul de metileno pelos carvões ativados. O CA-10 apresentou menor variação da eficiência adsorptiva, com remoção de 41,5% em pH 4,0 e 36,4% em pH 12,0, enquanto o CA-20 exibiu maior desempenho, porém com redução mais acentuada da remoção, de 98,2% para 63,2% no mesmo intervalo de pH. Em meio fortemente ácido (pH 2,0), a elevada concentração de H⁺ favoreceu a protonação da superfície e a competição por sítios ativos, reduzindo a adsorção do corante catiônico. Entre pH 4,0 e 8,0, as remoções permaneceram elevadas mesmo em condições de superfície positivamente carregada (pH < pHP_{CZ}), indicando predominância de mecanismos não eletrostáticos. Em meio alcalino, a maior hidratação superficial e a presença de OH⁻ desfavoreceram a aproximação do corante e reduziram as interações adsorvente-adsorvato. Os resultados de FTIR e pHP_{CZ} sugerem que a adsorção ocorre majoritariamente por interações π - π associadas à elevada aromaticidade dos carvões ativados.

A cinética de adsorção foi empregada para elucidar o mecanismo de remoção do corante AM pelos carvões ativados, os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.

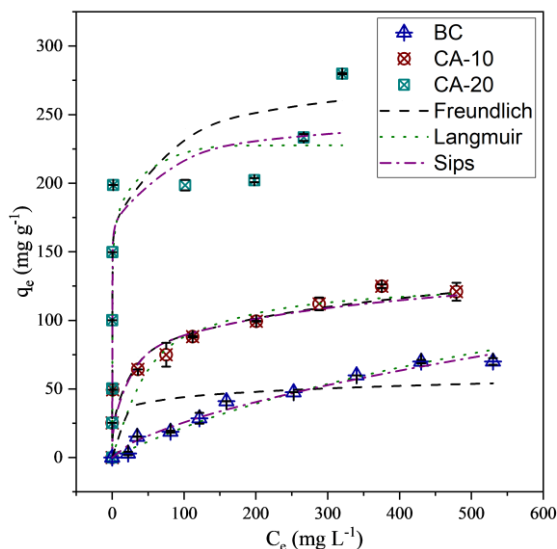
Figura 3.12 - Cinética de adsorção do biocarvão e carvões ativados, utilizando 1 g L⁻¹ com 200 mg L⁻¹ de AM em pH 6,0, por 15-1440 min a 25 °C.



Os estudos cinéticos demonstraram diferenças significativas entre os materiais avaliados. O BC apresentou menor capacidade adsorptiva e cinética mais lenta, atingindo equilíbrio em aproximadamente 720 min, com q_t máximo de 41,2 mg g⁻¹. Para o CA-10, o equilíbrio também foi alcançado em cerca de 720 min, porém com maior capacidade de adsorção (73,3 mg g⁻¹). Já o CA-20 apresentou desempenho superior, atingindo equilíbrio em aproximadamente 240 min e q_t máximo de 180,9 mg g⁻¹. O melhor ajuste ao modelo de pseudosegunda ordem sugere predominância de interações adsorvente-adsorvato mais intensas durante o processo de adsorção.

A Figura 6 são apresentadas as isotermas de adsorção de AM nos carvões CA-10 e CA-20.

Figura 6 - Isoterma de adsorção do biocarvão e carvões ativados, utilizando 1 g L⁻¹ com 25-600 mg L⁻¹ de AM em pH 6,0, por 24h a 25 °C.



De acordo com a classificação de Giles, os materiais BC e CA-10 apresentaram isotermas do tipo L, associadas à elevada afinidade inicial e tendência à formação de



monocamada, enquanto o CA-20 exibiu isoterma do tipo S, indicando aumento da adsorção à medida que ocorre a ocupação da superfície. Os valores experimentais de capacidade adsorptiva evidenciaram desempenho superior do CA-20 ($279,8 \text{ mg g}^{-1}$), seguido por CA-10 ($124,9 \text{ mg g}^{-1}$) e BC ($69,9 \text{ mg g}^{-1}$), refletindo o maior desenvolvimento estrutural e porosidade dos carvões ativados. O BC apresentou melhor ajuste ao modelo de Langmuir, sugerindo adsorção em sítios homogêneos e formação de monocamada. Já os carvões ativados apresentaram melhor ajuste ao modelo de Freundlich, indicando superfície heterogênea e adsorção em múltiplos sítios energéticos. Os elevados valores de n e K_F , principalmente para o CA-20, evidenciam maior afinidade e adsorção favorável do azul de metileno pelos materiais ativados.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade da produção de carvões ativados utilizando uma fonte alternativa de CO_2 gerada no próprio sistema reacional, evidenciando o potencial da estratégia proposta para integração entre aproveitamento de resíduos e valorização de correntes gasosas. A ativação promoveu alterações significativas na estrutura química superficial dos materiais, com redução de grupos oxigenados e aumento do caráter aromático e básico dos carvões ativados, corroborado pelos resultados de FTIR e pH_{PCZ} . Os ensaios adsorptivos mostraram que os carvões ativados apresentaram desempenho superior ao biocarvão não ativado na remoção de azul de metileno, com destaque para o CA-20, que exibiu maior capacidade adsorptiva, maior velocidade de adsorção e elevada eficiência mesmo em diferentes condições de força iônica e pH. Os resultados cinéticos indicaram melhor ajuste ao modelo de pseudossegunda ordem, enquanto os estudos de equilíbrio revelaram comportamento compatível com superfícies heterogêneas para os carvões ativados, conforme descrito pelo modelo de Freundlich. De modo geral, os resultados evidenciam que a ativação utilizando CO_2 permitiu obter materiais com propriedades favoráveis para aplicação em processos adsorptivos, indicando potencial para utilização no tratamento de efluentes e contribuindo para o desenvolvimento de rotas mais sustentáveis e alinhadas aos princípios da economia circular.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro. Agradecem também à Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Departamento de Química, ao Laboratório de Inorgânica, ao Laboratório do Grupo de Materiais, Interfaces e Soluções (MATIS) pelo suporte técnico e infraestrutura disponibilizados para a realização deste trabalho.

Referências

BARAL, Aniruddha; GALVEZ-MARTOS, Jose Luis; HANEIN, Theodore. Realizing CO_2 emission reduction in lime and soda ash manufacturing through anion exchange. *Green Chemistry*. **Royal Society of Chemistry**, 21 fev. 2025.



BING, Longfei *et al.* An investigation of the global uptake of CO₂ by lime from 1930 to 2020. **Earth System Science Data**, v. 15, n. 6, 9 jun. 2023.

CARPIO, Ricardo Carrasco *et al.* Estado da arte do processo produtivo da cal na região Centro Oeste de Minas Gerais. **ForScience**, v. 1, n. 1, p. 74–85, 11 nov. 2013.

CARRAN, Dorn *et al.* A Short History of the Use of Lime as a Building Material-Beyond Europe and North America. A Short History of the Use of Lime as a Building Material Beyond Europe and North America. **International Journal of Architectural Heritage**, v. 6, n. 2, p. 117–146, 2012.

GRECO-COPPI, Martin *et al.* Negative CO₂ emissions in the lime production using an indirectly heated carbonate looping process. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 28, n. 6, 1 ago. 2023.

JARNERUD, Tova; KARASEV, Andrey V.; JÖNSSON, Pär G. Neutralization of acidic wastewater from a steel plant by using cao-containing waste materials from pulp and paper industries. **Materials**, v. 14, n. 10, 2 maio 2021.

LINDENMAYER, David *et al.* A checklist of attributes for effective monitoring of threatened species and threatened ecosystems. **Journal of Environmental Management**, v. 262, 15 maio 2020.

MACHADO, Iran F. Indústria mineral. v. 12, p. 41–65, 1998.

NADIR, Hafiz Muhammad *et al.* A Review of the Utilisation of Hydrated Lime (CL-90) in Engineering Applications and it's Sustainability Implications. **Journal of Materials and Polymer Science**, v. 2, n. 3, p. 1–7, 2022.

NITAYAPHAT, Walaikorn; JINTAKOSOL, Thanut. Removal of silver(I) from aqueous solutions by chitosan/bamboo charcoal composite beads. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, n. 1, p. 850–855, 2015.

SIMONI, Marco *et al.* Decarbonising the lime industry: State-of-the-art. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Elsevier, 1 out. 2022.

TAN, Xiao fei *et al.* Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. **Bioresource Technology**. Elsevier, 2017.

VIDAL, Maria de Fatima. Açúcar. **Caderno Setorial ETENE - Banco do Nordeste**, v. 8, n. 314, p. 13, nov. 2023.