



**PROGRAMA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO  
EM QUÍMICA  
DE MINAS GERAIS**



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE  
MINAS GERAIS

**NATÁLIA CRISTINA FERNANDES MACHADO**

**Síntese e caracterização do compósito  
magnético Fe/carvão ativado proveniente de  
espumas de poliestireno para a remoção de  
contaminantes orgânicos**

Belo Horizonte

2020

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

NATÁLIA CRISTINA FERNANDES MACHADO

**Síntese e caracterização do compósito  
magnético Fe/carvão ativado proveniente de  
espumas de poliestireno para a remoção de  
contaminantes orgânicos**

Dissertação apresentada ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Belo Horizonte

2020

*Este trabalho foi desenvolvido sob orientação do  
Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega.*

***Aos meus pais e ao meu irmão,  
dedico este trabalho.***

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1 CARVÕES ATIVADOS</b> .....	<b>16</b>
<b>1.2 CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTES DE FONTES PLÁSTICAS</b> .....	<b>22</b>
1.2.1 Poliestireno expandido (EPS) .....	24
1.2.2 Compósitos Ferro/Carbono magnéticos .....	27
<b>1.3 CONTAMINANTES EM EFLUENTES AQUOSOS</b> .....	<b>31</b>
<b>1.4 REMOÇÃO POR ADSORÇÃO EM INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO</b> .....	<b>33</b>
1.4.1 Isotermas de adsorção.....	35
1.4.2 Cinética de adsorção.....	36
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>39</b>
<b>2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>39</b>
<b>3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO E METODOLOGIAS APLICADAS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES</b> .....	<b>41</b>
<b>3.1 SÍNTESE DO CARVÃO CA</b> .....	<b>41</b>
<b>3.2 SÍNTESE DO CARVÃO MAGNÉTICO CAM</b> .....	<b>41</b>
<b>3.3 ATIVAÇÃO DOS CARVÕES CA E CAM</b> .....	<b>41</b>
<b>3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CARBONO</b> .....	<b>42</b>
3.4.1 Análise termogravimétrica (TG) .....	42
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
3.4.3 Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX).....	43
3.4.4 Espectroscopia Mössbauer.....	43
3.4.5 Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio.....	43
3.4.6 Potencial zeta (PZ).....	44
3.4.7 Teste de lixiviação de ferro por espectrometria de absorção atômica (EAA) .....	44
3.4.8 Determinação do teor total ferro por EAA com chama .....	45
3.4.9 Medidas de resistividade elétrica pelo método de 4 pontas.....	45
<b>3.5 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS</b> .....	<b>45</b>
3.5.1 Avaliação do pH ótimo de adsorção .....	46
3.5.2 Isotermas de adsorção.....	46
3.5.3 Estudos de cinética.....	47
3.5.4 Avaliação da capacidade de regeneração dos carvões ativados.....	47
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>50</b>
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS</b> .....	<b>50</b>

<b>4.2 AVALIAÇÃO DAS CAPACIDADES DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS .....</b>	<b>58</b>
<b>4.3 ISOTERMAS E TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>61</b>
<b>4.4 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>65</b>
<b>4.5 REGENERAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....</b>	<b>67</b>
<b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>70</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>73</b>
<b>ANEXO 1 – CÁLCULO DO TEOR DE FERRO EM CAM VIA ABSORÇÃO ATÔMICA (AA).....</b>	<b>86</b>
<b>ANEXO 2 – CÁLCULOS DO TAMANHO DE CRISTALITO PELA EQUAÇÃO DE SHERRER.....</b>	<b>87</b>
<b>ANEXO 3 – AJUSTE DE DUBININ-RADUSHKEVICH PARA AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> DOS CARVÕES ATIVADOS .....</b>	<b>88</b>
<b>ANEXO 4 – VALORES DE Q OBTIDOS NA AVALIAÇÃO DO PH ÓTIMO DE CADA ADSORBATO EM CA E CAM.....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXO 5 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA PARA A AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FE.....</b>	<b>90</b>
<b>ANEXO 6 – PARÂMETROS DE AJUSTE DE LANGMUIR PARA AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AM, IC E FE EM CA E CAM.....</b>	<b>92</b>
<b>ANEXO 7 – MODELAGEM MECÂNICO-ESTATÍSTICA DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO 8 – MODELAGEM DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM UM AJUSTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM .....</b>	<b>96</b>
<b>ANEXO 9 – MEDIDA DE QUATRO PONTAS E DADOS DE RESISTIVIDADE PARA CA E CAM.....</b>	<b>97</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Classificação dos materiais carbonáceos não-elementares [8].	17
<b>Figura 2</b> – Reorganização estrutural dos carbonos grafitizáveis com o aumento da temperatura (Adaptada) [15].	17
<b>Figura 3</b> - (a) Representação esquemática da estrutura dos CAs [18]. (b) Padrões de difração de raios-X para CA proveniente de cupuaçu e pêssego (Adaptada) [17].	18
<b>Figura 4</b> - Representação esquemática das reações entre o oxigênio e o carbono na ativação física dos CAs (Adaptada) [8].	19
<b>Figura 5</b> - Classificação das isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> pela IUPAC (Adaptada) [23, 24].	20
<b>Figura 6</b> - Representação dos grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura do CA [18].	22
<b>Figura 7</b> -Estruturas dos polímeros: (a) PET, (b) PVC e (c) PU.	24
<b>Figura 8</b> - Fórmula estrutural do poliestireno.	25
<b>Figura 9</b> - Representação de uma planta simplificada com o uso de materiais magnéticos na remoção de contaminantes.	28
<b>Figura 10</b> - Célula unitária da magnetita (Adaptada) [66].	29
<b>Figura 11</b> – Configurações dos <i>spins</i> dos elétrons nos íons Fe <sup>3+</sup> e Fe <sup>2+</sup> em diferentes geometrias presentes na magnetita (Adaptada) [67].	30
<b>Figura 12</b> - Fórmulas estruturais do (a) AM, (b) IC e (c) FE	32
<b>Figura 13</b> – Representação esquemática das etapas envolvidas na síntese e ativação de CA e CAM.	42
<b>Figura 14</b> - TGs e dTGs de (a) CA e (b) CAM.	50
<b>Figura 15</b> - Padrão de DRX do CAM.	51
<b>Figura 16</b> - Espectro Mössbauer obtido a 25 °C para CAM.	52
<b>Figura 17</b> - CAM suspenso por um ímã.	53
<b>Figura 18</b> - Imagens de MEV obtidas em (a) e (b) para CA e em (c) e (d) para CAM.	54
<b>Figura 19</b> – (a) Micrografias obtidas por MEV e mapas de distribuição de (b) carbono, (c) oxigênio e (d) ferro presentes em CAM obtidos por EDS.	55
<b>Figura 20</b> – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> e (b) curva de distribuição de poros para CA e CAM.	56
<b>Figura 21</b> - Quantidade máxima adsorvida de (a) AM, (b) IC e (c) FE em CA e CAM; e (d) Valores de potencial zeta em função do pH para CA e CAM.	59

<b>Figura 22</b> - Representação esquemática das interações entre AM, IC e FE na superfície do CAM. ....	60
<b>Figura 23</b> - CAM pós adsorção de (a) AM, (b) IC e (c) FE suspenso por um ímã. ....	61
<b>Figura 24</b> - Isotermas de adsorção para (a) AM (pH 9), (b) IC (pH 3) e (c) FE (pH 7) em CA e em CAM a 25°C. ....	62
<b>Figura 25</b> - Curvas de cinética de adsorção de AM (pH = 9), IC (pH = 3) e FE (pH = 7) em (a) CA e (b) CAM. ....	65
<b>Figura 26</b> – (a) Quantidade adsorvida e (b) retenção da capacidade de adsorção de AM em CA e CAM, em cinco ciclos. ....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Classificação dos CAs de acordo com o diâmetro de poros [26].	21
<b>Tabela 2</b> - Propriedades texturais de CAs provenientes de fontes plásticas.	23
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para CAM.	52
<b>Tabela 4</b> - Propriedades texturais para CA e CAM obtidos por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K.	57
<b>Tabela 5</b> – Propriedades texturais de materiais adsorventes magnéticos oriundos de diferentes precursores.	58
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros de Freundlich para a adsorção de AM, IC e FE em CA e CAM, a 25°C.	63
<b>Tabela 7</b> - Propriedades termodinâmicas calculadas usando modelagem mecânico-estatística e assumindo mecanismo de adsorção de multicamadas.	64
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros do modelo cinético de <i>pseudo</i> -segunda ordem obtidos a 25 °C.	66

## ABREVIATURAS

AA: absorção atômica

A<sub>BET</sub>: área superficial específica

AM: azul de metileno

AR: área relativa ao subespectro

BET: Brunauer, Emmet e Teller

B<sub>HF</sub>: campo hiperfino

CA: carvão ativado

CAM: carvão ativado magnético

DBO: demanda bioquímica de oxigênio

DQO: demanda química de oxigênio

DRX: difração de raios-X

EAA: espectrometria de absorção atômica

EDS: espectroscopia de energia dispersiva

FE: hidroxibenzeno

IC: índigo de carmim

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IV: infravermelho

L<sub>0</sub>: diâmetro médio de poros

MDIC: Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MP: microplásticos

PE: polietileno

PS: poliestireno

EPS: poliestireno expandido

PET: polietileno tereftalato

PFTE: polifluortetraetileno

pH: potencial hidrogeniônico

POA: processos oxidativos avançados

PP: polipropileno

PFO: *pseudo-first order*

PSO: *pseudo-second order*

PU: poliuretano

PVC: policloreto de vinila

PZ: potencial zeta

Q: quantidade máxima adsorvida

QSDFT: *quenched solid density functional theory*

R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação

TG: análise termogravimétrica

UV: ultravioleta

V<sub>MESO</sub>: Volume de meso poros

V<sub>MICRO</sub>: Volume de micro poros

V<sub>POROS</sub>: volume total de poros

## RESUMO

Recentemente, carvões ativados (CAs) baseados em resíduos plásticos têm se destacado na remoção de contaminantes devido às suas excelentes propriedades texturais e à alta capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos. A obtenção de CAs com propriedades magnéticas torna-os ainda mais atrativos, devido à facilidade técnica de sua remoção a partir do seio de soluções aquosas. Nesse sentido, dois CAs, sendo um deles magnético (CAM) e um não magnético (CA), foram sintetizados a partir de resíduos de poliestireno expandido (EPS). Ambos foram preparados por meio da carbonização do EPS dissolvido em acetato de etila (contendo Tris(acetilacetato)ferro(III) para o magnético), com ativação química via KOH a 800 °C. Este trabalho relata pela primeira vez o preparo direto de um compósito de carvão ativado magnético oriundo do EPS.

Os materiais foram caracterizados empregando as técnicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, difração de raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Mössbauer e potencial zeta. As fases de ferro encontradas em CAM foram: Fe<sup>0</sup>, Fe<sub>3</sub>C e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; sendo esta última responsável pelo magnetismo do material. Destacam-se as elevadas áreas superficiais específicas e o volume total de poros de CAM iguais a 672,41 m<sup>2</sup>/g e 0,345 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Apesar dos menores valores dessas propriedades texturais em relação à CA, esses ainda se situam entre os maiores encontrados na literatura de compósitos magnéticos.

Considerando a aplicação dos CAs, os materiais foram avaliados na remoção dos contaminantes azul de metileno (AM), índigo de carmim (IC) e hidroxibenzeno (FE). Para CAM, as quantidades máximas adsorvidas de AM, IC e FE encontradas correspondem a 275, 536 e 116 mg/g no pH ótimo. No pH ótimo e a 25 °C, as cinéticas e as isotermas de adsorção foram estudadas e as propriedades termodinâmicas calculadas por um modelo oriundo da mecânica estatística. Finalmente, a capacidade de regeneração dos CAs como adsorventes foi avaliada em 5 ciclos de adsorção, destacando-se CAM que retém 60% de sua capacidade de remoção ao final do quinto ciclo, enquanto CA foi capaz de reter apenas 20%.

**Palavras chave:** carvões ativados, magnetismo, compósitos, ferro, adsorção.

**ABSTRACT**  
**Synthesis and characterization of the Fe/activated carbon  
magnetic composite from polystyrene foams to removal of organic  
contaminants**

Recently, activated carbons (CAs) derivated from plastic waste have been highlighted in the removal of contaminants due to their excellent textural properties and high adsorption capacity for organic contaminants. Obtaining CAs with magnetic properties makes them even more attractive, due to the technical easiness to its removing from the bulk of aqueous solutions. In this sense, two CAs, magnetic (CAM) and a non-magnetic (CA), were synthesized from expanded polystyrene (EPS) residues. Both were prepared through of carbonization of EPS dissolved in ethyl acetate (containing iron (III) tris(acetylacetonate) for magnetic), with chemical activation by KOH at 800 °C. This work reports for the first time the direct preparation of a magnetic activated carbon composite derivated from EPS.

The materials were characterized by N<sub>2</sub> adsorption/desorption, X-ray diffraction, thermogravimetry, scanning electron microscopy (SEM), Mössbauer spectroscopy and zeta potential. The iron phases founded in the CAM were: Fe<sup>0</sup>, Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; being the last one responsible for the material's magnetism. The high specific surface areas and the total volume of CAM pores are highlighted and are equal to 672.41 m<sup>2</sup>/g and 0.345 cm<sup>3</sup>/g, respectively. Despite of the lower values of these textural properties in relation to CA, these are still situated among the highest valeus found in the literature of magnetic composites.

Considering the application of CAs, the materials were evaluated in the removal of the following contaminants: methylene blue (AM), indigo carmine (IC) and hydroxybenzene (FE). For CAM, the maximum adsorbed amounts of AM, IC and FE correspond to 275, 536 and 116 mg/g in the optimal pH. In the optimal pH and at 25 °C, the kinetics and adsorption isotherms were studied and the thermodynamic properties were calculated by a model from statistical mechanics. Finally, the capacity of regeneration of the CAs as adsorbents was available in 5 cycles, with emphasis on CAM that retain 60% of its removal capacity, while CA was able to retain only 20%.

**Keywords:** activated carbons, magnetism, composites, iron, adsorption.

***CAPÍTULO 1***  
***Referencial Teórico***

---

## ***1 Introdução***

O descarte inapropriado de efluentes e a inadequada destinação de resíduos sólidos é um problema antigo, mas que persiste como um dos principais desafios técnico-ambientais de nossa sociedade [1]. Tal desafio tem origem no crescente consumo e aumento populacional e tem fim nas dificuldades de tratamento. Considerando esse último quesito, a comunidade científica tem se dedicado à busca de soluções viáveis para o tratamento de resíduos e efluentes. A obtenção dessas soluções deve ser acompanhada por investimentos e pelo sincronismo de órgãos governamentais que tem o poder de regular ou recomendar o consumo, descarte e a destinação de resíduos que afetam não só o meio-ambiente, mas que também possuem impactos sanitários, econômicos e sociais. Entretanto, o problema é complexo e o espectro de contaminantes é vasto. Resíduos industriais ou oriundos de redes de esgoto, por exemplo, contém materiais orgânicos, inorgânicos, poliméricos, incluindo metais tóxicos, substâncias carcinogênicas e até mesmo alucinógenas [2].

O Brasil desde 1990 evoluiu quanto ao uso da água, restringindo o descarte de efluentes por meio da imposição de limites de composição para o lançamento após os tratamentos convencionais [1]. No entanto, por ser um país industrializado, ainda há muito o que se evoluir quanto à conservação dos recursos hídricos e à destinação correta dos efluentes gerados [3]. Em 2018, o Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (MDIC) publicou um panorama acerca da quantidade da água consumida por algumas empresas e os efluentes gerados por elas. O estudo mostrou que cerca de 17% do total de água consumida no país está ligado às atividades industriais [3-5]. No mesmo estudo verificou-se que, a Braskem, por exemplo, empresa que fabrica resinas de polietileno (PE), polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC), consumia cerca de 4 m<sup>3</sup> de água por tonelada de produto fabricado e gerava ao fim do processo cerca de 1,1 m<sup>3</sup> de efluente líquido por tonelada de produto [5]. Em outro exemplo encontra-se a indústria de corantes, que gera cerca de 9 bilhões de litros de águas residuais por ano, o que equivale a aproximadamente 20% de toda água residual proveniente dos demais setores industriais [6].

Considerando os resíduos sólidos, estima-se que anualmente são produzidos mais de 302 milhões de toneladas, sendo 90,4% compostos por plásticos. Dentre os países que mais geram resíduos plásticos, o Brasil encontra-se em 4º lugar, com um total de 11,3 milhões de toneladas geradas por ano, atrás dos Estados Unidos (70,8 mi de toneladas), China (54,7 mi de toneladas) e Índia (19,3 mi de toneladas). Vários polímeros compõem os resíduos plásticos

existentes, e, dentre eles, o poliestireno (PS) lidera o 8º lugar dentre os maiores polímeros responsáveis pela poluição plástica [4].

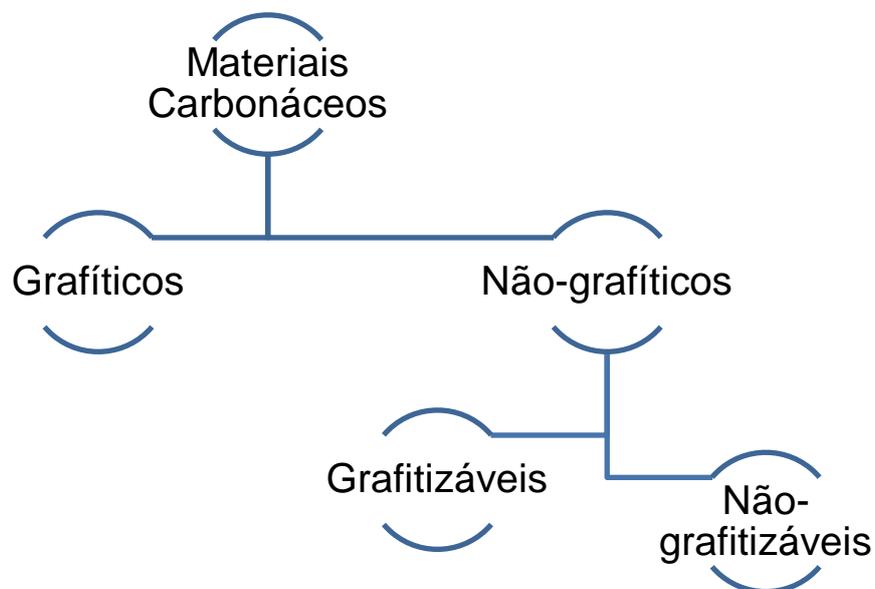
Diante desse cenário, este trabalho visa contribuir para a resolução de dois problemas técnico-ambientais, sendo eles a má destinação de resíduos plásticos de poliestireno e a presença de contaminantes em efluentes líquidos empregando a adsorção em materiais porosos. Para isso, resíduos de espumas de poliestireno expandido foram utilizados na síntese de carvões ativados e de compósitos de carvões ativados magnéticos. É importante enfatizar que este é o primeiro trabalho que relata a síntese direta de um compósito magnético oriundo do PS. Finalmente, esses materiais foram empregados como adsorventes e estudados na remoção de diferentes contaminantes orgânicos em meio aquoso.

### **1.1 Carvões ativados**

O carbono em formas elementares existe com diferentes formas morfológicas e cristalográficas. Duas formas comuns são conhecidas: as de diamante, constituído por um arranjo tetragonal formado por átomos de carbono em hibridização  $sp^3$ , que é responsável pela sua extraordinária dureza; e a de grafite, possuindo uma estrutura em lamelas em um sistema cristalino hexagonal, em que cada lamela é composta por átomos de carbono em hibridização  $sp^2$  dispostos em sistemas de anéis de seis membros [7]. O grafite também é capaz de conduzir eletricidade, devido aos elétrons deslocalizados nos planos via ligações do tipo  $\pi$  [8]. Outras formas elementares, tais como nanotubos de carbono, grafeno e fulereno, também possuem elétrons deslocalizados devido à hibridização  $sp^2$ . Entretanto, suas estruturas nanométricas conferem propriedades físico-químicas únicas que têm sido exploradas nas últimas duas décadas e deixado em evidência o campo da nanotecnologia [7]. Os nanotubos de carbono, fulerenos e os materiais grafênicos são estruturalmente rígidos e exibem características de interesse como: alta condutividade elétrica e térmica, elevada estabilidade química, alta área superficial, e resistência mecânica. Estas, possibilitam a sua aplicação em diversos nichos, como na biotecnologia, na geração de energia, na eletrônica, na construção civil e na construção de biosensores [9-12].

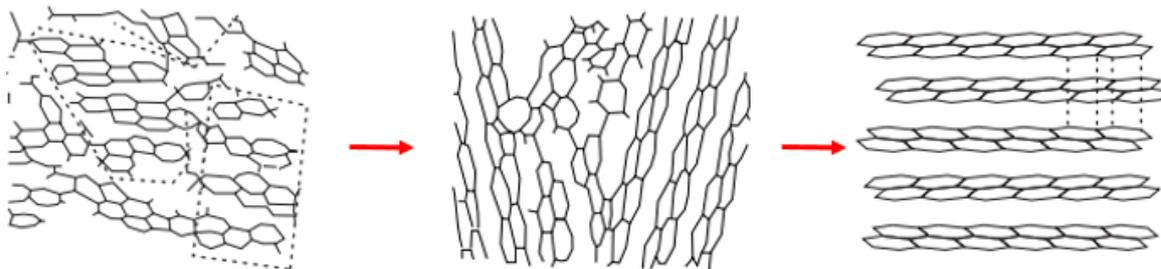
Um grafite perfeito é um material modelo (o diamante não é termodinamicamente estável) e a maioria dos materiais de carbono possuem estruturas menos ordenadas e quimicamente heterogêneas. Dependendo do grau de ordenamento cristalográfico (não necessariamente no mesmo sistema cristalino hexagonal do grafite) os materiais podem ser divididos em grafíticos (materiais com elevado grau de simetria tridimensional; ex: grafites

naturais e artificiais, nanotubos, fulerenos) ou não-grafíticos (baixo ou nenhum grau de simetria tridimensional; ex: biomassa, tecidos, polímeros orgânicos amorfos) [13]. A **Figura 1** apresenta de forma esquemática a classificação dos materiais carbonáceos [8].



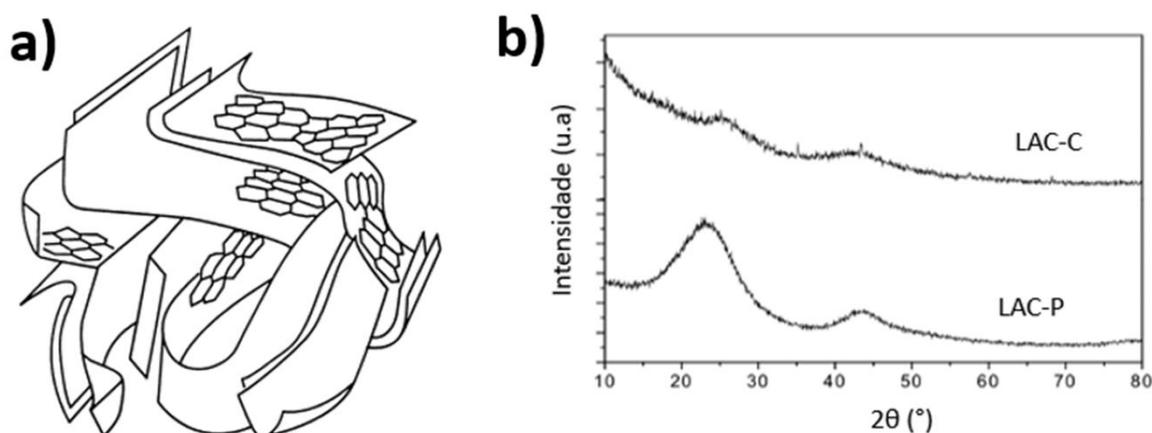
**Figura 1** - Classificação dos materiais carbonáceos não-elementares [8].

É importante destacar que materiais não-grafíticos (com baixa simetria tridimensional) podem ser convertidos em grafíticos dependendo do seu precursor quando submetidos a tratamentos térmicos (carbonos grafitizáveis). Carbonos grafitizáveis geralmente possuem estruturas poliaromáticas ou naftalênicas que podem ser ordenadas com o aquecimento ou com a pirólise (**Figura 2**). Coques e piches são os principais exemplos de carbonos grafitizáveis. Além disso, alguns piches resultam em carbonos muito ordenados e tem como característica notável a formação de um intermediário fluido anisotrópico (conhecido como mesofase) durante a carbonização [14]. Carbonos não-grafitizáveis, também denominados *chars*, não se tornam ordenados após a pirólise de precursores como as biomassas, carvão betuminoso e lignitos.



**Figura 2** – Reorganização estrutural dos carbonos grafitizáveis com o aumento da temperatura (Adaptada) [15].

Os carvões ativados (CAs) fazem parte de uma classe de carbonos porosos, resultantes de processos de ativação (para geração de estrutura porosa) a partir de carbonos grafitizáveis e não-grafitizáveis. Apesar de ser comum a classificação dos CAs como materiais amorfos, essa informação é imprecisa uma vez que é possível obter CAs com diferentes graus de ordenação microscópica dependendo de seu precursor. Como representado na **Figura 3 (a)**, a estrutura dos CAs é baseada em pequenas sessões de camadas gráficas imperfeitas, que se encontram empacotadas. Elas são ligadas umas às outras de forma a criar uma rede tridimensional contendo defeitos estruturais. Entretanto, eles possuem, em sua microestrutura, ordenamentos locais com planos gráficas espaçados em cerca de 0,350 nm [16]. Alguns desses planos gráficas estão alinhados e permitem a geração de sinais nos difratogramas obtidos pela difração de raios-X. De Paula *et al.* (2019) apresentou os padrões de difração de raios-X para CAs ligno-celulósicos provenientes da biomassa de pêssego (LAC-P) e cupuaçu (LAC-C) (**Figura 3 (b)**), mostrando a presença de dois sinais em  $2\theta = 23^\circ$  e  $43^\circ$  referentes aos planos de difração (002) e (101) [8, 17].

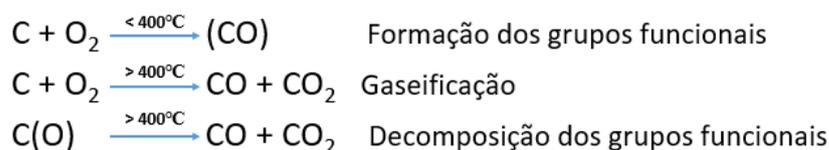


**Figura 3** - (a) Representação esquemática da estrutura dos CAs [18]. (b) Padrões de difração de raios-X para CA proveniente de cupuaçu e pêssego (Adaptada) [17].

De Paula *et al.* atribuiu a diferença entre as intensidades dos sinais gerados, entre os padrões de difração de LAC-C e LAC-P, ao processo de ativação, sendo o primeiro submetido à ativação via hidróxido de potássio (KOH) e o segundo via ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). A ativação química empregando KOH proporciona uma esfoliação no material, promovendo então uma desordenação estrutural, o que não acontece na ativação empregando  $H_3PO_4$ . Esta, é menos agressiva e leva à formação de um material com estrutura mais aromática e com ligações cruzadas [17].

Com relação à síntese de CAs, as metodologias convencionais possuem três etapas: a pirólise da matéria prima (temperatura menor que 700 °C), a carbonização (temperatura maior que 700 °C) e ativação do material gerado nas etapas anteriores [8]. Na etapa de pirólise há a eliminação de compostos voláteis como água, dióxido de carbono, álcoois, ácidos alifáticos e compostos carbonílicos. A perda desses compostos ocorre com o aumento da temperatura, promovendo a criação de uma estrutura mais reativa quimicamente, e com uma razão carbono/oxigênio e carbono/hidrogênio maior [8]. Já na carbonização, a estrutura instável se torna mais carbonácea e aromática. Os átomos de carbono são rearranjados, de maneira que novas ligações sejam realizadas, formando um sistema composto por anéis de seis membros, que futuramente ajudam a formar as camadas lamelares [8]. No processo de ativação há a formação de novos poros, pela exposição da matriz à ação do agente, desenvolvendo uma estrutura porosa bem estabelecida, podendo ocorrer de duas maneiras: fisicamente ou quimicamente [16, 19]

Na ativação física, o processo reativo ocorre em altas temperaturas, em torno de 800-1000 °C, e resulta em materiais com uma área entre 400 – 1100 m<sup>2</sup>/g [20]. O processo ocorre pelo contato do material de partida com um oxidante no estado gasoso, como vapor d'água, gás carbônico e até mesmo ar, de forma a desenvolver poros tanto na superfície quanto no interior do material [8]. A formação de poros nesse processo ocorre de forma que o gás empregado, remove de maneira seletiva os átomos de carbono presentes no interior e na superfície do material. Isso é possível devido aos defeitos estruturais ou a diferença energética entre os carbonos da rede, já que nem todos possuem a mesma reatividade para um gás oxidante. A **Figura 4** apresenta de maneira simplificada as reações envolvidas ao empregar o oxigênio na ativação de CAs.



**Figura 4** - Representação esquemática das reações entre o oxigênio e o carbono na ativação física dos CAs (Adaptada) [8].

A reação entre o oxigênio e os CAs em temperaturas menores que 400 °C promove a formação de compostos carbono-oxigênio, devido à quimissorção do oxigênio. Já em temperaturas acima de 400 °C ocorre a gaseificação do carbono e as reações de decomposição dos grupos oxigenados formados [16]. É importante pontuar que os grupos oxigenados, que

podem estar presentes na estrutura dos CAs, são resultantes da reação entre o vapor d'água e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), presentes no sistema devido à etapa de ativação, com o carbono presente na estrutura do material [8]. Além dos grupos oxigenados, há a formação de monóxido de carbono (CO), que em seguida é dessorvido do sistema [18].

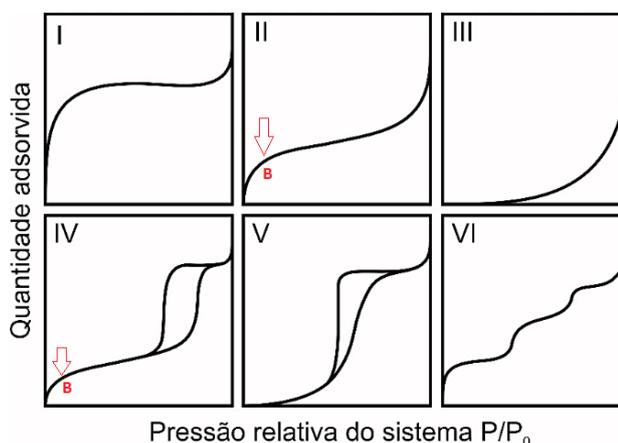
Já na ativação química (1) há a adição agentes químicos, tais como KOH, ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em atmosfera inerte e em elevada temperatura.



Nesse processo, ocorre a “esfoliação do material”. A principal característica desses reagentes é a sua capacidade de desidrogenação. Estima-se que esses agentes químicos promovem a formação de uma rede de ligações cruzadas, levando à uma matriz rígida. Como consequência, uma estrutura porosa mais desenvolvida é formada [21].

Em comparação à ativação física, a química oferece algumas vantagens, como o emprego de temperaturas menores, um menor tempo reacional e um produto com uma área superficial maior (> 1500 m<sup>2</sup>/g) [22]. No entanto, a sua maior desvantagem é a formação de uma estrutura de poros heterogênea e o menor controle do desenvolvimento da porosidade [17].

A importância dos CAs se deve principalmente às suas propriedades texturais, como a elevada área superficial e o volume de poros, sendo tais parâmetros cruciais na escolha de um adsorvente [16]. Além disso, as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> permitem uma classificação básica dos CAs convencionais em seis tipos (**Figura 5**), seguindo recomendações da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).



**Figura 5-** Classificação das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> pela IUPAC (Adaptada) [23, 24].

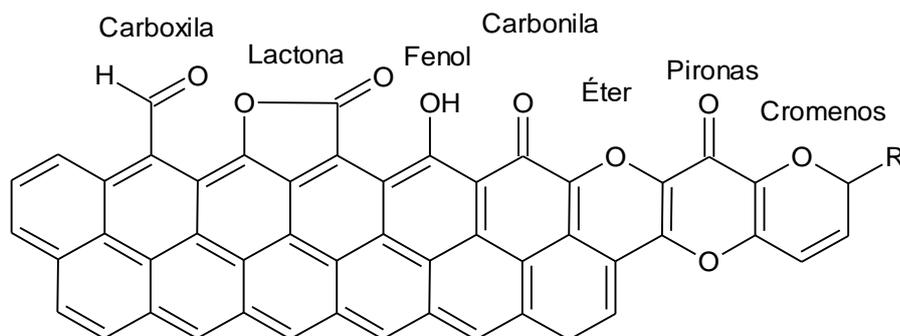
A isoterma do tipo *I* é característica de materiais microporosos, em que o limite de adsorção é controlado preferencialmente pelo volume de microporos acessíveis, em pressões relativas baixas, e não pela área superficial interna. Isotermas do tipo *II* são características de materiais não porosos ou macroporosos e apresentam uma curvatura (ponto B em destaque na **(Figura 5)** que representa a saturação da monocamada e o início da adsorção em multicamadas. Já as do tipo *III*, também características de adsorventes não porosos ou macroporosos, não exibem tal curvatura. Nesse caso, as interações adsorbato-adsorvente são fracas, fazendo com que não ocorra saturação da monocamada. Assim como as do tipo *II*, isotermas do tipo *IV* são características de adsorventes macroporosos, em que a saturação inicial da mono e multicamada ocorre na superfície e externa e nos mesoporos, sendo seguida pela condensação capilar dos mesoporos. Como resultado, a curva apresenta um *loop* de histerese que é associado à condensação capilar. Já as do tipo *V*, são referentes a materiais mesoporosos e são observadas principalmente na adsorção de água em CAs. Assim, fica evidente que as interações entre adsorvente-adsorbato são fracas. Por fim, isotermas do tipo *VI*, relacionadas a materiais não porosos em que a superfície é altamente uniforme, a adsorção ocorre em multicamadas, promovendo o aparecimento de *steps* na curva [23, 25].

A mensuração das propriedades texturais como área, volume ou diâmetro de poros é realizada por meio da modelagem das isotermas de adsorção/dessorção. Isso permite outras classificações dos materiais quanto ao diâmetro médio de seus poros, por exemplo (**Tabela 1**).

**Tabela 1** - Classificação dos CAs de acordo com o diâmetro de poros [26].

Classificação	Diâmetro de poros (nm)
Microporoso	< 2
Mesoporoso	2 – 50
Macroporoso	>50

Além das propriedades texturais, outra característica importante para a aplicação dos CAs é o conhecimento de sua química superficial. Nesse quesito, os CAs podem ser muito distintos, dependendo novamente de seus precursores e da metodologia sintética, com superfícies heterogêneas e ricas em grupos funcionais. A **Figura 6** apresenta os diferentes grupos funcionais comumente presentes na superfície dos CAs [8].



**Figura 6** - Representação dos grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura do CA [18].

A presença de grupos funcionais confere ao CA uma superfície com característica hidrofílica, que é desejável em aplicações como na remoção de contaminantes em meio aquoso, por exemplo. A hidroflicidade da superfície permite a maior molhabilidade e facilita o acesso das espécies químicas polares na estrutura porosa [18]. Além disso, esses grupos funcionais também atuam como novos sítios de adsorção. Grupos carboxila, lactonas e fenol são ácidos e normalmente formados por reações de oxidação, enquanto os grupos básicos, tais como pironas e cromenos, podem ser obtidos quando a superfície oxidada é reduzida por aquecimento em ambiente inerte ou atmosfera de hidrogênio em altas temperaturas [27].

## 1.2 Carvões ativados provenientes de fontes plásticas

Devido à preocupação global com o meio ambiente, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos no campo do reaproveitamento de resíduos, e a aplicação destes em processos industriais [19, 28-30]. Dentre os resíduos alarmantes, encontram-se os plásticos, que evoluíram em termos de variedade, modos de produção e aplicação. No entanto, o único campo em que os plásticos avançaram de forma lenta é em sua reciclagem ou na sua destinação final [4]. Apenas em 2015, cerca de 302 milhões de toneladas de lixo foram produzidos mundialmente, e, desse valor, 90,7 % correspondiam aos resíduos plásticos, sendo que 79 % foram acumulados em aterros sanitários ou no meio ambiente [4]. Além disso, mais de 5 trilhões de pedaços de plásticos estão atualmente despejados nos oceanos donde encontram-se também os microplásticos (diâmetro < 5 mm) [31].

São relatadas quatro formas principais de destinação final para esses resíduos: a disposição em aterros sanitários, a reciclagem mecânica (compreende o seu processamento e transformação em outros produtos similares), a reciclagem energética (compreende na geração de energia térmica pela sua incineração) e, por fim, a sua transformação em outras

matérias primas (compreende na sua conversão em precursores como, por exemplo, nas indústrias de calçados e móveis) [32].

Visto que todos esses processos ainda são ineficientes para resolver o problema da destinação final dos resíduos plásticos, é necessário que outras alternativas sejam consideradas, como a sua conversão em materiais que possuam alto valor agregado e alguma aplicação, principalmente ambiental. Nesse sentido, precursores plásticos como o polietileno tereftalato (PET), o poliestireno expandido (EPS), poliuretano (PU), PVC e PP, são empregados na produção de CAs, catalisadores e materiais cimentícios [33].

Atualmente, a síntese de materiais adsorventes a partir de resíduos plásticos tem sido motivada por apelo ambiental. Muitos trabalhos almejam a obtenção de adsorventes com excelentes propriedades texturais, vislumbrando também um destino viável para a reciclagem de plásticos manufaturados [34]. A literatura retrata a variedade de matérias primas plásticas empregadas na produção dos CAs. A **Tabela 2** apresenta valores de área superficial específica ( $A_{BET}$ ) e volume total de poros ( $V_{POROS}$ ) oriundos de trabalhos que se destacam, considerando apenas CAs provenientes de fontes plásticas.

**Tabela 2** - Propriedades texturais de CAs provenientes de fontes plásticas.

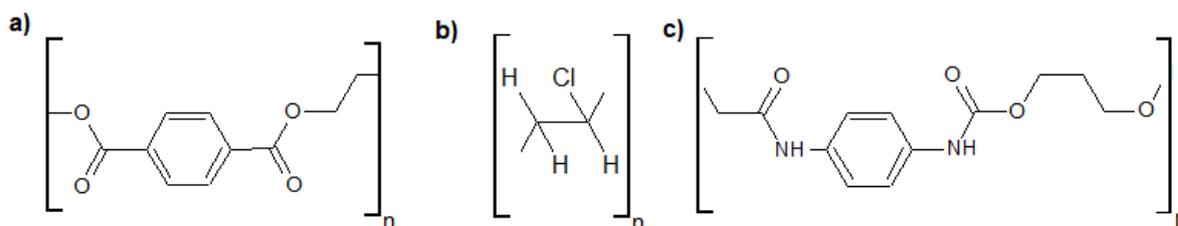
Precursor	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{POROS}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Referências
PET	1280	0,66	[35]
	2468	0,90	[36]
	1690	0,83	[37]
EPS	2109	0,88	
	2315	0,96	[30]
	2712	1,20	
PVC	1260	0,44	[38]
	2096	1,34	[39]
PU	835	0,42	[40]
	1360	0,59	[41]

A elevada área superficial característica de CAs provenientes de resíduos plásticos, dá-se pela estrutura uniforme dos polímeros empregados como precursores, bem como o baixo teor de cinzas gerado [42]. Grande parte dos materiais produzidos são derivados do PET (**Figura 7 (a)**), visto que o seu baixo custo faz com que ele seja o polímero mais empregado na indústria, na produção em massa de muitos utensílios, sendo então um dos mais disponíveis dentre a classe dos plásticos [28]. Outros fatores importantes que justificam seu uso na produção de CAs, por exemplo, é a baixa quantidade residual gerada após a sua pirólise,

permitindo um alto rendimento final, e a presença de uma quantidade pequena de impurezas [42].

No entanto, outros polímeros podem ser empregados como precursores dos CAs. O PVC (**Figura 7 (b)**), por exemplo, é um polímero amplamente empregado na produção de dutos e tubos para água e esgoto, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e seu baixo custo. Estima-se que sua produção exceda 19 milhões de toneladas por ano no mundo. Apesar de produzir materiais com boas propriedades texturais, o PVC não é muito empregado como precursor quando há necessidade de realizar etapas envolvendo elevadas temperaturas, visto que a sua combustão libera compostos tóxicos como gás cloro e dioxinas [39].

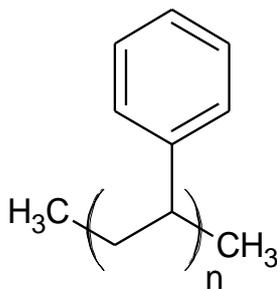
Já o PU, **Figura 7 (c)**, é um polímero empregado na fabricação de espumas de móveis e assentos em automóveis. Devido ao decréscimo do desempenho mecânico das espumas de PU em função do tempo de uso, o seu descarte se torna uma preocupação ambiental, sendo a reciclagem e a regeneração delas processos complexos, uma vez que esse polímero é termoendurecível, não derrete com o aumento da temperatura e é solúvel em poucos solventes. Desta forma, elas podem ser empregadas na produção de CAs, tendo como pontos positivos também a estrutura uniforme das espumas e o baixo teor de cinzas gerado [43].



**Figura 7** -Estruturas dos polímeros: (a) PET, (b) PVC e (c) PU.

### 1.2.1 Poliestireno expandido (EPS)

O EPS (**Figura 8**) conhecido comercialmente por Isopor®, é um polímero termoplástico derivado do PS, cuja aplicação varia desde a fabricação de embalagens, isolamento térmico a aplicações no ramo da construção civil, como na composição de argamassas [44]. A capacidade da “espuma” de EPS em absorver energia é de extrema importância e é devido à ela que o poliestireno (PS) possui tantas aplicações [29].



**Figura 8-** Fórmula estrutural do poliestireno.

O PS, foi identificado pela primeira vez em 1831 por meio da destilação do *Storax*, líquido obtido da “Árvore da Turquia”. Somente em 1933 ele foi reconhecido como um material moldante potencialmente viável, devido a características como baixa densidade, facilidade de produção e boa capacidade de absorver energia mecânica, cinética e térmica, conferindo a ele um vasto nicho de aplicações [45].

Após 1949 o engenheiro químico Fritz Stastny desenvolveu bolinhas de EPS, pela incorporação de hidrocarbonetos alifáticos, como o pentano, ao PS. Por volta de 1950 o EPS ganhou espaço e teve papel fundamental no mercado da construção civil dos Estados Unidos, sendo empregado como barreira térmica de paredes e telhados de edifícios. Características como essas fizeram com que o EPS entrasse em competição comercial com outros materiais estratégicos, tal como o poliuretano [45].

A obtenção do EPS é realizada por meio da polimerização do estireno (vinil benzeno) em água, empregando-se posteriormente o pentano como agente expensor na presença de vapor e temperaturas elevadas. O pentano e o vapor são removidos do processo por meio da exaustão dos gases. Após esse processo, o material resultante é compreendido por 98% de ar e 2% de PS [45].

De acordo com o setor industrial, estima-se que a produção de EPS entre os anos de 1950 e 2015 atingiu um patamar de cerca de 210 milhões de ton, sendo essa demanda provenientes principalmente de países como a China, a Índia, o Irã, a Arábia Saudita e o Brasil. Só no ano de 2015 houve uma produção primária de 25 mi de toneladas do polímero, sendo 68% dessa quantidade registradas como resíduo. Devido a essa elevada quantidade de resíduos produzida, é importante levar em consideração algumas alternativas de remediação do material [4]. Assim, a reciclagem do material se configura como um caminho para esse problema, devendo levar em consideração aspectos técnicos, econômicos e ambientais. Os diversos sistemas alternativos para a reciclagem ou reutilização contribuem, de certa forma,

para a redução de resíduos despejados e o desenvolvimento de produtos sustentáveis [45]. A literatura retrata três diferentes formas de reciclagem ou reutilização para o EPS.

A primeira delas consiste na redução de volume do material por meio de fricção, adição de solvente ou aquecimento. Assim, o PS pode ser recuperado e reutilizado como material de partida para fabricação de objetos utilizados no dia a dia e no ramo civil. A segunda forma é conhecida como reciclagem química e consiste na retomada do PS como monômero, que futuramente pode ser empregado como insumo químico. No entanto, estima-se que a reciclagem do EPS não é economicamente viável. De acordo com Maharana *et al.* (2007) durante o processo de recuperação, as espumas de EPS perdem parte de suas propriedades. Assim, torna-se necessário refazer o processo de expansão do PS, por meio da utilização de gases, tornando o material reciclado mais caro que o “virgem” [46]. Por fim, a terceira forma é o reuso térmico, que é muito empregado em resíduos contaminados de EPS, em que estes são aplicados na obtenção de energia por meio de sua combustão [47].

Devido à sua alta estabilidade química, o EPS, quando não reciclado ou dispensado da forma correta, faz parte do fenômeno de acúmulo de plásticos no mundo, conhecido como “poluição branca” (do inglês “*white pollution*”), e é um dos precursores para a geração de microplásticos (MPs) [48]. Os MPs são definidos como pedaços de plástico com diâmetro menor que 5 mm, que se depositam no fundo do mar. Devido à sua presença de forma não natural e ao seu pequeno tamanho, os MPs se tornaram um problema ambiental, visto que em sistemas aquáticos há organismos vivos que podem ingeri-los [49]. Há na literatura diversos trabalhos que retratam os impactos negativos na vida marinha devido à ingestão dos MPs. Alguns estudos demonstram que eles podem se acumular em organismos vivos, quando ingeridos, e se deslocar para o sistema circulatório destes [49]. Outro estudo mostrou que o estireno, monômero do PS leva a danos genéticos, alterando o DNA de Hemolinhas (células de *M. edulis*) [50]. Desta forma, eles constituem um problema ambiental que carece de atenção e alternativas para se chegar à uma solução viável de sua destinação.

Uma destinação potencialmente viável é a produção de materiais como CAs a base de EPS. No entanto, a maioria dos estudos empregam o EPS como um material de sacrifício, e não como um precursor direto na produção de CAs. Como exemplo, Wu *et al.* (2015) produziu um carvão ativado a partir de lodo e espumas de EPS. Inicialmente, o lodo foi impregnado na superfície das esferas de espuma de EPS e em seguida a mistura foi pirolisada a 500 °C formando o que os autores denominaram de carvão de lodo oco (HSC). O material otimizado apresentou uma  $A_{\text{BET}} = 370 \text{ m}^2/\text{g}$  e foi aplicado na remoção de AM, obtendo uma quantidade

adsorvida de 149,0 mg/g [51]. Lorenc-Grabowska e Rutkowski (2014) produziram carvão ativado por meio da mistura de celulose (C) e serragem (S), usando como aditivos PS e PP. Os materiais foram inicialmente pirolisados a 400 °C e depois carbonizados a 900 °C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Dentre os diversos materiais obtidos, os que apresentaram melhores propriedades foram os resultantes da mistura de serragem/PS (SPS) e celulose/PS (CPS), em que A<sub>BET</sub> encontrada foi de 1241 e 1240 m<sup>2</sup>/g, respectivamente e V<sub>POROS</sub> igual a 0,89 e 0,62 cm<sup>3</sup>/g. Apesar de SPS e CPS apresentarem as melhores propriedades texturais, os materiais contendo PP, nomeados de SPP e CPP, foram escolhidos para adsorção de fenol, visto que eles apresentaram microporos maiores que SPS e CPS. As quantidades máximas de adsorção encontradas foram iguais a 220 e 90 mg/g para CPP e SPP, respectivamente [20]. Já Wen *et al.* (2015) produziu folhas de carbono por meio da carbonização de PS suportado em óxido de magnésio a 700 °C, pelo método *onepot*. O material resultante apresentou 854 m<sup>2</sup>/g, sendo aplicado na remoção de AM com uma quantidade máxima adsorvida de 358,8 mg/g [52].

Somente em 2018, com o trabalho de, de Paula *et al.* um CA foi obtido pela primeira vez a partir de uma “síntese direta” empregando EPS como precursor. Isso só foi possível pelo uso da pressão autogerada no sistema, devido à formação compostos voláteis até a completa aromatização do carbono. O processo de aromatização se dá durante a pirólise do material, em que as ligações entre os monômeros são quebradas liberando pequenas moléculas e hidrocarbonetos aromáticos, que são destilados do sistema. O material mais promissor foi obtido na temperatura de ativação de 800 °C, apresentando uma A<sub>BET</sub> = 2700 m<sup>2</sup>/g. Em experimentos de adsorção empregando AM, foi obtida uma elevada quantidade máxima adsorvida de 1042 mg/g do corante. Além dessa aplicação, outras foram investigadas, como a produção de eletrodos para supercapacitores, visto que o material apresentou baixa resistividade e um valor de capacitância específica de 250 F/g [30].

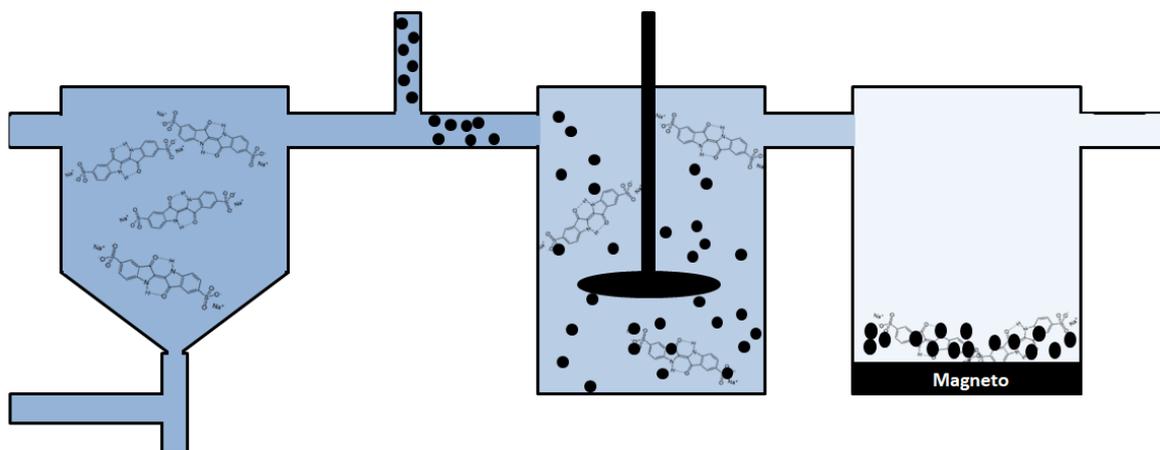
### **1.2.2 Compósitos Ferro/Carbono magnéticos**

Define-se como compósitos os materiais resultantes da dispersão entre dois ou mais materiais em, macro escala, a fim de que o produto final tenha propriedades sinérgicas e deseja-se um desempenho superior em relação aos seus precursores [53]. Os componentes que formam um compósito são chamados de matriz (normalmente possuindo maior fração mássica) ou de carga (também denominada fase dispersa), que ao se combinarem formam um novo material com características distintas dos anteriores. As propriedades resultantes dos

compósitos dependem, obviamente, das propriedades de seus constituintes, das quantidades relativas, da qualidade da dispersão e da tipo de interação carga-matriz [54, 55].

Diversos compósitos podem ser produzidos empregando uma matriz carbonosa e uma carga baseada em fases ou espécies de ferro. Alguns compósitos resultantes podem apresentar características interessantes e úteis como o magnetismo, dependendo da natureza das espécies de ferro presentes. A importância dos compósitos magnéticos é devido às diversas aplicações que esses materiais possuem como na indústria siderúrgica, na construção dos sistemas de ressonância magnética, de tomografia computadorizada e de armazenamento de dados [56] na produção de sensores químicos [57, 58], em processos catalíticos [59] e na purificação da água [60].

Em processos de purificação e tratamento de efluentes aquosos, os materiais magnéticos são vantajosos em relação aos convencionais, devido a sua facilidade em ser manipulado ou retirado da fase líquida por meio de ímãs ou bobinas magnéticas, reduzindo custos operacionais [60-62]. A **Figura 9** traz uma representação esquemática simplificada da aplicação de compósitos magnéticos em sistemas de tratamentos de efluentes. Inicialmente tem-se um tanque contendo o efluente, sendo o material magnético adicionado em seguida. Após a agitação do sistema e um determinado tempo de contato material/efluente, o adsorvente é retirado no sistema por meio de um magneto.

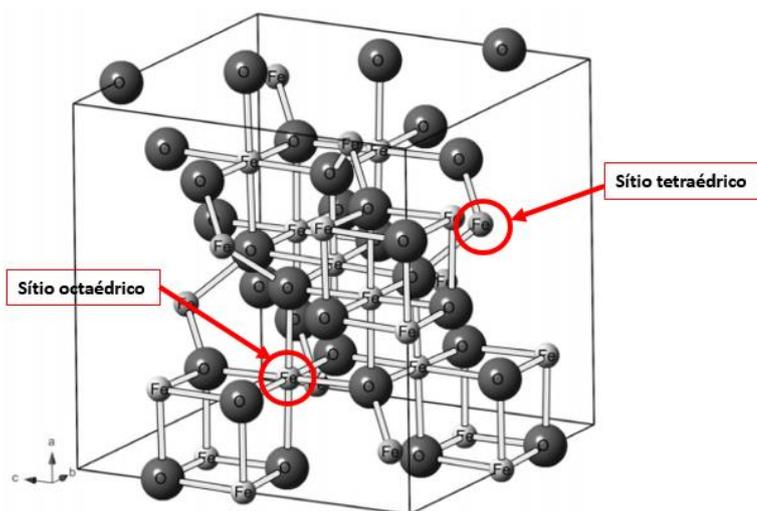


**Figura 9** - Representação de uma planta simplificada com o uso de materiais magnéticos na remoção de contaminantes.

Na superfície terrestre, o ferro é um metal não tóxico, possui grande disponibilidade e existe predominantemente como óxido de  $\text{Fe}^{3+}$ . Outras fases de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro são também comumente encontradas. As principais formas de óxido de ferro são encontradas como: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e

hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [63]. A identificação estrutural desses óxidos e minerais tem sido determinada por meio de técnicas como a Difração de Raio-X e a espectroscopia Mössbauer, podendo ser complementada por técnicas adicionais como a espectroscopia no infravermelho, a microscopia eletrônica de alta resolução e a difração de elétrons [64].

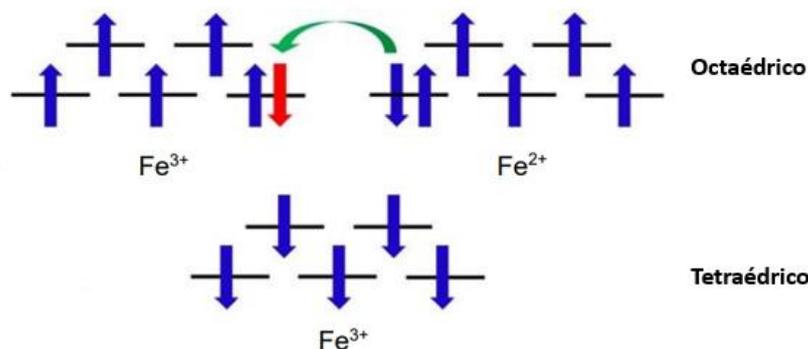
O principal óxido empregado como carga em compósitos a fim de conferir a propriedade magnética é a magnetita. Esse mineral possui estrutura cristalográfica cúbica (grupo de espaço:  $Fd\bar{3}m$ ) cuja célula unitária está representada na **Figura 10**, e é um material negro, ferrimagnético e muito abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares [65].



**Figura 10** - Célula unitária da magnetita (Adaptada) [66].

A característica magnética da magnetita é resultado do alinhamento paralelo dos momentos magnéticos individuais dos centros metálicos que estão acoplados [55]. Esse comportamento é normalmente exibido em materiais contendo elétrons desemparelhados em orbitais  $d$  ou  $f$  que se acoplam com elétrons de orbitais semelhantes, resultando em uma interação capaz de alinhar os spins. Na estrutura da magnetita há íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , coordenados em campo octaédrico, que trocam elétrons constantemente acima de 120 K, convertendo a magnetita de um isolante para um semiconductor, conforme ilustrado na **Figura 11**. Além disso, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em campo octaédrico estão acoplados ferromagneticamente. Já os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , posicionados em sítios octaédricos e tetraédricos, estão acoplados antiferromagneticamente pelo átomo de oxigênio por um mecanismo de supertroca, levando a um pequeno momento magnético resultante considerando apenas a sub-rede de  $\text{Fe}^{3+}$ . Finalmente, o ferrimagnetismo da magnetita é devido aos spins desemparelhados do  $\text{Fe}^{2+}$  em

coordenação octaédrica, que possui momentos de spin individuais com magnitudes diferentes do  $\text{Fe}^{3+}$  em campo tetraédrico [67].



**Figura 11** – Configurações dos *spins* dos elétrons nos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em diferentes geometrias presentes na magnetita (Adaptada) [67].

Diversos trabalhos buscam estudar a aplicação de compósitos magnéticos na remoção de poluentes orgânicos, corantes e metais pesados de matrizes aquosas, em que a sua retirada do sistema se torna mais viável do que a retirada de materiais convencionais não magnéticos [61, 62, 68, 69]. Muitos destes estudos são recentes, como o exemplo de Wong *et al.* (2016) que produziram um compósito magnético  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /carvão ativado a partir de resíduos de casca da palma. Na primeira etapa foi produzido um carvão sem ferro (PBAC), a partir da biomassa, e a partir deste houve a impregnação de uma solução de  $\text{FeSO}_4$ , resultando em um material magnético (MPBAC). PBAC apresentou  $A_{\text{BET}}$  igual a  $731,5 \text{ m}^2/\text{g}$  e um volume total de poros ( $V_{\text{POROS}}$ ) igual a  $0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Verificou-se em MPBAC uma redução de 42% e 34,2% em  $A_{\text{BET}}$  e  $V_{\text{POROS}}$ , respectivamente. O compósito magnético foi utilizado para a remoção de AM, por meio da adsorção, apresentando uma quantidade máxima adsorvida de  $163,3 \text{ mg/g}$  [70].

Em outro trabalho, Gu *et al.* (2019) sintetizaram compósitos magnéticos a base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /carvão ativado, a partir de biomassa de coco para remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  por meio de adsorção. Avaliou-se a melhor proporção mássica para a mistura carvão/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e o material com melhores propriedades texturais (AF1) apresentou uma  $A_{\text{BET}}$  de  $516 \text{ m}^2/\text{g}$  e um  $V_{\text{POROS}}$   $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$ , sendo majoritariamente composto por mesoporos. AF1 apresentou quantidade máxima adsorvida de  $41,6 \text{ mg/g}$  de cobre [69].

Outros precursores carbonosos também são empregados na produção de materiais magnéticos. Como exemplo, Jalali *et al.* (2019) produziram óxido de grafeno magnético (GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A magnetização do óxido de grafeno (GO) foi realizada por meio de um método eletroquímico assistido por ultrassom. O material apresentou uma  $A_{\text{BET}}$  de  $86,28 \text{ m}^2/\text{g}$  e foi

aplicado na remoção de AM. Ao avaliar o efeito do pH na adsorção, foi verificado um pH ótimo igual a 11 com uma capacidade de adsorção de 110,20 mg/g [71].

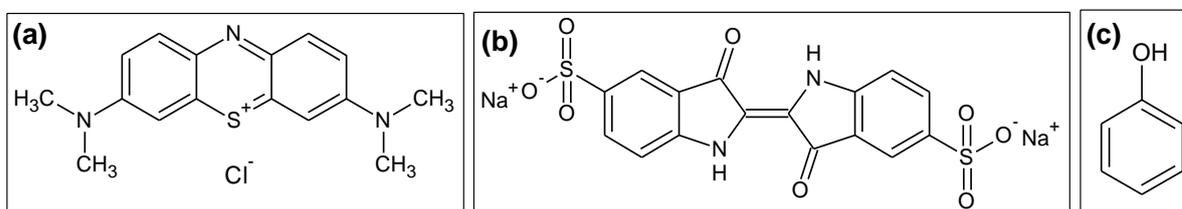
Considerando os compósitos magnéticos oriundos de fontes carbonosas e a base de polímeros, Wang *et al.* (2019) utilizaram o polímero poly(ciclotrifosfazeno-co-4,4'-sulfonil difenol) na síntese de nanotubos magnéticos, modificando a sua superfície com ácido acético glacial. O material obtido (GI-PZSNTs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) apresentou uma A<sub>BET</sub> de 80,55 m<sup>2</sup>/g e um V<sub>POROS</sub> de 0,12 cm<sup>3</sup>/g, sendo classificado como mesoporoso. Os testes de adsorção empregando AM revelaram uma capacidade de adsorção de 47,41 mg/g do corante [72].

### **1.3 Contaminantes em efluentes aquosos**

Considerando as diversas aplicações de CAs e de CA magnéticos, o uso como adsorvente para remoção de contaminantes de efluentes aquosos é uma das mais relevantes. São inúmeros os compostos que compõem os contaminantes oriundos de efluentes domésticos e indústrias e são vários os fatores que agravam a presença de tais compostos nos diversos sistemas hídricos, desde a sua geração em grandes quantidades até o desconhecimento da toxicidade dos subprodutos que podem ser gerados [2]. Alguns estudos relatam danos como a feminização de peixes, a inibição do crescimento de algas, a morte de micro-organismos e a geração de meninas que menstruam mais cedo devido as alterações hormonais [73]. Além disso, os efeitos ao ingerir tais compostos podem ser atribuídos à exposição na ordem de nano ou picogramas, tornando a avaliação do risco à saúde humana e animal ainda mais complexa [74].

Dentre os diversos tipos de poluentes indevidamente descartados, os corantes ou pigmentos devem ser destacados. Estes compostos encontram aplicações em diversos setores industriais (indústrias alimentícias, automobilística, celulose, papel, têxtil, etc.) e cerca de 700 milhões de toneladas de corantes são produzidos anualmente considerando apenas o segmento têxtil [75]. Além disso, considerando toda a cadeia produtiva desse ramo, cerca de 10% dos corantes são dispensados em efluentes sem qualquer tipo de tratamento [76]. Corantes sintéticos ainda possuem baixa taxa de degradabilidade e muitos são nocivos, podem ser bioacumulados e apresentam efeitos carcinogênicos e mutagênicos [77]. Seus altos valores de absorvidade molar também diminuem a penetração da radiação solar nos ambientes aquáticos e ainda aumentam os níveis da demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO). Desta forma, o esgoto oriundo da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os mais diversos setores industriais [77, 78].

No presente trabalho três contaminantes serão empregados para a avaliação do potencial adsorvente dos compósitos magnéticos sintetizados a partir de espumas de poliestireno: azul de metileno (AM), índico de carmim (IC) e hidroxibenzeno (FE), cujas estruturas são representadas pelas **Figura 12 a, b e c**. Esses contaminantes foram escolhidos por suas características físico-químicas distintas que serão pontuadas a seguir.



**Figura 12** - Fórmulas estruturais do (a) AM, (b) IC e (c) FE

O AM (cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)fenazatiônio), MM = 319,86 g/mol, (**Figura 12 (a)**) é um corante catiônico bastante empregado na indústria têxtil, no tingimento de lãs e tecidos de algodão. Apesar de provocar efeitos negativos em sistemas aquáticos, ele não é considerado um corante tão tóxico quanto alguns metais pesados, causando efeitos mais brandos quando ingerido, como vômitos, aceleração cardíaca, diarreia, entre outros [79]. Ele é o corante mais empregado em estudos de adsorção, visto que é considerado um composto modelo no estudo de remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso. Desta forma, grande parte dos trabalhos o emprega em primeiro plano ao estudar aplicações para materiais catalíticos e adsorvivos [79].

Já o IC (3,3'-dioxo-2,2'-bis-indolilideno-5,5'-dissulfonato de sódio) MM = 466,35 g/mol, (**Figura 12 (b)**) é um corante aniônico que pertence à classe de corantes indigóides, que é constituída por um conjunto de corantes que possuem uma estrutura complexa, tornando-os altamente estáveis e resistentes a processos convencionais de tratamento de efluentes [80]. Dentre as diversas aplicações dadas a esse corante destacam-se a sua utilização na indústria têxtil, na coloração de *jeans*, na medicina como tratamento de esôfago de Barrette e em marcações biológicas [81].

Por fim, o hidroxibenzeno (**Figura 12 (c)**) MM = 94,11 g/mol e outros compostos fenólicos são reconhecidos como carcinogênicos e prejudiciais à saúde humana e animal, devido à sua natureza tóxica. A sua presença no meio ambiente, dá-se uma vez que esses compostos são empregados na produção de pesticidas e de resinas fenólicas, e no refinamento do petróleo. Aplicações como essas e a sua elevada solubilidade em água fazem com que eles sejam distribuídos pela natureza em solos e águas superficiais [82].

Dentre os diversos tratamentos disponíveis e empregados na remoção de contaminantes, como a ozonólise, os processos de oxidação avançada (POAs), a biodegradação e a catálise, a adsorção apresenta inúmeras vantagens, como a possibilidade da utilização de resíduos já existentes como material adsorvente, simplicidade, baixo custo de aplicação, a não necessidade do emprego de outros reagentes durante a operação, possibilidade de uso em grande escala e redução no volume de resíduo [1, 83]. Por outro lado, essa metodologia ainda apresenta inconvenientes que devem ser superados tais como a baixa seletividade e sensibilidade, baixa capacidade de adsorção para alguns compostos e baixa capacidade de regeneração do material adsorvente [71, 84]. Ainda assim, muitos estudos apontam a adsorção como um processo de alta eficiência para a remoção de compostos orgânicos, empregando-se uma variedade de materiais, como zeólitas [83], resinas [75], nanomateriais [85, 86] e, principalmente, CAs [87]. Como referência, atualmente os CAs com maior capacidade de adsorção são derivados de fontes grafitizáveis e são capazes de adsorver quantidades acima ou próximas de 1 g de AM por grama de adsorvente empregado [88].

Finalmente, em termos de custos operacionais, processos como POA, ozonólise e catálise tem um custo mais elevado, se comparados ao de adsorção, visto que necessitam de aplicação de fontes de energia, como radiação ultravioleta (UV), de reagentes, como peróxido de hidrogênio e ozônio, e de catalisadores [1, 89].

#### ***1.4 Remoção por adsorção em interface sólido/líquido***

Sendo a *remoção ou partição por adsorção em interface sólido/líquido* a denominação para a principal metodologia empregada neste trabalho, nesta sessão serão apresentados uma breve descrição de seus fundamentos e dos principais modelos empregados na discussão de dados experimentais.

A palavra adsorção é frequentemente utilizada para denominar um processo de separação. No entanto, a adsorção é um fenômeno físico-químico pelo qual a concentração média de equilíbrio de uma dada espécie (também denominada adsorbato) torna-se espontaneamente maior na interface do que nas duas fases que se encontram em contato. Não é correto afirmar que adsorção é a concentração de uma dada espécie na interface porque, devido ao movimento randômico das moléculas de um dado soluto, este estará inevitavelmente com uma dada concentração na interface. Ou seja, a presença de um dado soluto na interface não caracteriza a sua adsorção.

Definimos a quantidade de substância adsorvida de um soluto  $i$  por unidade de área ( $\Gamma_i$ ) em excesso em relação às fases pela relação (2) abaixo,

$$\Gamma_i = \frac{N_{T,i} - N_{\alpha,i} - N_{\beta,i}}{S} \quad (2)$$

em que  $N_{T,i}$  é a quantidade de substância total do soluto  $i$  na interface do sistema,  $N_{\alpha,i}$  e  $N_{\beta,i}$  são os números de mol de  $i$  nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente; e  $S$  é a área da superfície de contato entre as duas fases.

Note que a quantidade  $\Gamma_i$  pode ser positiva ou negativa por definição. Se a quantidade do soluto  $i$  presente na interface do sistema for maior que nas fases  $\alpha$  ou  $\beta$ , tem-se o fenômeno de adsorção. Caso tal quantidade presente na interface seja menor que nas fases  $\alpha$  ou  $\beta$ , não há adsorção. Desta forma, a adsorção só é caracterizada para valores positivos de  $\Gamma_i$ . Além disso, apesar da adsorção ser um fenômeno de superfície, cuja espessura é da ordem de poucos diâmetros moleculares, a interface possui um número de moléculas suficientes para ser caracterizada do ponto de vista termodinâmico. Logo, sendo a adsorção um fenômeno espontâneo, ela ocorre com a diminuição da Energia Livre de Gibbs do sistema.

É importante enfatizar que a existência da interface é condicionada, do ponto de vista termodinâmico, por um excesso de energia livre local. A tensão interfacial ( $\gamma$ ) é definida por esse excesso de energia livre normalizada pela área da interface, à pressão ( $P$ ), temperatura ( $T$ ) e composição ( $n_i$ ) constantes, de acordo com equação (3) abaixo.

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,n_i} \quad (3)$$

Considerando as definições de adsorção e de tensão interfacial, nota-se que tais fenômenos estão interligados. Uma vez que a adsorção envolve a transferência de moléculas para a interface e que esta possui um excesso de energia, podemos concluir que a adsorção ocorre para diminuir o excesso de energia livre de Gibbs da interface e, conseqüentemente, do sistema. Tal conseqüência é resumida pela equação de Gibbs para a adsorção (4), que correlaciona os parâmetros  $\Gamma_i$  e  $\gamma$ .

$$\Gamma_i = - \frac{[\ ]_i}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial [\ ]_i} \right) \quad (4)$$

em que  $[ ]_i$  corresponde à concentração do adsorbato na solução (mol/L);  $R$  é a constante dos gases (L kPa/ K mol); e  $T$  é a temperatura absoluta em que o experimento foi realizado (K).

#### 1.4.1 Isotermas de adsorção

O mecanismo de adsorção pode ser elucidado por meio de um conjunto de parâmetros que ajudam a descrever as interações adsorvente-adsorbato e a superfície do material. Para isso é útil o conhecimento das isotermas de adsorção, que relacionam a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $C_{eq}$ ) e a quantidade adsorvida ( $Q$ ). As condições de equilíbrio se estabelecem quando as concentrações do adsorbato nas fases e, conseqüentemente na interface, tornam-se invariáveis ao longo do tempo. Nesse caso, para um experimento de adsorção em interface sólido-líquido, por exemplo,  $C_{eq}$  pode ser obtido separando-se o sobrenadante e o analisando-o por meio de técnicas analíticas, tais como a cromatografia gasosa ou espectroscopia no ultravioleta ou visível [90]. Finalmente,  $Q$  pode ser determinado pela diferença nas concentrações do adsorbato no início do experimento ( $C_0$ ) e após o equilíbrio ser atingido de acordo com a relação (5) abaixo:

$$Q = \left( \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \right) V \quad (5)$$

em que  $Q$  é a quantidade adsorvida (mg/g)  $C_{eq}$  e  $C_0$  são as concentrações do adsorbato no equilíbrio e no início do experimento (mg/L);  $V$  é o volume de solução (L); e  $m$  é a massa de adsorvente (mg) [91].

Na elucidação do mecanismo de adsorção, dois modelos são comumente utilizados na literatura: o de Langmuir e o de Freundlich. O modelo de Langmuir foi originalmente criado para adsorção de gases em um sólido e leva em consideração as seguintes premissas: (i) há um número determinado de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente e eles possuem a mesma energia; (ii) a adsorção é um processo reversível; (iii) uma vez ocupado, não há como ocorrer futuras adsorções naquele sítio ativo; e (iv) não há interações do tipo adsorbato-adsorbato em sítios vizinhos [92]. A equação (6) apresenta a forma não linear para a isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir.

$$Q = \frac{Q K_l C_{eq}}{1 + K_l C_{eq}} \quad (6)$$

em que  $Q$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg de Adsorbato/ g de material);  $Q$  é a capacidade de adsorção máxima do adsorbato na monocamada (mg de Adsorbato/ g de

material);  $C_{eq}$  é a concentração do adsorbato na fase aquosa e no equilíbrio (mg/L); e  $K_L$  é a constante de afinidade adsorvente-adsorbato (L/mg).

O modelo de Freundlich, cuja equação é representada pela relação (7), foi um dos primeiros modelos empíricos a fim de descrever dados no equilíbrio e características de adsorção em superfícies heterogêneas. É interessante notar que, ao contrário do modelo de Langmuir, o de Freundlich não é o mais adequado para a descrição da faixa linear da isoterma em baixas concentrações ou o patamar formado por uma saturação de monocamada em altas concentrações [92].

$$Q = K_F C_{eq}^n \quad (7)$$

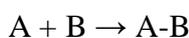
em que  $Q$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg de Adsorbato/ g de material);  $K_F$  é a constante de Freundlich (mg/g)/(mg/L)<sup>n</sup>, e  $n$  (adimensional) indica a magnitude da força de adsorção na superfície heterogênea [93].

Para avaliar se o modelo descreve estatisticamente o sistema, é realizado comumente uma análise do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), levando-se em consideração apenas a qualidade do ajuste. Entretanto, cabe avaliar as premissas específicas de cada modelo, utilizando-o de acordo com a realidade físico-química do sistema em estudo [91].

#### 1.4.2 Cinética de adsorção

Os processos de adsorção levam um tempo até atingir o equilíbrio termodinâmico. Diferentes processos e parâmetros contribuem para esse tempo e, conseqüentemente, para a velocidade do processo de separação tais como: difusão em fase líquida, difusão no interior dos poros, dessolvatação e até a energia de ativação de interação adsorvente-adsorbato.

Para descrever o comportamento cinético em processos adsorptivos na interface sólido-líquido, dois principais modelos são comumente empregados: o de *pseudo*-primeira ordem (PFO) e de *pseudo*-segunda ordem (PSO). Tais modelos se diferenciam pelas ordens relativas ao adsorbato. Para o conhecimento dessas ordens, podemos modelar o processo ao considerar a adsorção como uma reação química entre o adsorbato (A) e o adsorvente (B), em que o produto formado (A-B) é um complexo adsorbato-adsorvente, tal que:



Sendo assim, podemos definir uma lei de velocidade conforme a equação (8) abaixo:

$$v = k[A]^{m_A}[B]^{m_B} \quad (8)$$

em que  $v$  é a velocidade da reação,  $k$  é a constante de velocidade;  $[A]$  e  $[B]$  são as concentrações do adsorbato e do adsorvente, respectivamente (mol/L); e  $m_A$  e  $m_B$  são as ordens em relação à cada componente.

Alguns átomos de carbono que compõem os CAs possuem elétrons desemparelhados e energia potencial em excesso, constituindo o que se denomina de sítios ativos ou centros ativos, em que cada um deles interage de forma diferente com o adsorbato. Não é possível mensurar o número total de sítios ativos ou distingui-los na modelagem. Logo, a contribuição do adsorvente para a cinética do processo é embutida na constante de velocidade, sendo a relação (8) reduzida à relação (9) [94].

$$v = k'[A]^{m_A} \quad (9)$$

em que  $k'$  representa uma constante aparente para a velocidade.

Caso  $m_A$  seja igual a 1, tem-se uma cinética de PFO e caso  $m_A$  seja igual a 2, tem-se uma cinética de PSO. As equações (10) e (11) trazem as soluções, na forma integrada e em termos da quantidade adsorvida, para as cinéticas de PFO e PSO, respectivamente.

$$q_t = Q(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

$$q_t = \frac{Q^2 k_2 t}{1 + Q k_2 t} \quad (11)$$

em que  $q_t$  e  $Q$  são as quantidades adsorvidas (mg/g de adsorvente) no tempo  $t$  (min) e no equilíbrio respectivamente;  $k_1$  (1/min) é a constante de velocidade para PFO e  $k_2$  (g/mg.g) para PSO.

# ***CAPÍTULO 2***

## ***Objetivos***

---

## **2 Objetivos**

O presente trabalho teve como objetivo principal preparar diferentes materiais de carbonos porosos (magnético e não-magnético), a partir de resíduos de poliestireno expandido, e avaliar os seus potenciais como adsorventes de compostos orgânicos.

### **2.1 Objetivos específicos**

- Síntese de carvão ativado (CA) e de compósito de carvão ativado magnético (CAM) oriundo de resíduos de poliestireno expandido;
- Caracterização dos materiais carbonosos quanto às suas propriedades texturais, térmicas, morfológicas e estruturais;
- Avaliação da capacidade de remoção dos contaminantes azul de metileno, índigo de carmim e hidroxibenzeno em diferentes pHs;
- Estudo do mecanismo, da cinética e da termodinâmica de adsorção em pH ótimo;
- Estudo da capacidade de regeneração dos carvões ativados como adsorventes.

## ***CAPÍTULO 3***

***Experimental: Síntese e  
caracterização dos materiais de  
carbono e metodologias aplicadas  
na remoção de contaminantes***

---

### **3 Síntese e caracterização dos materiais de carbono e metodologias aplicadas na remoção de contaminantes**

#### **3.1 Síntese do carvão CA**

O CA foi sintetizado a partir de aproximadamente 15 g de resíduos de poliestireno expandido, por batelada. Este, foi dissolvido em aproximadamente 100,00 mL acetato de etila (*Acros/Organics*, 99,5 %) e, após a dissolução, o volume de solvente reduzido com auxílio de um banho maria. A mistura foi transferida para um tubo de vidro, e este foi acoplado a um reator tubular de aço inox. Em seguida, o reator foi submetido a uma atmosfera de argônio (13 barr) e a um aquecimento de 10 °C/min até 530 °C, permanecendo nessa temperatura por 5 h.. Ao fim da síntese, uma torneira acoplada ao reator foi aberta, para retirada de acetato de etila residual da etapa de dissolução do material de partida. Logo após o resfriamento do reator, o sólido resultante (rendimento de aproximadamente 2,0 g por batelada) foi reservado para a etapa de ativação.

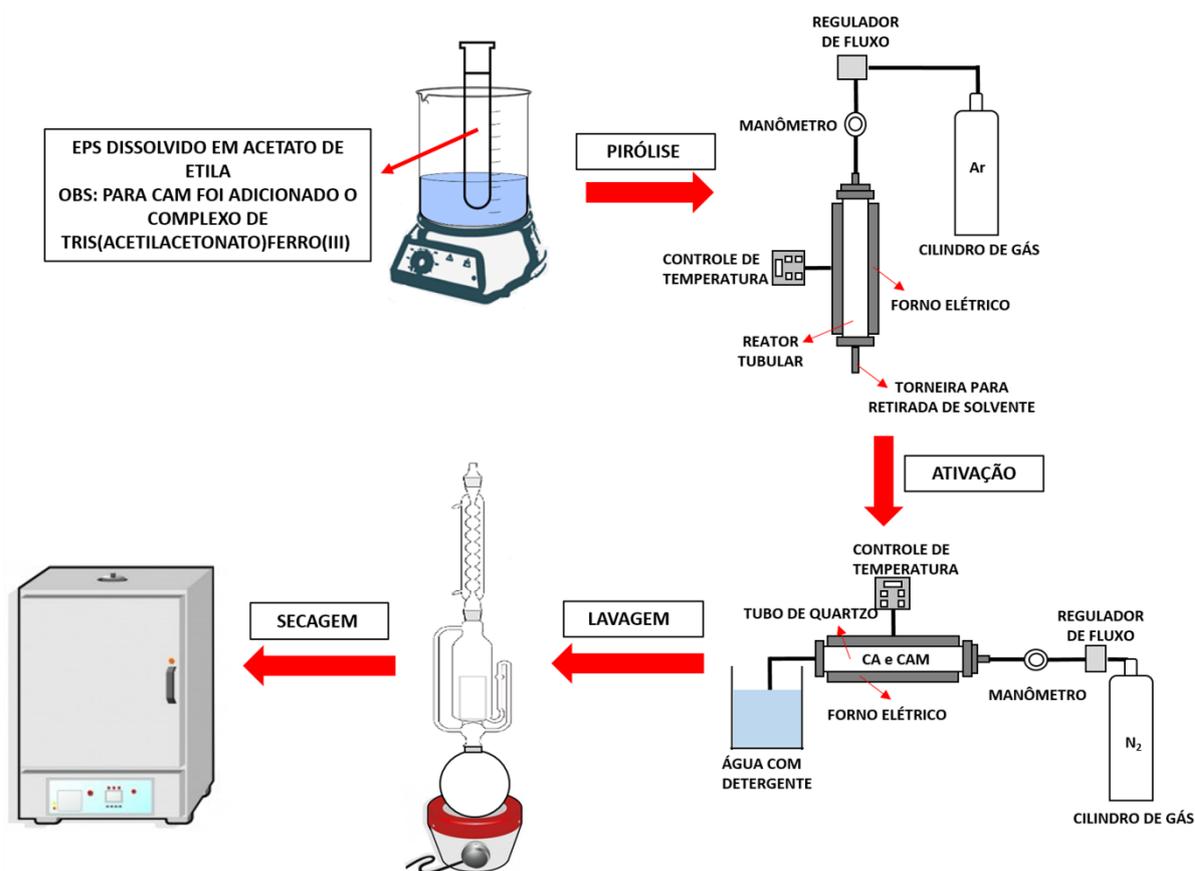
#### **3.2 Síntese do carvão magnético CAM**

Similar à síntese de CA, o CAM foi sintetizado a partir de aproximadamente 15 g de poliestireno expandido, por batelada. Este, foi dissolvido em uma solução contendo 3,2 g de tris(acetilacetato)ferro(III) [Fe(acac)<sub>3</sub>] em aproximadamente 100,00 mL acetato de etila (*Acros/Organics*, 99,5 %) e, após a dissolução, o volume de solvente reduzido com auxílio de um banho maria. A mistura foi transferida para um tubo de vidro, e este foi acoplado a um reator tubular de aço inox. Em seguida, o reator submetido a uma atmosfera de argônio (13 barr) e a um aquecimento de 10 °C/min até 530 °C, permanecendo nessa temperatura por 5 h. Ao fim da síntese, uma torneira acoplada ao reator foi aberta, para retirada de acetato de etila residual da etapa de dissolução do material de partida. Logo após o resfriamento do reator, o sólido resultante (rendimento de aproximadamente 2,5 g por batelada) foi reservado para a etapa de ativação.

#### **3.3 Ativação dos carvões CA e CAM**

A ativação de ambos os materiais seguiu o mesmo procedimento. Este, consistiu na moagem de 2 g do material de carbono obtido no procedimento descrito na seção 3.2 e 3.3 em um moinho analítico de facas (QUIMIS®), adicionando-se, em seguida, 6 g de KOH (FMAIA, 85,0 %) ao material moído. Ambos foram moídos durante 1 min e, a mistura resultante transferida para uma barquinha de aço inox, que foi levada ao forno para o processo de

ativação. O forno foi programado para permanecer na temperatura final de 800 °C por 1 h, seguindo uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (até atingir 800 °C), sob um fluxo de 50 mL/min de N<sub>2</sub>. Após o resfriamento do forno, os materiais foram retirados do sistema e lavados em um aparelho Soxhlet até pH 7. Os sólidos foram filtrados, levados para a estufa a 100 °C por 24 h, e, por fim, separados para o uso. Ao final da presente etapa foi obtido cerca de 1,0 g para CA e 2,0 g para CAM. A **Figura 13** abaixo traz uma representação esquemática de todo o processo de síntese e ativação de CA e CAM.



**Figura 13** – Representação esquemática das etapas envolvidas na síntese e ativação de CA e CAM.

### 3.4 Caracterização dos materiais de carbono

#### 3.4.1 Análise termogravimétrica (TG)

Análises termogravimétricas (TGs) foram conduzidas em um equipamento TGA Q5000 da TA Instruments para a caracterização térmica dos CAs. Os materiais foram depositados em cadinhos de alumina e aquecidos até 800 °C a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup>. Uma atmosfera dinâmica de ar sintético foi utilizada com uma vazão de 20 mL min<sup>-1</sup>.

### **3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As micrografias dos CAs foram obtidas no microscópio FEI QUANTA 200, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. As amostras de CA e de CAM foram depositadas sobre uma fita de carbono condutora, cortada e colada sobre um suporte para microscopia. Não foi utilizado nenhum procedimento de recobrimento de amostras em nenhum caso. As imagens foram obtidas sob tensão de aceleração de 15 kV, corrente de  $6 \times 10^{-11}$  A e pressão de  $5 \times 10^{-7}$  torr. Para análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), as amostras de CA e de CAM foram depositadas sobre substrato de silício a partir de dispersões em álcool isopropílico em ultrassom.

### **3.4.3 Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX)**

As medidas de difração de raios-X (DRX) de pó foram realizadas para a caracterização estrutural do CAM e reconhecimento das fases das espécies de ferro. As medidas foram feitas em um difratômetro Siemens-D5000, utilizando um tubo de cobre, em uma faixa de 10 a 70° (2 $\theta$ ), a uma velocidade de varredura de 1,0000°/min e com resolução de 0,0500°. A indexação das fases cristalográficas foi feita com o auxílio do software Crystallographica Search-Match produzido pela International Centre for Diffraction Data (ICDD). Os planos foram avaliados segundo o *software Xpowder*<sup>TM</sup>.

### **3.4.4 Espectroscopia Mössbauer**

Espectros Mössbauer foram obtidos utilizando um espectrômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250, com aceleração constante, fonte de <sup>57</sup>Co em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente. As medidas foram feitas sem aplicação de campo magnético externo em temperatura ambiente. Os espectros foram ajustados usando programa numérico desenvolvido por R. A. Brand, conhecido como "NORMOS". As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

### **3.4.5 Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio**

As características texturais dos materiais de carbono CA e CAM foram obtidas a partir de suas isotermas de N<sub>2</sub> a 77K, realizadas em um equipamento AUTOSORB-1 da Quantachrome Instruments. O tratamento dos dados foi realizado no software Quantachrome ASiQwin. A área superficial específica total foi determinada utilizando o formalismo de

Brunauer–Emmett–Teller (BET) (12), enquanto o volume de microporos, tamanho médio de poros e área superficial dos microporos foi calculado aplicando-se o modelo de Dubinin–Radushkevich (13). O volume total de poros foi obtido a partir da isoterma de N<sub>2</sub> na pressão parcial de  $P/P_0 = 0.994$  para CA e a 0.985 para CAM. O volume total de mesoporos foi calculado pela subtração do volume total pelo volume de microporos.

$$\frac{p}{n^a (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C - 1) p}{n_m^a C p^0} \quad (12)$$

em que  $n^a$  é a quantidade adsorvida na pressão relativa  $p/p^0$ ;  $n_m^a$  é a capacidade da monocamada; e  $C$  corresponde à entalpia de adsorção na primeira camada de adsorção.

$$\log W = \log W_0 - \ln(10) \left[ \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \right] \log^2 \left( \frac{P^0}{P} \right) \quad (13)$$

em que  $W$  é o volume do adsorbato condensado nos microporos a uma temperatura  $T$  e uma pressão parcial  $P/P^0$ ;  $W_0$  é o volume total de microporos disponíveis para o adsorbato;  $\beta$  é a constante de afinidade para um dado adsorbato;  $E_0$  é a energia característica; e  $R$  é a constante dos gases.

As distribuições de poros foram obtidas pelo método QSDFT (Teoria funcional da densidade sólida extinta, ou do inglês: *Quenched Solid Density Functional Theory*).

#### 3.4.6 Potencial zeta (PZ)

Os valores de potencial zeta (PZ) foram obtidos por meio de medidas de mobilidade eletroforética usando a equação de Smoluchowski, e calculados como a média de 3 medidas independentes obtidas da média de 10 contagens. As amostras dos materiais foram usadas em de 1 mg/L nos pHs 3, 5, 7, 9 e 11, ajustados com NaOH ou HCl. Os dados foram obtidos por meio do equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK).

#### 3.4.7 Teste de lixiviação de ferro por espectrometria de absorção atômica (EAA)

Para avaliar uma possível lixiviação das fases de Fe presentes em CAM em solução aquosa, foi realizado a medida do teor de Fe por espectrometria de absorção atômica (EAA) em um espectrômetro modelo Hitachi-Z8200. Nesse experimento, uma solução de AM (concentração inicial de 3,7 mmol/L, em pH 3) foi colocada em contato com CAM por 48 h a 25 °C e ao final desse tempo a concentração de Fe foi quantificada no sobrenadante contendo

AM. Os dados referente à análise, bem como a curva de calibração estão dispostos no **Anexo 5**.

#### **3.4.8 Determinação do teor total ferro por EAA com chama**

Mediu-se 100 mg de CAM em um frasco do tipo *erlenmeyer*, adicionando-se em seguida 5,00 mL de ácido clorídrico (10% (v/v)). Colocou-se o frasco *erlenmeyer* sobre chapa aquecedora a (100-150) °C, cobrindo-o com vidro de relógio e o agitando ocasionalmente. Manteve-se o refluxo por 2 horas. Filtrou-se a solução, ainda quente, diretamente em um balão volumétrico de 25,00 mL. Completou-se o volume com água após a solução ter atingido a temperatura ambiente. Após calibrar o equipamento, realizou-se a leitura da absorbância em um instrumento (Espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 100 da PerkinElmer). A análise foi realizada em duplicata.

#### **3.4.9 Medidas de resistividade elétrica pelo método de 4 pontas**

A condutividade elétrica foi medida nos discos moldados e preparados pela mistura de 90% m/m de CA e de CAM e 10% m/m de politetrafluoretileno usando um sistema de sonda de quatro pontas (Keithley, EUA, modelo 238 High Current Source Measure Unit). O cálculo da resistividade depende, além da resistência medida, da geometria e da natureza das pastilhas e do suporte, sendo necessário e utilizado fatores de correção baseados na referência citada [95].

#### **3.5 Aplicação dos materiais na adsorção de contaminantes orgânicos**

Como contaminantes orgânicos foram empregados o azul de metileno (AM), o índigo de carmim (IC) e o hidróxibenzeno (FE). Os pHs de todas as soluções utilizadas foram ajustados utilizando-se soluções de NaOH e HCl concentradas, e um pHmêtro KASVI, calibrado com tampões (Marca: NEON) em pH 4 (Biftalato de sódio/NaOH – Lote: 36499) e em pH 7 (Fosfato dissódico/fosfato de sódio monobásico – Lote: 36495). As leituras de absorbância de AM ( $\lambda = 660$  nm) e de IC ( $\lambda = 620$  nm) foram realizadas em um colorímetro do tipo AAKER Solutions LTDA (modelo CL-3004 PHOTOMETER), e de FE ( $\lambda = 269$  nm) em um equipamento UV/Vis (Shimadzu UV2550). Curvas analíticas de cada adsorbato foram levantadas para quantificar os analitos em cada experimento, com uma concentração variando entre  $2,7 \cdot 10^{-6}$  –  $2,7 \cdot 10^{-5}$  mol/L para AM e IC e entre  $1,4 \cdot 10^{-5}$  –  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/L para FE. A quantidade adsorvida (**Q**) (mg/g) foi calculada usando a relação **(14)**.

$$Q = \frac{1000 (C_o - C_{eq}) V MM}{m} \quad (14)$$

em que  $C_o$  é a concentração inicial (mol/L);  $C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio (mol/L);  $V$  é o volume de solução de contaminante empregado em cada tubo (L);  $MM$  é a massa molar de cada analito (g/mol) e  $m$  é a massa de material adsorvente utilizada (g).

### 3.5.1 Avaliação do pH ótimo de adsorção

Para avaliar o pH ótimo de adsorção dos contaminantes em cada material carbonoso, foram preparados 50 mL de soluções de AM, IC e FE com concentrações de 3,7 mmol/L (AM = 1183,5 mg/L; IC = 1725,5 mg/L; Fe = 348,2 mg/L), ajustadas nos pHs 3, 5, 7, 9 e 11. Assim, no total, para cada adsorbato, foram preparadas 5 soluções. A concentração escolhida, foi determinada experimentalmente, uma vez que nela os adsorbatos saturam ambos os materiais de carbono. O ensaio foi realizado em duplicata, de forma a utilizar 20,00 mL de cada solução e aproximadamente 15 mg de cada material, em cada tubo. Os tubos foram agitados e colocados para a adsorção em um banho termostatizado do tipo FANEM<sup>®</sup> (Modelo: BM-100) a 25 °C, ao abrigo da luz, por 48 h. Em seguida, foram realizadas as leituras das absorvâncias e o cálculo das quantidades adsorvidas.

### 3.5.2 Isotermas de adsorção

Após a determinação do pH ótimo de cada analito em cada carvão ativado, foram levantadas 6 isotermas de adsorção (3 adsorbatos e 2 adsorventes). Os experimentos foram realizados em duplicata, de forma que cada isoterma contivesse um total de 8 pontos experimentais obtidos com diferentes concentrações iniciais, em tubos com 20,00 mL de solução e 15 mg de adsorvente. Para cada adsorbato preparou-se uma solução estoque com concentração aproximada de 3,5 mmol/L, em seu pH ótimo para adsorção determinado previamente. Esta solução estoque foi diluída da seguinte maneira: no tubo 1 (de concentração mais diluída) foi adicionado 1 mL desta, no tubo 2 foi adicionado 2 mL, no tubo 3 foi adicionado 3 mL e assim sucessivamente. Após adicionar o respectivo volume da solução estoque, o volume total de cada tubo foi completado para 20 mL. Os tubos foram agitados e colocados em banho termostatizado a 25 °C, ao abrigo da luz, por 48 h. Em seguida, foram realizadas as leituras das absorvâncias.

### 3.5.3 Estudos de cinética

Os estudos cinéticos foram realizados de diferentes formas para cada adsorbato, de forma que as quantidades de cada material, as concentrações e os volumes de solução empregados foram diferentes em cada experimento. Esse ajuste experimental foi necessário para que fosse possível medir a evolução da adsorção nos tempos estabelecidos, uma vez que cada adsorbato satura os adsorventes em tempos diferentes. Tal abordagem é válida, pois o parâmetro avaliado nas modelagens cinéticas, a constante de velocidade, só é dependente da temperatura e não da quantidade de material, da concentração e volume das soluções utilizadas. Todos os experimentos foram conduzidos a 25 °C, em pH ótimo previamente determinado (AM (pH = 9), IC (pH = 3) e FE (pH = 7)), e consistiram em:

- Para AM foram empregados 0,60 mg de cada material em 5 mL de uma solução de concentração igual a  $5 \times 10^{-5}$  mol/L. Foram realizadas medidas a cada 5 min, durante 1 hora, sendo 3 min de agitação, 1 min de centrifugação (4000 rpm, CENTRIBIO) e 1 min de descanso para a leitura no mesmo tubo.
- Para IC foram empregados 0,61 mg de CA e 0,48 mg de CAM em 5 mL de uma solução de concentração igual a  $4,57 \times 10^{-5}$  mol/L. Foram realizadas medidas a cada 5 min, durante 1 hora, sendo 3 min de agitação, 1 min de centrifugação (4000 rpm, CENTRIBIO) e 1 min de descanso para a leitura no mesmo tubo.
- É importante ressaltar que, ao contrário dos demais adsorbatos, as medidas de cada tempo para FE foram realizadas de forma independente. Um filtro (*Hydrophilic* PVDF 0,45  $\mu\text{m}$  – Milipore Millex – HV) foi acoplado na extremidade de uma seringa. Para FE foram empregados 0,75 mg de cada material em 10 mL de uma solução de concentração igual a 1,13 mmol/L. A solução foi colocada em contato com o material dentro da seringa nos tempos iguais a 0,5, 1, 3, 5, 10 e 30 min, mantendo-se agitação em todo tempo. Ao fim de cada tempo, o êmbolo de cada seringa era empurrado de forma que fossem retiradas alíquotas para as leituras.

### 3.5.4 Avaliação da capacidade de regeneração dos carvões ativados

Para avaliar a capacidade de regeneração dos carbonos, 15 mg de CA ou de CAM foram adicionados a 20 mL de uma solução de AM (pH = 9) com uma concentração inicial de 3,5 mmol/L, sendo a mistura agitada e deixada em repouso por 24 h em um banho

termostatizado a 25 °C. Após 24 h, a suspensão foi centrifugada e a quantidade adsorvida determinada. Os sólidos foram recuperados por filtração, secos a 120 °C por 2 h e depois calcinados a 400 °C (10 °C/min), sob uma vazão de N<sub>2</sub> de 100 mL/min por 2 h em forno vertical, para remoção do corante [70]. Cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção foram realizados utilizando o mesmo procedimento.

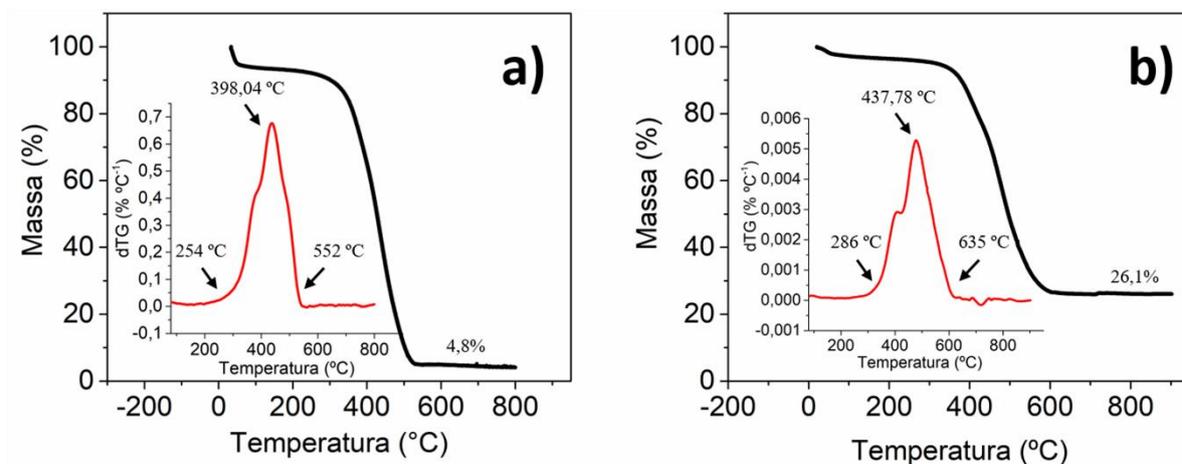
***CAPÍTULO 4***  
***Resultados e Discussões***

---

## 4 Resultados e discussões

### 4.1 Caracterização dos carvões ativados

Nessa sessão serão discutidos os principais resultados oriundos das caracterizações físico-químicas, morfológicas e espectroscópicas dos materiais de carbono avaliados como adsorventes. A **Figura 14** apresenta as curvas TG e dTG para (a) CA e (b) CAM.



**Figura 14** - TGs e dTGs de (a) CA e (b) CAM.

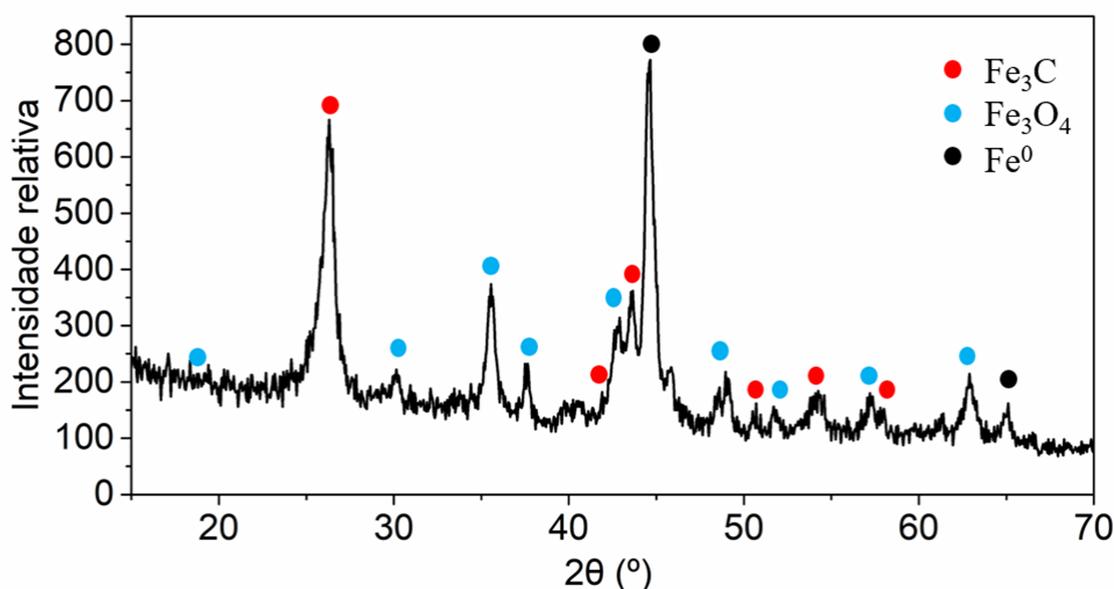
As curvas TG, para ambos os materiais, apresentam dois eventos térmicos principais em atmosfera de ar sintético. As faixas de temperatura para cada evento podem ser melhor distinguidas avaliando as dTGs. O primeiro evento ocorre entre 25 e 120 °C e está associado com a eliminação de água fisissorvida [91].

O segundo evento, está relacionado com a decomposição do material de carbono, iniciando em temperaturas mais elevadas para CAM (286 °C) em relação ao CA (254 °C), com perdas de massa de 88,1% e 69,4%, respectivamente. O aumento na temperatura inicial de degradação de CAM (~30 °C) indica que sua estrutura é mais organizada, e, conseqüentemente, mais estável. Isso também pode ser justificado pela presença de ferro na matriz, que catalisa o processo de grafitação em materiais de carbono porosos [96].

Apesar da decomposição do material de carbono em CA, nota-se ainda um resíduo de 4,8% que pode ser atribuído à formação de algum óxido de potássio residual da etapa de ativação. Já a perda de massa para CAM é menor devido ao conteúdo de espécies de ferro que reduzem a fração mássica de carbono e geram um resíduo nas curvas TG de 26,1%, referente aos óxidos de ferro gerados ao fim da análise. Ainda com relação a perda de massa principal, é interessante notar que para CAM a faixa de temperatura do evento é maior ( $\Delta T = 349$  °C) em relação ao CA ( $\Delta T = 298$  °C). É provável que as alterações nas fases de ferro ocorram

durante a oxidação do material de carbono em meio contendo oxigênio, justificando esse evento [97]. Finalmente, nota-se o pico para a decomposição térmica principal em CAM é centrado em 437,78 °C e a uma temperatura 39,74 °C acima, em relação à CA. Esse resultado indica que as espécies de ferro no compósito CAM têm forte interação com a estrutura carbonosa em toda a extensão da amostra.

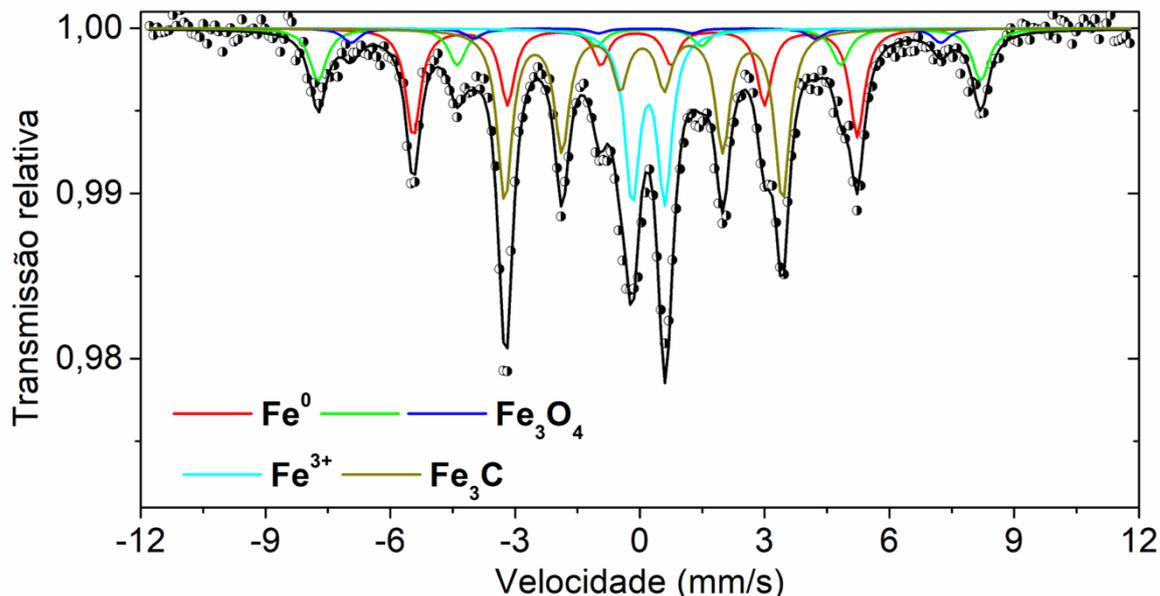
Após o processo de síntese, a análise de absorção atômica, pós abertura de amostra, mostrou que CAM é composto por 14,2% m/m de espécies metálicas de ferro (cálculo *vide Anexo 1*). Para investigar a natureza dessas fases presentes em CAM, medidas de DRX foram realizadas. A **Figura 15** apresenta o padrão de difração obtido, sendo os picos indexados pelo software *Crystallographica-Search Match*<sup>®</sup>.



**Figura 15** - Padrão de DRX do CAM.

Três fases de ferro principais foram identificadas em CAM: Fe<sup>0</sup>, Fe<sub>3</sub>C e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. CAM apresenta em seu difratograma picos em  $2\theta = 18,3^\circ, 30,07^\circ, 35,44^\circ, 37,12^\circ, 43,05^\circ, 53,56^\circ, 57,11^\circ$  e  $63^\circ$ , que são atribuídos aos planos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, característicos da magnetita (JCPDS 01-1111). Os sinais localizados em  $2\theta = 44,68^\circ$  e  $65,04^\circ$  são atribuídos aos planos (110) e (200), referentes à Fe<sup>0</sup> (JCPDS 87-0721). Por fim, foram identificados os picos em  $2\theta = 26,38^\circ, 42,86^\circ, 43,75^\circ, 51,83^\circ, 54,44^\circ$  e  $57,99^\circ$ , referentes aos planos (020), (211), (102), (122), (230) e (301), respectivamente, para o Fe<sub>3</sub>C (JCPDS 35-0772). A presença de picos largos sugere a presença de cristalitos menores, para todas as fases identificadas. O tamanho dos cristalitos foi obtido pela Equação de Sherrer (**Anexo 2**), sendo eles iguais a 16,8 nm para Fe<sup>0</sup>, 16,6 nm para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e 13,3 nm para Fe<sub>3</sub>C.

As espécies  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são as que conferem as propriedades magnéticas ao CAM e podem ser quantificadas por espectroscopia Mössbauer. A **Figura 16** apresenta o espectro Mössbauer para CAM.



**Figura 16** - Espectro Mössbauer obtido a 25 °C para CAM.

O espectro é composto por três sextetos que são atribuídos ao  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (em verde e azul escuro) e ao  $\text{Fe}^0$  (em vermelho), um duplete que pode ser resultante de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em fase oxídica superparamagnética (em azul claro), e um quarteto proveniente do  $\text{Fe}_3\text{C}$  (verde escuro) [36, 98]. Os parâmetros hiperfinos obtidos do espectro estão resumidos na **Tabela 3** que contém as áreas relativas dos sinais e que se correlacionam com porcentagem de cada fase de ferro presente em CAM.

**Tabela 3** - Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para CAM.

Material	Fases	$\delta$ (mm/s) ( $\pm 0,05$ )	$\Delta/2\epsilon q$ (mm/s) ( $\pm 0,05$ )	$B_{\text{HF}}$ (T) ( $\pm 0,2$ )	AR (%) ( $\pm 1$ )	
CAM	$\text{Fe}^0$	0,00	0,00	33,1	24	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,31	0,00	49,3	15
		$\langle \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \rangle$	0,50	0,00	43,9	5
	$\text{Fe}_3\text{C}$	$\text{Fe}^{3+}$	0,17	0,03	20,8	38
	$\text{Fe}^{3+}$		0,30	0,78	--	18

$\delta$  = deslocamento isomérico em relação ao  $\alpha$ -Fe,  $\epsilon$  = deslocamento quadrupolar,  $\Delta$  = desdobramento quadrupolar,  $B_{HF}$  = campo hiperfino,  $AR$  = área relativa ao subespectro;  $[\ ]$  ferro coordenado em sítios tetraédricos; e  $\langle \rangle$  em sítios octaédricos.

Com relação a composição das fases de ferro em CAM, tem-se 24% de  $Fe^0$ , 20% de  $Fe_3O_4$ , 38% de  $Fe_3C$  e 18% de  $Fe^{3+}$  disperso/nanoestruturado pelo material. É importante ressaltar que a fase de  $Fe^{3+}$  dispersa pelo material não foi observada no difratograma obtido. Devido ao pequeno tamanho das partículas superparamagnéticas ( $< 20$  nm), elas exibem uma resposta magnética fraca frente a campos magnéticos moderados. Desta forma, o parâmetro hiperfino  $B_{HF}$  para essa fase não pode ser obtido [99]. Em dois trabalhos publicados por Pinto *et al.*, (2018), os materiais contendo ferro, sendo um a base de lama vermelha proveniente de rejeito, também apresentaram em sua estrutura a fase de  $Fe^{3+}$  nanoestruturado. Os autores sugerem que isso ocorre em razão da possibilidade dessa fase estar presente como uma fase amorfa de óxido e hidróxido de ferro [100, 101].

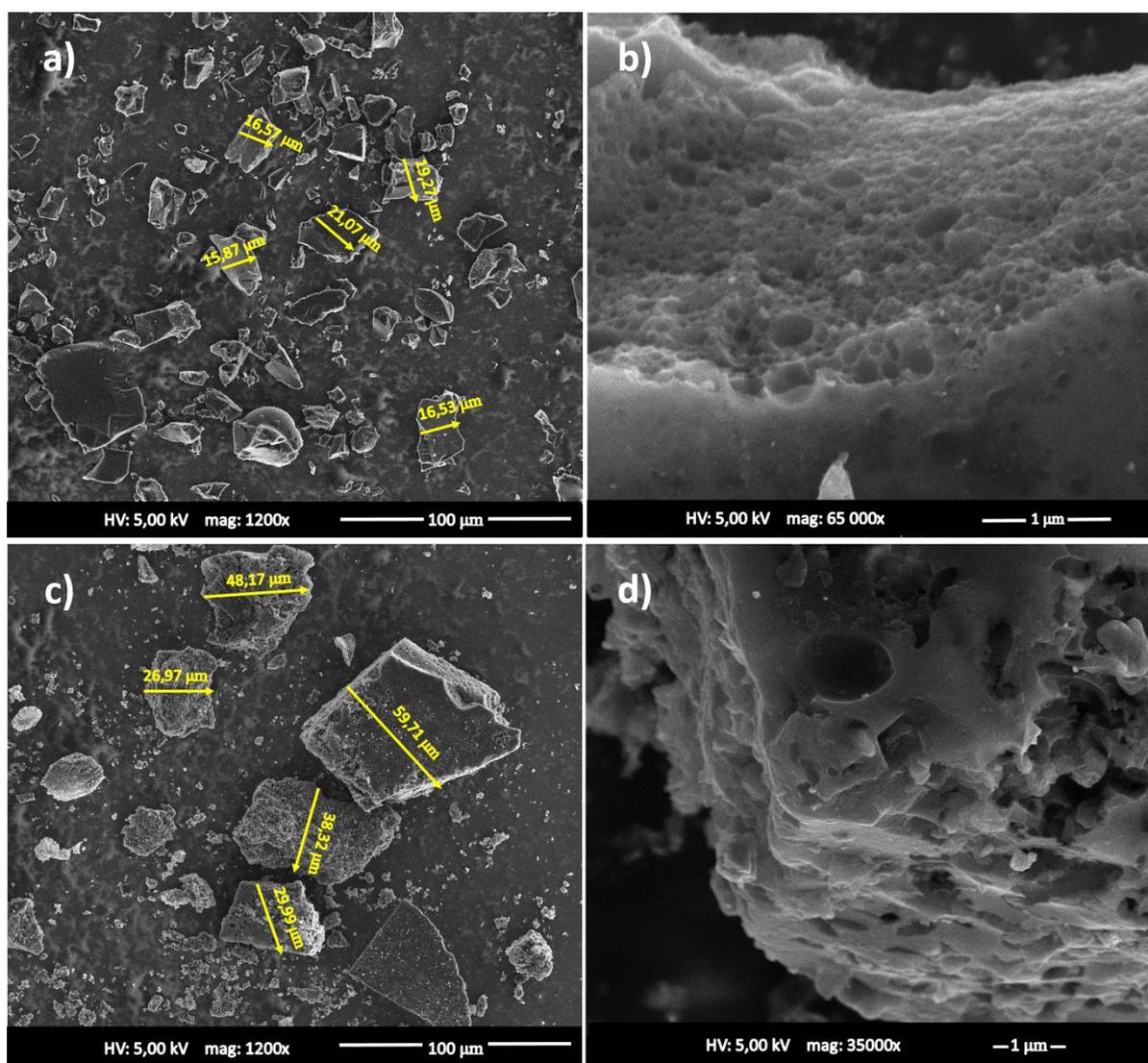
Apesar da magnetita não ser a fase majoritária, seu conteúdo mostra que além das condições de síntese empregada serem favoráveis para obter compósitos ferro/CA de alta qualidade, também são suficientes para conferir magnetismo ao material, conforme ilustrado na **Figura 17**. Em um trabalho publicado previamente, alguns óxidos não magnéticos (hematita e goethita) e maghemita foram obtidos. De acordo com os autores, algumas etapas são necessárias para a conversão desses óxidos à magnetita, a fim de aumentar a magnetização do material [96]. No presente trabalho essas etapas não foram necessárias.



**Figura 17** - CAM suspenso por um ímã.

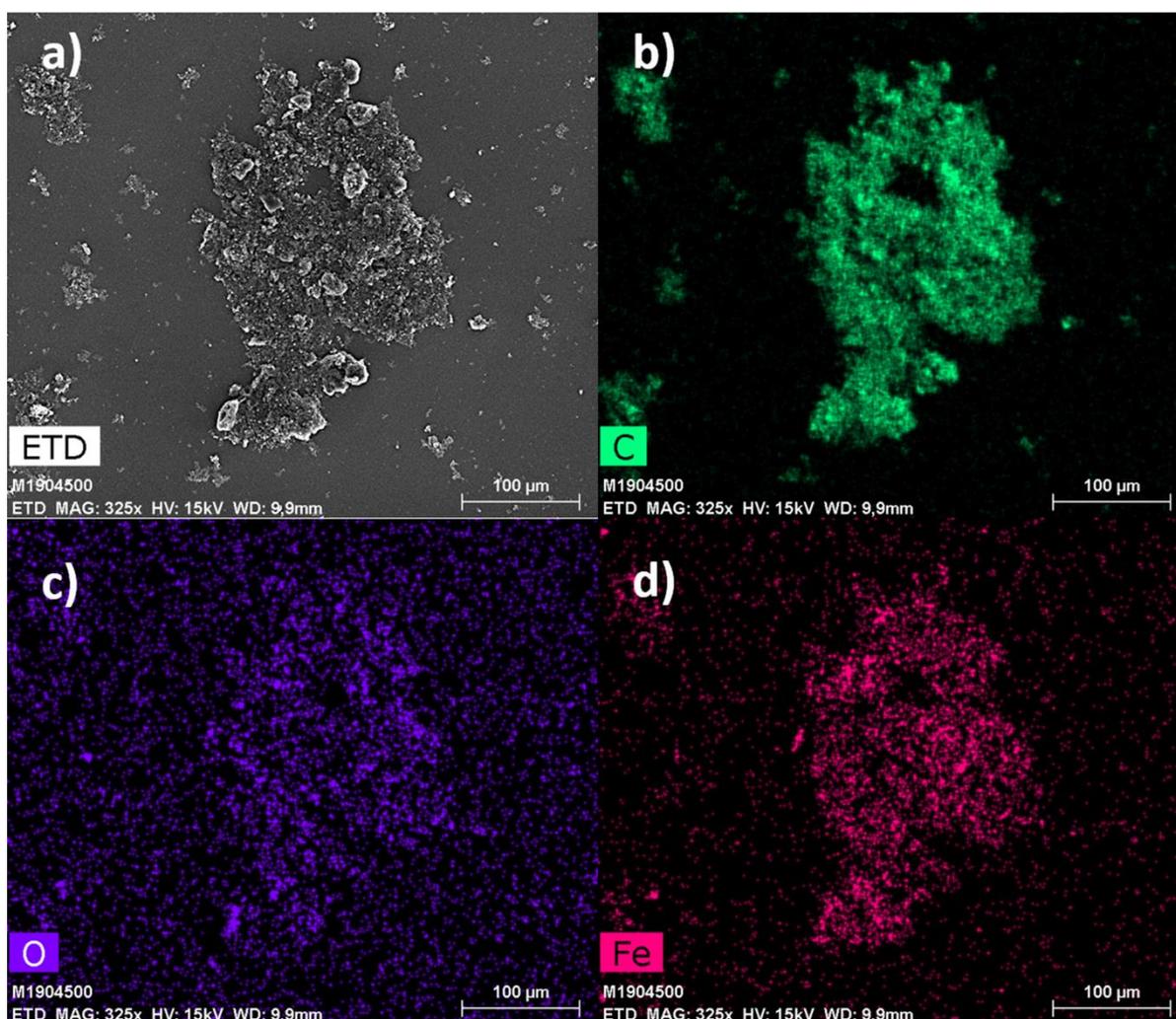
Por outro lado, CAM possui elevado conteúdo de  $Fe_3C$  (38%). Molina-Sabio *et al.* (2013) reportou esse efeito na síntese de carvões ativados preparados por meio da pirólise de alcatrão de etileno com acetilacetatos de metais dissolvidos. Segundo os autores, a presença de ferro na etapa de ativação induz à recristalização do carbono e, assim, à formação de carbetos [96].

As imagens obtidas por MEV foram empregadas para avaliar a morfologia dos carvões ativados sintetizados. A **Figura 18** apresenta as micrografias para (a) CA e (c) CAM, e suas respectivas ampliações em (b) e (d). Nota-se que ambos os materiais são compostos por partículas sem orientação e tamanho preferencial. Entretanto, não é possível descartar influências da dispersão dos materiais durante o preparo de amostra e do processo de moagem. Nas ampliações obtidas, nota-se os canais (ainda em escala de supermacroporos) geradas na ativação.



**Figura 18-** Imagens de MEV obtidas em (a) e (b) para CA e em (c) e (d) para CAM.

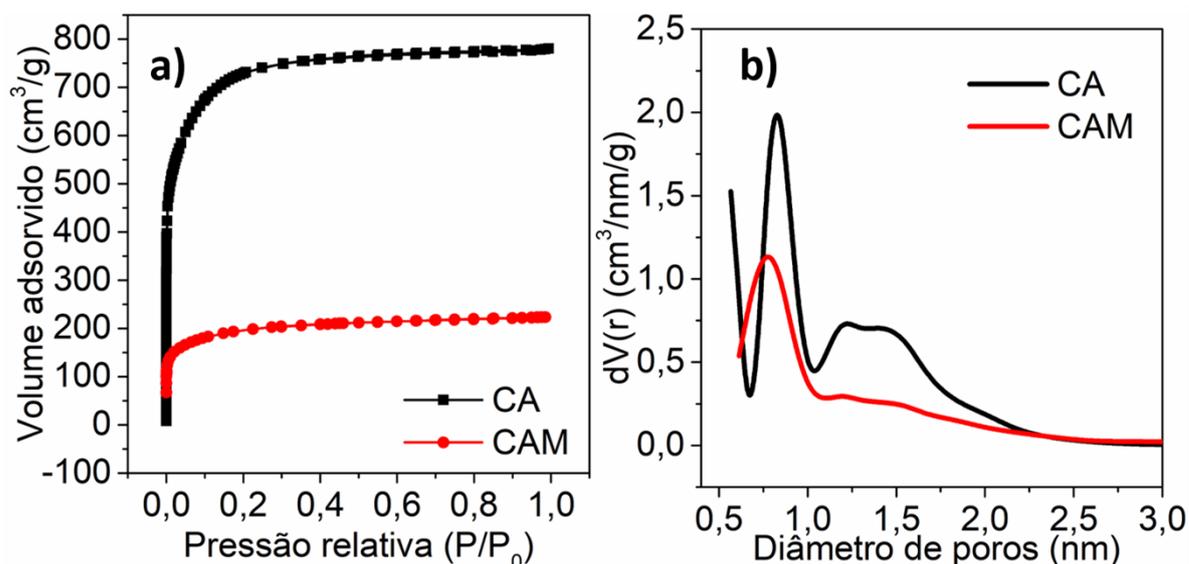
As medidas de MEV ainda foram empregadas para a obtenção de um mapeamento elementar em CAM. A **Figura 19** apresenta a (a) imagem para CAM e os respectivos mapas para (b) C, (c) O e (d) Fe obtidos por EDS.



**Figura 19** – (a) Micrografias obtidas por MEV e mapas de distribuição de (b) carbono, (c) oxigênio e (d) ferro presentes em CAM obtidos por EDS.

A característica mais notável dos mapas químicos de CAM está na distribuição de Fe que se sobrepõe à de C. Isso é indicativo de uma formação homogênea das fases de ferro em toda a extensão do material carbonoso e que justifica a diferença encontrada em estabilidade térmica entre CA e CAM. De acordo com Molina-Sabio *et al.* (2013), a homogeneidade obtida na distribuição das fases de ferro é esperada para o tipo de síntese empregada. Esta é considerada uma das vantagens de se dissolver compostos metálicos junto ao precursor de carbono [96].

O conhecimento das propriedades texturais é fundamental para a aplicação de materiais porosos como adsorventes. A **Figura 20** apresenta em (a) as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e em (b) as curvas distribuição de poros para CA e CAM.



**Figura 20** – (a) Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e (b) curva de distribuição de poros para CA e CAM.

As isothermas de ambos os materiais podem ser caracterizados como do Tipo I (classificação IUPAC), típicas de materiais microporosos [23]. A presença de um “joelho” mais largo na transição de baixas para altas pressões, revelado pelas isothermas, indica uma distribuição de poros ampla. Isso é corroborado pela curva de distribuição de poros (**Figura 20b**), calculada pelo método QSDFT. Esta, se mostra semelhante para ambos os materiais, sendo formados por poros com diâmetros menores que 2,5 nm. Além disso, CA e CAM possuem um elevado teor de microporos com distribuição centrada em aproximadamente 0,8 nm, atestando a semelhança entre as estruturas porosas.

Apesar das similaridades na estrutura porosa dos materiais, evidenciadas pelos perfis das isothermas e nas curvas de distribuição de poros, é evidente que CA possui maior capacidade de adsorção de N<sub>2</sub> em relação à CAM. Os altos volumes de adsorção evidenciam uma elevada área superficial específica ( $A_{\text{BET}}$ ) e alto volume total de poros ( $V_{\text{POROS}}$ ). Isso é esperado, uma vez que em CAM as espécies de ferro não contribuem para a adsorção de N<sub>2</sub> [96] e representam uma fração mássica alta. A **Tabela 4** resume os principais parâmetros texturais obtidos a partir das isothermas e da aplicação dos formalismos BET e de Dubinin–Radushkevich (**Anexo 3**).

**Tabela 4** - Propriedades texturais para CA e CAM obtidos por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K.

Material	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>MICRO</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>POROS</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICRO</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MESO</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
CA	2562,12	1531,15	1,208	0,93	0,277
CAM	672,41	425,91	0,345	0,27	0,079

Considerando as áreas superficiais específicas (A<sub>BET</sub>), CA possui valor de A<sub>BET</sub> e V<sub>POROS</sub> elevados (2562,12 m<sup>2</sup>/g; 1,208 cm<sup>3</sup>/g) e da ordem dos adsorventes derivados de fontes grafitizáveis, que se destacam pelas suas propriedades texturais [71, 91, 102]. O procedimento empregado para a obtenção deste CA foi reportado pela primeira vez por de Paula *et al.* (2018) como a primeira “síntese direta” a partir de EPS. Mesmo não sendo um precursor grafitizável, o emprego de EPS possibilitou a obtenção de um material de elevada área superficial (> 2000 m<sup>2</sup>/g), da mesma ordem de precursores grafitizáveis e com elevada capacidade de adsorção [88, 103].

Por outro lado, em CAM o valor de A<sub>BET</sub> e V<sub>POROS</sub> é reduzido em 73,8% e 66,4%, respectivamente, em relação ao CA. Contudo, essa redução é esperada, visto que as espécies de ferro não contribuem para a adsorção de N<sub>2</sub> e se apresentam em elevada quantidade (14,2 % m/m) [96]. Não obstante, é interessante notar que as mesmas proporções relativas de micro e mesoporos em CA são mantidas CAM. Em CA, do volume total de poros (V<sub>POROS</sub>), 76,99% correspondem a microporos e 22,93% a mesoporos. Já em CAM essa proporção se mantém, sendo 78,26% de microporos e 22,90% de mesoporos.

Embora A<sub>BET</sub> e V<sub>POROS</sub> tenham sido reduzidos em CAM, esses valores ainda mantêm o potencial desse material como adsorvente. Além de ser oriundo de um resíduo plástico inconveniente e de possuir fases que conferem magnetismo, CAM ainda possui valores de A<sub>BET</sub> e V<sub>POROS</sub> maiores ou entre os valores encontrados para os melhores compósitos adsorventes magnéticos relatados na literatura (**Tabela 5**). Considerando precursores plásticos, em um trabalho publicado por Sousa *et al.* (2019) diversos compósitos magnéticos foram obtidos por meio da pirólise da mistura de lama vermelha e PET, variando-se parâmetros como temperatura e tempo de ativação [104]. O material que apresentou melhores propriedades texturais foi obtido a 800 °C em um tempo de 2 h com A<sub>BET</sub> = 114 m<sup>2</sup>/g e V<sub>POROS</sub> = 0,21 cm<sup>3</sup>/g. Em outro exemplo, Rai e Singh (2018) obtiveram um compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carvão ativado, também magnético, a partir de resíduos de PET e o material resultante apresentou A<sub>BET</sub> = 288,8 m<sup>2</sup>/g e V<sub>POROS</sub> = 0,17 cm<sup>3</sup>/g.

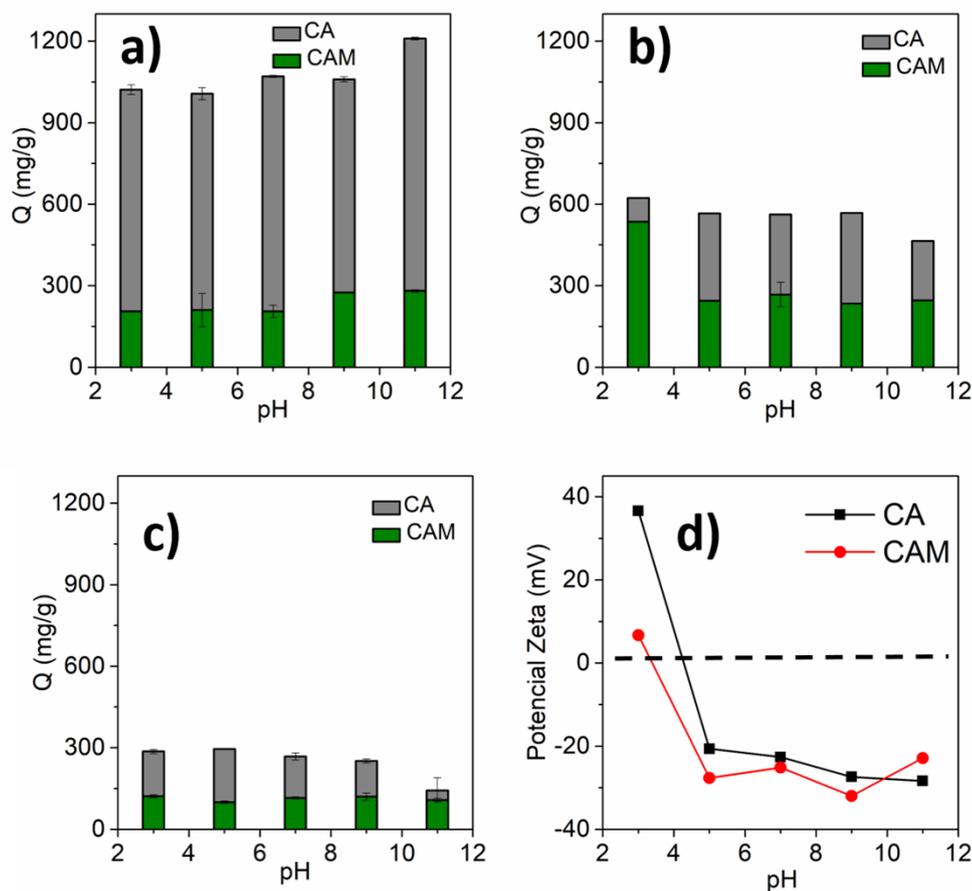
**Tabela 5** – Propriedades texturais de materiais adsorventes magnéticos oriundos de diferentes precursores.

Precursor	V <sub>POROS</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Área (m <sup>2</sup> /g)	Referências
CA comercial	0,251	394,1	[86]
Bagaço de cana	0,114	109,0	[62]
Serragem de eucalipto	0,440	645,2	[105]
Casca de coco	0,210	372,0	[106]
Casca de amendoim	--	312	[107]
Casca de palma	0,31	731,5	[70]
PET	0,17	288,8	[108]
PET/ lama vermelha	0,21	114	[104]
<b>EPS</b>	<b>0,345</b>	<b>672,41</b>	<b>Este trabalho</b>

#### 4.2 Avaliação das capacidades de adsorção de compostos orgânicos

Nessa sessão, os carvões ativados foram avaliados como adsorventes de três compostos orgânicos (IC, AM e FE), que são contaminantes comuns e encontrados em efluentes aquosos. Inicialmente, a capacidade de adsorção foi avaliada diferentes pHs uma vez que o meio influencia na carga superficial dos materiais de carbono e também nas cargas líquidas dos adsorbatos.

As **Figura 21 (a), (b) e (c)** apresentam as quantidades máximas adsorvidas (Q) de AM, IC e FE, respectivamente, em diferentes pHs e para os dois adsorventes estudados. Em **(d)** encontram-se os valores de potencial zeta para CA e CAM nos cinco pHs avaliados. No **Anexo 4** encontram-se todos os valores de Q encontrados nos pHs estudados.

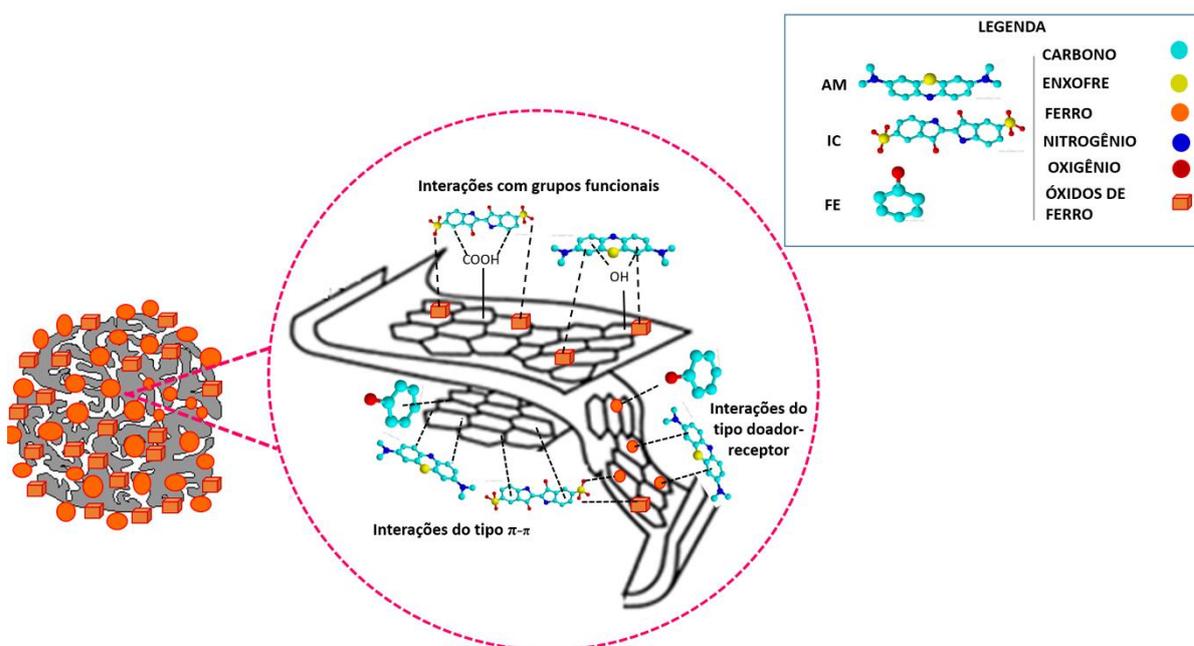


**Figura 21** - Quantidade máxima adsorvida de (a) AM, (b) IC e (c) FE em CA e CAM; e (d) Valores de potencial zeta em função do pH para CA e CAM.

A primeira diferença notória é encontrada nos valores de  $Q$  comparando-se CA e CAM para todos os adsorbatos. CA tem maior capacidade de adsorção em relação à CAM e isso é facilmente justificado pelos menores valores de  $A_{BET}$  e  $V_{POROS}$  para CAM. Essas propriedades estão diretamente relacionadas com o número de sítios de adsorção. Em muitas condições avaliadas, nota-se que a capacidade de adsorção em CAM chega a ser de duas a três vezes menor em relação ao CA para todos os adsorbatos estudados. As maiores diferenças são encontradas na adsorção de AM (1209 mg/g para CA (pH 11); 275 mg/g para CAM (pH 9)).

Considerando os adsorbatos, nota-se que a adsorção de IC e AM é maior em relação à FE independente do material de carbono. Mesmo sendo uma molécula menor, FE é neutra na maioria dos pHs estudados ( $pK_a = 9,89$ ) e é negativamente carregado em pH 11 [109]. Entretanto, nesse pH os dados de potencial zeta revelam que a superfície de CA (-28,4 mV) e CAM (-22,9 mV) é carregada negativamente de modo que há contribuição repulsiva para a adsorção de FE.

Mesmo possuindo estruturas maiores, IC e AM são compostos que possuem centros aromáticos maiores e um maior número de grupos funcionais. Logo, estes compostos podem realizar um maior número de interações na superfície dos adsorventes em relação ao FE. Essas interações incluem ligações de hidrogênio, interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  (anel aromático do adsorbato – planos grafíticos do adsorvente), interações entre dipolos e íon-dipolo e até a formação de complexos doador-aceptor com as espécies de ferro em CAM. A **Figura 22** abaixo traz uma representação esquemática das interações destes adsorbatos orgânicos na superfície do carvão ativado.

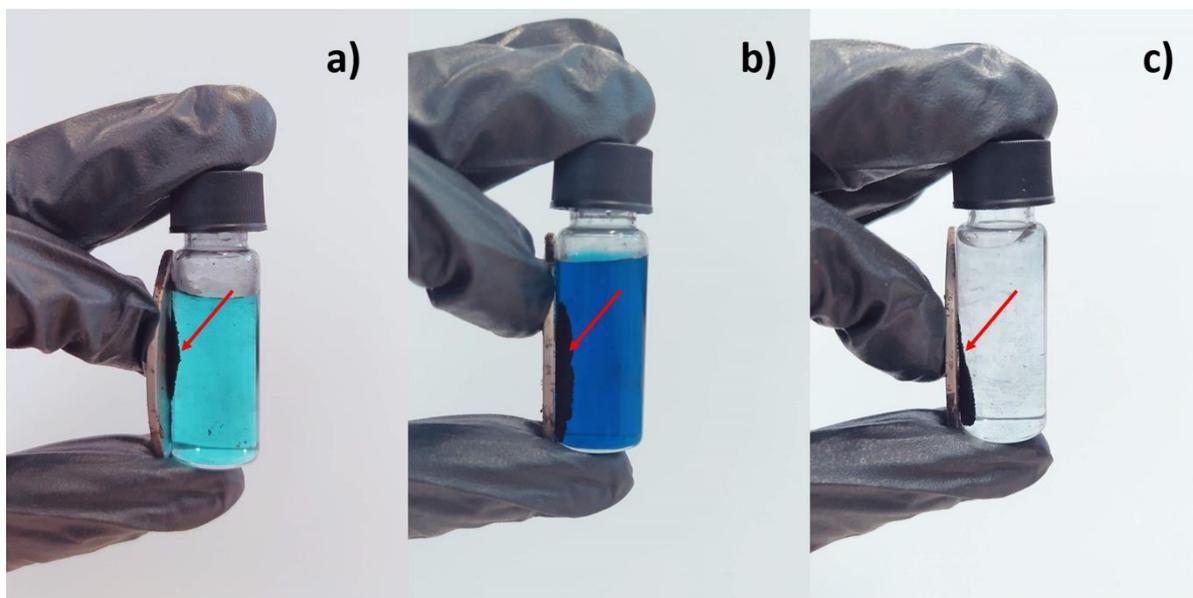


**Figura 22** - Representação esquemática das interações entre AM, IC e FE na superfície do CAM.

Não é possível, a partir dessas medidas experimentais de adsorção, distinguir ou determinar quais interações são mais importantes para cada combinação Adsorvente/Adsorbato/pH. O mecanismo de adsorção na interface sólido/líquido é complexo e possui muitas variáveis que ainda incluem: efeitos de solvatação, impedimento espacial, dissociação, adsorção em múltiplas camadas, etc. Entretanto, os valores obtidos de Q possuem um pH ótimo para cada adsorbato e que pode ser correlacionado com as interações de natureza eletrostática. Nesse sentido, deve-se esperar uma maior adsorção de IC em meio ácido (adsorbato aniônico – carbono carregado positivamente) e de AM em meio básico (adsorbato catiônico – carbono carregado negativamente). No caso de FE, as interações eletrostáticas determinam principalmente o meio de menor quantidade adsorvida (FE desprotonado – carbono carregado negativamente) por estar em uma forma neutra em quatro dos cinco pHs

estudados. Finalmente, os maiores valores de Q para AM, IC e FE, em CA, são iguais a 1200 mg/g (pH 11), 623 mg/g (pH 3) e 295 mg/g (pH 5); e em CAM, iguais a 274 mg/g (pH 9), 535 mg/g (pH 3) e 115 mg/g (pH 7), respectivamente.

É importante destacar aqui que durante os experimentos de adsorção de AM em CAM, a análise de uma possível lixiviação das espécies de ferro do compósito para a solução foi realizada. Os sobrenadantes coletados após a adsorção de AM em pH 3 foram analisados por espectrometria de absorção atômica, atestando nenhuma quantidade detectável de espécies de ferro dissolvidas no meio (**Anexo 5**). Além disso, abaixo encontram-se fotografias que ilustram o magnetismo de CAM em meio aquoso, após a adsorção dos três compostos orgânicos (**Figura 23**).



**Figura 23** - CAM pós adsorção de (a) AM, (b) IC e (c) FE suspenso por um ímã.

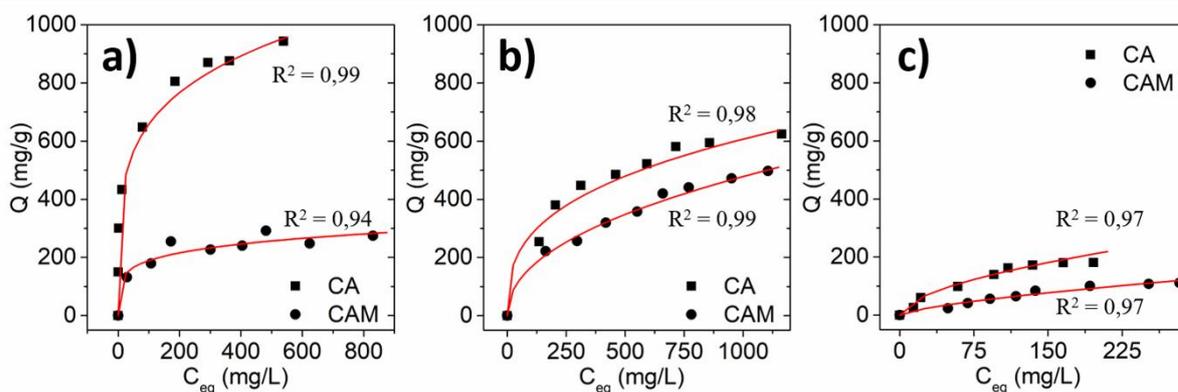
#### **4.3 Isotermas e termodinâmica de adsorção**

Nessa sessão serão apresentadas e discutidas as isotermas de adsorção obtidas para cada adsorbato em seu pH ótimo. Os pHs ótimos para AM e FE variaram entre CA e CAM. Logo, para permitir comparações adequadas, os pHs ótimos encontrados para CAM foram utilizados. Sendo assim, as isotermas para AM, IC e FE foram obtidas nos pHs 9, 3 e 7, respectivamente.

No presente estudo, as propriedades termodinâmicas foram calculadas por meio de modelos de mecânica estatística baseados na função de partição canônica (vide **Anexo 7**). Essa abordagem permite a modelagem em temperatura única, sem a imposição da

aproximação de Van't Hoff, comumente utilizada na literatura e que agregada erros experimentais [91]. Ademais, obtendo-se a função de partição, todas as propriedades termodinâmicas de adsorção podem ser calculadas com boa concordância em relação aos resultados obtidos por metodologias calorimétricas [110, 111].

A **Figura 24** apresenta as isotermas de adsorção de AM, IC e FE em CA e CAM, obtidas a 25 °C, bem como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para o modelo de Freundlich utilizado na modelagem.



**Figura 24** - Isotermas de adsorção para (a) AM (pH 9), (b) IC (pH 3) e (c) FE (pH 7) em CA e em CAM a 25°C.

Para todos os adsorbatos, nota-se o melhor ajuste para o modelo de Freundlich em todos os casos (maiores valores de  $R^2$ ). Além disso, esse resultado corrobora com a real heterogeneidade dos adsorventes, uma vez que o modelo de Freundlich, apesar de ser empírico, é mais adequado para a modelagem de sistemas com sítios de interação não-uniformes [92]. Com relação ao modelo de Langmuir (parâmetros encontrados no **Anexo 6**), além dos menores valores de  $R^2$ , os valores de  $K_L$  não seguem tendências que descrevem a realidade física do sistema, não sendo, portanto, representativos nesse trabalho [92]. Ademais, o modelo de Langmuir foi originalmente criado para adsorção de gases, assume a existência de sítios de interação homogêneos e a não ocorrência de interações entre as moléculas dos adsorbatos adjacentes [92, 112, 113]. Portanto, neste trabalho serão discutidos apenas os parâmetros resultantes da modelagem de Freundlich, apresentados na **Tabela 6**.

**Tabela 6** - Parâmetros de Freundlich para a adsorção de AM, IC e FE em CA e CAM, a 25°C.

	CA			CAM		
	$K_F$ (L/mg)/(mg/L) <sup>n</sup>	n	R <sup>2</sup>	$K_F$ (L/mg)/(mg/L) <sup>n</sup>	n	R <sup>2</sup>
<b>AM</b>	238,93	0,22	0,99	78,71	0,19	0,94
<b>IC</b>	56,96	0,34	0,98	19,94	0,46	0,99
<b>FE</b>	10,63	0,56	0,97	2,42	0,69	0,97

Considerando os valores obtidos para a constante de Freundlich ( $K_F$ ), duas tendências devem ser destacadas: i) fixando um adsorbato, nota-se que  $K_F$  é sempre menor em CAM; ii) para ambos os adsorventes, os valores de  $K_F$  aumentam na seguinte sequência de adsorbatos: AM > IC > FE.

Maiores valores de  $K_F$  sugere interações adsorvente-adsorbato mais fortes e uma dessorção desfavorecida. Logo, a modelagem de Freundlich indica que, em suas condições de pH ótimo, a interação de AM é mais forte em relação à IC e FE, em qualquer adsorvente avaliado. Do mesmo modo que a tendência à dessorção é maior na seguinte tendência: FE > IC > AM. Novamente, o maior número de sítios de adsorção em CA (maior  $V_{POROS}$  e  $A_{BET}$ ) justifica os maiores valores de  $K_F$  em relação à CAM, para todos os adsorbatos.

A heterogeneidade no mecanismo de adsorção também é corroborada pelo parâmetro  $n < 1$  em todos os casos. Deve-se destacar que tal heterogeneidade não é devido apenas aos diferentes sítios de adsorção existentes no adsorvente. Por isso, para um mesmo material, são diferentes os valores de  $n$  encontrados para diferentes adsorbatos. Isso ocorre devido às formas distintas com que cada molécula interage com um mesmo sítio, com diferentes intensidades de interação, diferentes geometrias e distâncias médias, por exemplo.

A partir das isotermas de adsorção, as propriedades termodinâmicas foram obtidas a partir da modelagem mecânico estatística. Três modelos foram empregados no ajuste dos dados considerando uma adsorção com formação de mono, dupla e multicamadas. No **Anexo 7** encontram-se uma breve descrição da metodologia de ajuste, os parâmetros obtidos, bem como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ). Os melhores ajustes foram encontrados para o modelo de multicamadas, o que corrobora com o melhor ajuste de Freundlich (**Tabela 6**) em relação a Langmuir. Com essa abordagem as propriedades termodinâmicas de adsorção foram calculadas e estão resumidas na **Tabela 7**.

**Tabela 7** - Propriedades termodinâmicas calculadas usando modelagem mecânico-estatística e assumindo mecanismo de adsorção de multicamadas.

	CA			CAM		
	$\Delta H$ (kJ/mol)	T $\Delta S$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	T $\Delta S$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)
AM	-176,65	2,75	-179,30	-50,98	0,67	-51,65
IC	-82,35	0,49	-82,84	-65,89	0,32	-66,21
FE	-99,83	0,50	-100,33	-59,12	0,32	-59,44

As propriedades termodinâmicas calculadas assumem um estado inicial com quantidade adsorvida igual a zero e um estado final com o adsorvente completamente saturado. Para todos os sistemas tem-se  $\Delta G < 0$ , concordando com a espontaneidade do processo de adsorção, e valores de  $|\Delta H|$  maiores (em módulo) que  $|T\Delta S|$ , indicando que em todos os casos a saturação de CA e CAM é entalpicamente dirigida e exotérmica. Altos valores de  $|\Delta H|$  refletem interações mais fortes e/ou um número elevado de sítios de adsorção. Como referência, Amaral *et al.* (2020) relata valores de  $\Delta H$  de -35,4 kJ/mol em sua melhor condição empregando nanotubos de carbonos oxidados de paredes múltiplas (ox-MWCNT) como adsorvente para AM, utilizando a mesma metodologia. Mesmo considerando apenas CAM, este material tem maior capacidade de adsorção em relação à ox-MWCNT, e isso é refletido em  $\Delta H$ , que possui o maior valor em módulo para o sistema contendo CAM e AM ( $\Delta H = -50,98$  kJ/mol).

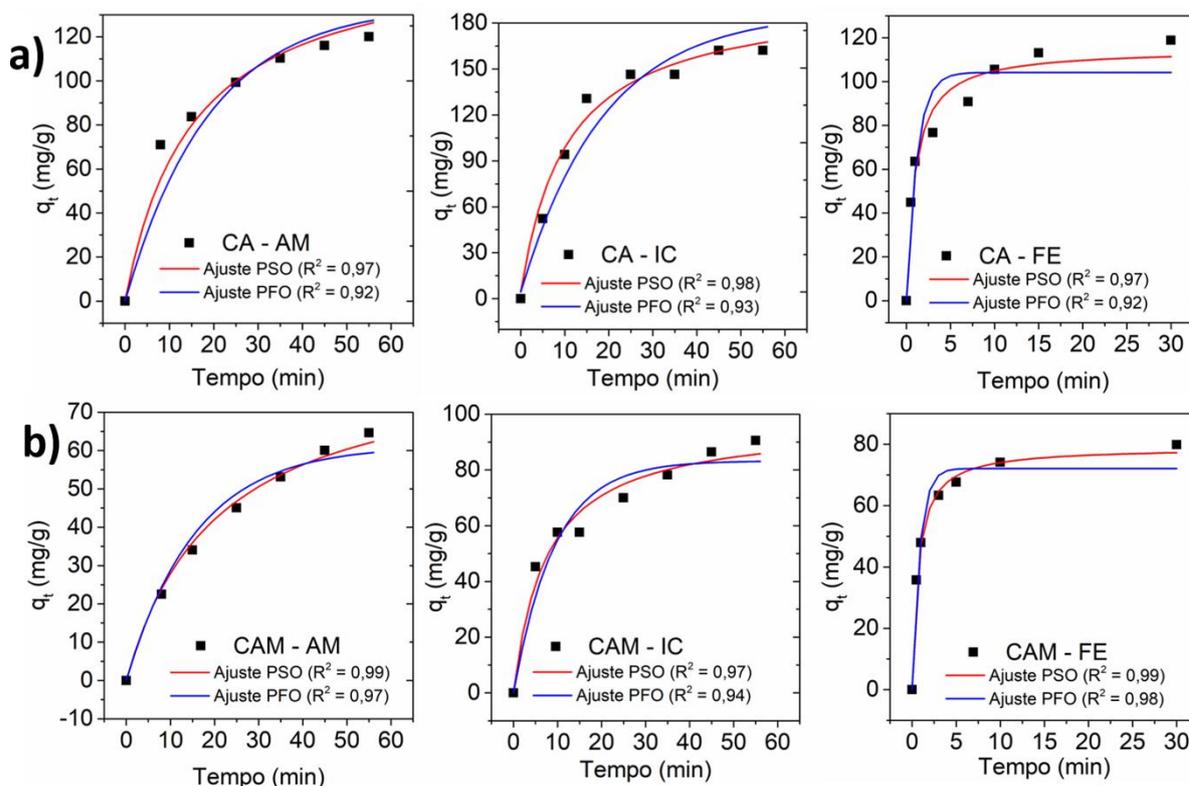
É importante enfatizar que os valores de  $\Delta H$  e T $\Delta S$  não contabilizam as interações e estruturas, respectivamente, que ocorrem em solução durante o processo de adsorção. A maior capacidade de adsorção de CA em relação à CAM também é refletida nas propriedades termodinâmicas para todos os adsorbatos estudados. Nesse sentido, é interessante notar que, semelhante à capacidade máxima adsorvida, a energia de interação de AM na superfície do CA ( $\Delta H = -176,65$  kJ/mol) é superior a três vezes em relação à CAM ( $\Delta H = -50,98$  kJ/mol).

Apesar da menor capacidade de adsorção e menor afinidade com os adsorbatos avaliados, CAM ainda se destaca frente à diversos adsorventes magnéticos, relatados na literatura. Como exemplos, Jiang *et al.* (2019) usou biomassa proveniente da cana de açúcar para produzir um compósito magnético  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carvão ativado, para adsorção de AM, obtendo uma quantidade máxima adsorvida igual a 36,14 mg/g [62]. Chen *et al.* (2019) usou cascas de eucalipto para produzir um compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carvão ativado, para adsorção de AM e FE, em que as quantidades máximas adsorvidas foram iguais a 228,22 e 79,90 mg/g,

respectivamente [105]. Quanto aos precursores plásticos, em um trabalho publicado por Sousa *et al.*, (2019) diversos compósitos magnéticos foram obtidos por meio da pirólise da mistura de lama vermelha e PET [104]. Os materiais foram aplicados na remoção catalítica de paracetamol e AM. O melhor material apresentou uma remoção de 97% de AM e 25% do analgésico. Já Rai e Singh (2018) obtiveram um compósito  $Fe_3O_4$ / carvão ativado, também magnético, a partir de resíduos de PET e o material resultante apresentou uma quantidade adsorvida de AM igual a 71,42 mg/g. Por fim, Yin *et al.*, (2010) sintetizaram microcápsulas magnéticas de polisulfona porosa contendo fosfato de tributil, para remoção de fenol do meio aquoso. A quantidade máxima adsorvida obtida pelos autores foi de 32 mg/g [114].

#### 4.4 Avaliação da cinética de adsorção

O conhecimento da velocidade dos processos de adsorção também é importante na avaliação de um adsorvente. A **Figura 25** apresenta as curvas de cinética de adsorção de AM, IC e FE em CA e CAM. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) foram destacados, resultantes dos ajustes de PSO e PFO.



**Figura 25** - Curvas de cinética de adsorção de AM (pH = 9), IC (pH = 3) e FE (pH = 7) em (a) CA e (b) CAM.

Em todos os casos nota-se o melhor ajuste para uma cinética de segunda ordem em relação aos adsorbatos. Esse é um comportamento comum encontrado na literatura de remoção de contaminantes orgânicos em adsorventes carbonosos [84, 108, 110, 115]. Além disso, os ajustes de PFO mostram-se mais adequados na modelagem de experimentos com menor tempo de contato (<30 min) [92]. Portanto, neste trabalho serão discutidos apenas os parâmetros resultantes do ajuste de PSO (**Tabela 8**). Os resultados da modelagem de PFO encontram-se no **Anexo 8**.

**Tabela 8** - Parâmetros do modelo cinético de *pseudo*-segunda ordem obtidos a 25 °C.

Material	Adsorbato	Q (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CA	AM	160,58	4,11 x 10 <sup>-4</sup>	0,97
	IC	198,77	4,77 x 10 <sup>-4</sup>	0,98
	FE	114,92	9,09 x 10 <sup>-3</sup>	0,97
CAM	AM	85,05	5,75 x 10 <sup>-4</sup>	0,99
	IC	97,20	1,38 x 10 <sup>-3</sup>	0,97
	FE	78,97	1,90 x 10 <sup>-2</sup>	0,99

em que **Q**, **k<sub>2</sub>** e **R<sup>2</sup>** são a quantidade adsorvida no equilíbrio, a constante de velocidade do modelo de *pseudo*-segunda ordem e o coeficiente de determinação, respectivamente.

Analisando as constantes de velocidade (k<sub>2</sub>) obtidas para o ajuste de PSO, dois padrões devem ser observados: i) para ambos os adsorventes se nota o aumento de k<sub>2</sub> na seguinte sequência de adsorbatos: AM < IC < FE; ii) CAM, em relação à CA, apresenta os maiores valores de k<sub>2</sub> para todos os adsorbatos.

Apesar de FE apresentar os menores valores de quantidade máxima adsorvida, suas constantes de velocidade são pelo menos uma ordem de grandeza maiores em relação aos demais adsorbatos, independente do adsorvente. Isso pode ser justificado pelo seu menor diâmetro molecular (5,7 Å), que impacta na maior difusão em fase líquida (transferência de massa) e em acessibilidade na estrutura porosa [116]. Esses eventos cinéticos são limitados em AM e IC devido aos seus tamanhos moleculares (AM = 12,6 Å ; IC = 16,8 Å) e por serem espécies iônicas, que possuem maior esfera de solvatação em relação às espécies neutras [112, 117, 118].

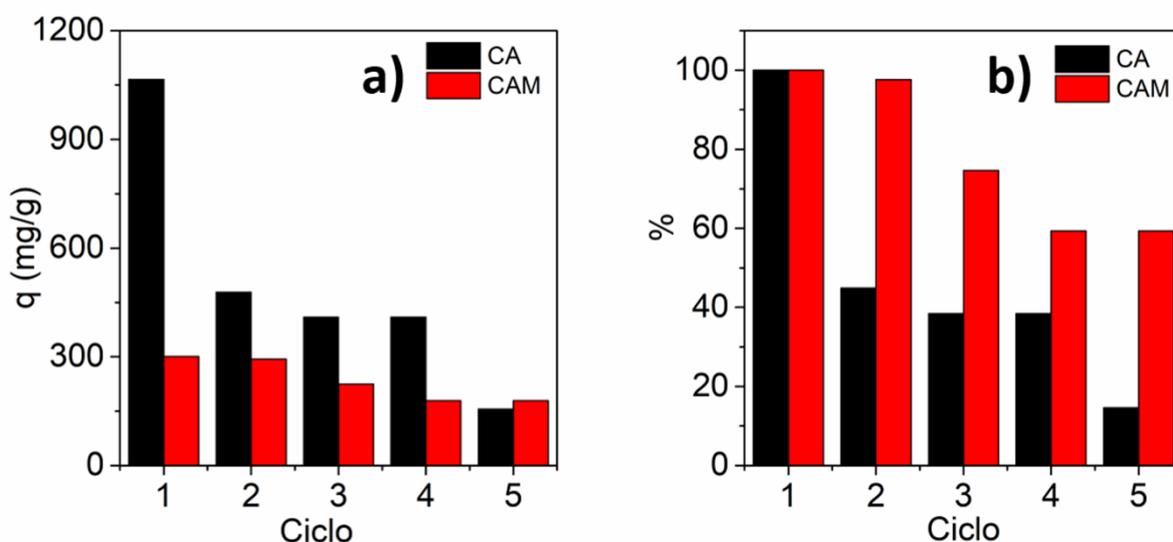
É interessante notar que IC (466,36 g/mol) possui maior massa em relação ao AM (319,86 g/mol) e ainda assim este corante possui cinética favorecida nos dois materiais estudados. Entretanto, suas cargas líquidas e as esferas de solvatação são distintas e a

influência da formação de agregados moleculares nos processos difusionais não pode ser descartada, o que justificaria os valores de  $k_2$  encontrados [119, 120]

Considerando as diferenças em cinética de adsorção para os adsorventes, as proporções de micro e mesoporos são as mesmas para CA e CAM, não justificando os maiores valores de  $k_2$  encontrados para CAM. Por outro lado, CAM possui menor volume total de poros e menor área superficial específica, o que acarreta num menor número de sítios ativos de adsorção que podem ser ocupados mais rapidamente. Além disso, novos sítios de adsorção, oriundos das espécies de ferro, estão presentes em CAM. Nesse sentido, deve-se considerar a ocorrência de novas interações do tipo ácido-base de Lewis entre o ferro e os pares de elétrons não ligantes de alguns elementos presentes nas estruturas de AM, IC e FE. Provavelmente esses sítios tem impacto sobre a energia de ativação do processo. Entretanto, não é possível estimar o peso da contribuição de cada tipo de sítio em uma análise cinética fenomenológica.

#### 4.5 Regeneração dos carvões ativados

Nesta sessão serão apresentados os resultados para capacidade de regeneração de CA e CAM pós tratamento térmico (atmosfera de  $N_2$ ) utilizando AM (pH = 9) como adsorbato. Foram realizados quatro ciclos de regeneração, resultando em cinco adsorções consecutivas para cada material. Os valores de (a) quantidade adsorvida e (b) porcentagem de regeneração são apresentados na **Figura 26**.



**Figura 26** – (a) Quantidade adsorvida e (b) retenção da capacidade de adsorção de AM (pH = 9) em CA e CAM, em cinco ciclos.

Ao final de cinco ciclos de adsorção, CAM possui maior capacidade de regeneração (59%) em relação à CA (14%). Essa capacidade é algo desejável para as aplicações práticas de um adsorvente. CA perde 55% de sua capacidade de adsorção já no segundo ciclo, enquanto CAM retém 97%. É provável que as fases de ferro presentes em CAM estabilizem a estrutura carbonosa quanto ao colapso dos poros promovido pelo aquecimento e decomposição do adsorbato. Isso justificaria a maior capacidade de retenção de CAM e eleva o potencial desse material como adsorvente.

## ***CAPÍTULO 5***

### ***Conclusões e Perspectivas futuras***

---

### 5 Conclusões e perspectivas futuras

No presente trabalho um novo compósito magnético de ferro/carvão ativado foi obtido a partir dos resíduos de espumas de EPS, por meio de duas etapas simples e convencionais: a carbonização do EPS, seguida da ativação química via KOH.

O CAM sintetizado é um compósito que contém as fases  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sendo esta última, a magnetita, não-majoritária, mas presente em proporção suficiente (20%) para conferir magnetismo ao material. Estas fases impactam diretamente em características como a estabilidade térmica, a área superficial específica e o volume total de poros. CAM apresenta maior estabilidade térmica mas a presença das espécies de ferro promoveu, em relação ao CA não-magnético, uma redução de 73,8% e 66,4% em  $A_{\text{BET}}$  e  $V_{\text{POROS}}$ . Ainda assim, o material destaca-se em tais propriedades texturais ( $A_{\text{BET}} = 672,41 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e ( $V_{\text{POROS}} = 0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) em relação à outros compósitos magnéticos encontrados na literatura. Por fim, os ensaios de EDS e a análise por espectroscopia de absorção atômica mostraram que além das espécies de ferro estarem distribuídas de forma homogênea em CAM, elas não lixiviam quando o material é disperso meio aquoso.

Os estudos de adsorção mostraram que CAM possui uma capacidade de adsorção menor que CA, para os três adsorbatos empregados (AM, IC e FE), porém maior ou da mesma ordem em relação aos diferentes adsorventes magnéticos relatados na literatura, incluindo os oriundos de outras fontes plásticas. Os maiores valores de Q para AM, IC e FE, em CAM, são iguais a 274 mg/g (pH 9), 535 mg/g (pH 3) e 115 mg/g (pH 7), respectivamente. Em pH ótimo, as isotermas de adsorção são melhor ajustadas em um modelo de Freundlich que corrobora com a natureza não-homogênea da superfície dos carvões ativados e com a possibilidade de adsorção em multicamadas. A modelagem mecânico-estatística das isotermas de adsorção são também melhor ajustadas para um mecanismo de adsorção em multicamadas com uma saturação exotérmica, entalpicamente dirigida e com pequena contribuição entrópica. Considerando a cinética de adsorção, CAM apresenta maiores valores de constante de velocidade em relação à CA para todos os adsorbatos avaliados, seguindo uma cinética de *pseudo*-segunda ordem.

CAM mostrou-se um adsorvente promissor, oriundo de uma fonte plástica inconveniente do ponto de vista ambiental, e com uma capacidade de adsorção figurando entre as maiores encontradas na literatura. Além disso, esse material pode ser regenerado, sendo capaz de reter 59% de sua capacidade de remoção de AM após 5 ciclos de adsorção.

Finalmente, CAM possui características que permitem vislumbrar aplicações em nichos diferentes da adsorção, tais como em eletroquímica e catálise. Medidas de quatro pontas realizadas em CAM e CA (**Anexo 9**) mostraram que CAM possui menor resistividade. Isso é devido às fases de ferro presentes no material, que podem viabilizar o seu uso na produção de eletrodos para dispositivos eletroquímicos. Além disso, estudos revelam que compósitos contendo  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são eficientes na remoção catalítica de contaminantes inorgânicos, por meio de um mecanismo de transferência de elétrons [36].

***CAPÍTULO 6***  
***Referências bibliográficas***

---

## 6 Referências bibliográficas

- [1] K.S.d. Araújo, R. Antonelli, B. Gaydeczka, A.C. Granato, G.R.P. Malpass, Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais, *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 11 (2016) 387-401.
- [2] R. Figueiredo, Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, 2018.
- [3] R. Cavararo, Pesquisa nacional de saneamento básico, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Rio de Janeiro, 2010.
- [4] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances*, 3 (2017) 1-5.
- [5] E. P. C. Lima, Água e Indústria Experiências e Desafios, Infinita Imagem, Brasília, 1 ed., 2018.
- [6] P. Zhang, I. Lo, D. O'Connor, S. Pehkonen, H. Cheng, D. Hou, High efficiency removal of methylene blue using SDS surface-modified ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *J Colloid Interface Sci*, 508 (2017) 39-48.
- [7] I. Mochida, S.-H. Yoon, W. Qiao, Catalysts in Syntheses of Carbon and Carbon Precursors, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 17 (2006) 1059-1073.
- [8] E. Arnold, Porosity in carbons: Characterization and applications, Hodder Headline Group, Great Britain, 1 ed., 1995.
- [9] L.J.d. Santos, G.P. Rocha, R.B. Alves, R.P.d. Freitas, Fulereo[C<sub>60</sub>]: química e aplicações, *Química Nova*, (33) 2010 680-693.
- [10] J. Coro, M. Suárez, L.S.R. Silva, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, Fullerene applications in fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 1-16.
- [11] J. Ahmad, S. Naeem, M. Ahmad, A.R.A. Usman, M.I. Al-Wabel, A critical review on organic micropollutants contamination in wastewater and removal through carbon nanotubes, *Journal of Environmental Management*, 246 (2019) 214-228.
- [12] Y.G. Maksimova, Microorganisms and Carbon Nanotubes: Interaction and Applications (Review), *Applied Biochemistry and Microbiology*, 55 (2019) 1-12.

- [13] H.O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes. Properties, Processing and Applications, Noyes Publications, United States of America, 1993.
- [14] G. Yuan, Z. Cui, Preparation, Characterization, and Applications of Carbonaceous Mesophase: A Review, Liquid Crystals and Display Technology, IntechOpen, China, 2019.
- [15] P.E. Ferrari, M.C. Rezende, Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação, Polímeros, 8 (1998) 22-30.
- [16] R.C. Bansal, M. Goyal, Activated carbon adsorption, Taylor & Francys, New York, 1 ed., 2005.
- [17] F. Gomes Ferreira de Paula, I. Campello-Gomez, P.F.R. Ortega, F. Rodriguez-Reinoso, M. Martinez-Escandell, J. Silvestre-Albero, Structural Flexibility in Activated Carbon Materials Prepared under Harsh Activation Conditions, Materials, 12 (2019) 1-12.
- [18] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Textural and chemical characterization of microporous carbons, Advances in Colloid and Interface Science, 76 (1998) 271-294.
- [19] S. Sun, Q. Yu, M. Li, H. Zhao, C. Wu, Preparation of coffee-shell activated carbon and its application for water vapor adsorption, Renewable Energy, 142 (2019) 11-19.
- [20] E. Lorenc-Grabowska, P. Rutkowski, High Adsorption Capacity Carbons from Biomass and Synthetic Polymers for the Removal of Organic Compounds from Water, Water, Air, & Soil Pollution, 225 (2014) 1-10.
- [21] M.J. Illán-Gómez, A. García-García, C.S.-M.d. Lecea, A. Linares-Solano, Activated Carbons from Spanish Coals. 2. Chemical Activation, Energy Fuels, 10 (1996) 1108-1114.
- [22] T.E. Long, B. Voit, O. Okay, Porous Carbons – Hyperbranched Polymers – Polymer Solvation, Virginia, Springer, 2015.
- [23] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Pure and Applied Chemistry, 57 (1984) 603-619.
- [24] P.C.C. De Araújo, D.R. Gonçalves Júnior, L. Cardozo Filho, E.D.J. Santos, J.J. Marques, Uso de carvão ativado na remoção de CO<sub>2</sub>, Scientia Plena, 14 (2018) 1-9.

[25] C. Weidenthaler, Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials, *Nanoscale*, 3 (2011) 792-810.

[26] M. Nic, J. Jirát, B. Kosata, A. Jenkins, A. McNaught, Orgs, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.

[27] J.J.F. Kwiatkowski, Activated carbon classification, properties and applications, Nova Science Publishers, New York, 2012.

[28] M. Adibfar, T. Kaghazchi, N. Asasian, M. Soleimani, Conversion of Poly(Ethylene Terephthalate) Waste into Activated Carbon: Chemical Activation and Characterization, *Chemical Engineering & Technology*, 37 (2014) 979-986.

[29] L. Andena, F. Caimmi, L. Leonardi, M. Nacucchi, F. De Pascalis, Compression of polystyrene and polypropylene foams for energy absorption applications: A combined mechanical and microstructural study, *Journal of Cellular Plastics*, 55 (2018) 49-72.

[30] F.G.F. de Paula, M.C.M. de Castro, P.F.R. Ortega, C. Blanco, R.L. Lavall, R. Santamaría, High value activated carbons from waste polystyrene foams, *Microporous and Mesoporous Materials*, 267 (2018) 181-184.

[31] M. Eriksen, L.C. Lebreton, H.S. Carson, M. Thiel, C.J. Moore, J.C. Borerro, F. Galgani, P.G. Ryan, J. Reisser, Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea, *Public Library of Science*, 9 (2014) 1-15.

[32] X. Yang, L. Sun, J. Xiang, S. Hu, S. Su, Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): a review, *Waste Management*, 33 (2013) 462-473.

[33] U. Kumar, D. Goonetilleke, V. Gaikwad, J.C. Pramudita, R.K. Joshi, N. Sharma, V. Sahajwalla, Activated Carbon from E-Waste Plastics as a Promising Anode for Sodium-Ion Batteries, *American Chemical Society Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (2019) 10310-10322.

[34] R. Bertazzoli, R. Pelegrini, Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através por processo fotoeletroquímico, *Química Nova*, 25 (2002) 477-482.

[35] B. Kaur, R.K. Gupta, H. Bhunia, Chemically activated nanoporous carbon adsorbents from waste plastic for CO<sub>2</sub> capture: Breakthrough adsorption study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 282 (2019) 146-158.

- [36] F.d.S. Coelho, J.D. Ardisson, F.C.C. Moura, R.M. Lago, E. Murad, J.D. Fabris, Potential application of highly reactive Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants., *Chemosphere*, 71 (2008) 90-96.
- [37] B. Kaur, R.K. Gupta, H. Bhunia, CO<sub>2</sub> capture on activated carbon from PET (polyethylene terephthalate) waste: Kinetics and modeling studies, *Chemical Engineering Communications*, (2019) 1-17.
- [38] I.V. Anikeeva, Y.G. Kryazhev, A.B. Arbuzov, V.P. Talzi, T.I. Gulyaeva, V.A. Drozdov, Synthesis of Carbon Materials via Mechanically Activated Dehydrochlorination of Polyvinyl Chloride, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 91 (2019) 1830-1834.
- [39] W.M. Qiao, S.H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, S. Inoue, T. Sakurai, T. Shimohara, Preparation of activated carbon fibers from polyvinyl chloride, *Carbon*, 42 (2004) 1327-1331.
- [40] H. Arslanoğlu, R. Orhan, M.D. Turan, Application of Response Surface Methodology for the Optimization of Copper Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared Using Waste Polyurethane, *Analytical Letters*, 31 (2019) 1-23.
- [41] C. Ge, D. Lian, S. Cui, J. Gao, J. Lu, Highly Selective CO<sub>2</sub> Capture on Waste Polyurethane Foam-Based Activated Carbon, *Processes*, 7 (2019) 1-15.
- [42] T.E. Long, B. Voit, O. Okay, *Porous Carbons - Hyperbranched Polymers - Polymer Solvation*, Springer, Virgínia, 2015.
- [43] S. Nethaji, G. Tamilarasan, P. Neehar, A. Sivasamy, Visible light photocatalytic activities of BiOBr-activated carbon (derived from waste polyurethane) composites by hydrothermal process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 3735-3744.
- [44] A.E. Rodríguez-Sánchez, H. Plascencia-Mora, E.R. Ledesma-Orozco, E. Aguilera-Gómez, D.A. Gómez-Márquez, Numerical analysis of energy absorption in expanded polystyrene foams, *Journal of Cellular Plastics*, 56 (2019) 1-24.
- [45] T. Arfin, F. Mohammad, N.A. Yusof, *Polystyrene Synthesis, Characteristics and Applications*, Nova Science Publishers, New York, 2014.
- [46] T. Maharana, Y.S. Negi, B. Mohanty, Review Article: Recycling of Polystyrene, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46 (2007) 729-736.
- [47] C. Shin, G.G. Chase, D.H. Reneker, Recycled expanded polystyrene nanofibers applied in filter media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 262 (2005) 211-215.

- [48] J. Savoldelli, D. Tomback, H. Savoldelli, Breaking down polystyrene through the application of a two-step thermal degradation and bacterial method to produce usable byproducts, *Waste Management*, 60 (2016) 123-126.
- [49] L. Yin, H. Liu, H. Cui, B. Chen, L. Li, F. Wu, Impacts of polystyrene microplastics on the behavior and metabolism in a marine demersal teleost, black rockfish (*Sebastes schlegelii*), *Journal of Hazardous Materials*, 380 (2019) 1-8.
- [50] E. Mamaca, R.K. Bechmann, S. Torgriksen, E. Aas, A. Bjornstad, T. Baussant, S.L. Floch, The neutral red lysosomal retention assay and Comet assay on haemolymph cells from mussels (*Mytilus edulis*) and fish (*Symphodus melops*) exposed to styrene, *Aquatic Toxicology*, 75 (2005) 191-201.
- [51] Z. Wu, L. Kong, H. Hu, S. Tian, Y. Xiong, Adsorption Performance of Hollow Spherical Sludge Carbon Prepared from Sewage Sludge and Polystyrene Foam Wastes, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (2015) 552-558.
- [52] Y. Wen, J. Liu, J. Song, J. Gong, H. Chen, T. Tang, Conversion of polystyrene into porous carbon sheets and hollow carbon shells over different magnesium oxide templates for efficient removal of methylene blue, *Royal Society of Chemistry Advances*, 5 (2015) 105047-105056.
- [53] B.S. Mitchell, *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*, Wiley Interscience, New Jersey, 2004.
- [54] H. Ahmad, A. Tariq, A. Shehzad, M.S. Faheem, M. Shafiq, I.A. Rashid, A. Afzal, A. Munir, M.T. Riaz, H.T. Haider, A. Afzal, M.B. Qadir, Z. Khaliq, Stealth technology: Methods and composite materials—A review, *Polymer Composites*, 40 (2019) 4457-4472.
- [55] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*, Livros Técnicos e Científicos S.A, Rio de Janeiro, 5 ed., 2000.
- [56] L. Wu, P.O. Jubert, D. Berman, W. Imano, A. Nelson, H. Zhu, S. Zhang, S. Sun, Monolayer assembly of ferrimagnetic  $\text{Co}_{(x)}\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  nanocubes for magnetic recording, *Nano Letters*, 14 (2014) 3395-3399.
- [57] Y.-H. Hsu, H.-L. Hsieh, G. Viswanathan, S.H. Voon, C.S. Kue, W.S. Saw, C.H. Yeong, C.A. Azlan, T. Imae, L.V. Kiew, H.B. Lee, L.Y. Chung, Multifunctional carbon-coated magnetic sensing graphene oxide-cyclodextrin nanohybrid for potential cancer theragnosis, *Journal of Nanoparticle Research*, 19 (2017) 1-19.

[58] G. Li, V. Joshi, R.L. White, S.X. Wang, J.T. Kemp, C. Webb, R.W. Davis, S. Sun, Detection of single micron-sized magnetic bead and magnetic nanoparticles using spin valve sensors for biological applications, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 7557-7559.

[59] R. Dalpozzo, Magnetic nanoparticle supports for asymmetric catalysts, *Green Chemistry*, 17 (2015) 3671-3686.

[60] R. D. Ambashta, M. Sillanpaa, Water purification using magnetic assistance: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010) 38-49.

[61] I. Fierascu, T. Fistos, A.M. Baroi, R.I. Brazdis, Application of magnetic composites for the removal of organic pollutants from wastewaters: a mini-review, *Materials Today: Proceedings*, 19 (2019) 910-916.

[62] W. Jiang, L. Zhang, X. Guo, M. Yang, Y. Lu, Y. Wang, Y. Zheng, G. Wei, Adsorption of cationic dye from water using an iron oxide/activated carbon magnetic composites prepared from sugarcane bagasse by microwave method, *Environmental Technology*, (2019) 1-14.

[63] E.A. Campos, D.V.B. Stockler Pinto, J.I.S.d. Oliveira, E.D.C. Mattos, R.D.C.L. Dutra, Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles - a Short Review, *Journal of Aerospace Technology and Management*, 7 (2015) 267-276.

[64] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2 ed., 2003.

[65] M. Usman, J.M. Byrne, A. Chaudhary, S. Orsetti, K. Hanna, C. Ruby, A. Kappler, S.B. Haderlein, Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals, *Chemical Reviews*, 118 (2018) 3251-3304.

[66] L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris, M.C. Pereira, Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão, *Química Nova*, 36 (2013) 123-130.

[67] M.H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, S. Chandra, K. Stojak Repa, Z. Nemati, R. Das, O. Iglesias, H. Srikanth, Exchange Bias Effects in Iron Oxide-Based Nanoparticle Systems, *Nanomaterials*, 6 (2016) 1-30.

[68] T. Jiang, Y.-d. Liang, Y.-j. He, Q. Wang, Activated carbon/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 1740-1751.

[69] S.-Y. Gu, C.-T. Hsieh, Y.A. Gandomi, Z.-F. Yang, L. Li, C.-C. Fu, R.-S. Juang, Functionalization of activated carbons with magnetic Iron oxide nanoparticles for removal of copper ions from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, 277 (2019) 499-505.

[70] K.T. Wong, N.C. Eu, S. Ibrahim, H. Kim, Y. Yoon, M. Jang, Recyclable magnetite-loaded palm shell-waste based activated carbon for the effective removal of methylene blue from aqueous solution, *Journal of Cleaner Production*, 115 (2016) 337-342.

[71] K. Jalali, E. Pajootan, H. Bahrami, Elimination of hazardous methylene blue from contaminated solutions by electrochemically magnetized graphene oxide as a recyclable adsorbent, *Advanced Powder Technology*, 30 (2019) 2352-2362.

[72] Y. Wang, Z. Wang, S. Wang, Z. Chen, J. Chen, Y. Chen, J. Fu, Magnetic poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) nanotubes modified with glacial acetic acid for removing methylene blue: Adsorption performance and mechanism, *European Polymer Journal*, 120 (2019) 1-10.

[73] F. Reynol, Contaminantes emergentes na água, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia - FAPESB, 2010.

[74] C.C. Montagner, C. Vidal, R. Acayaba, Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios, *Química Nova*, 9 (2017) 1094-1110.

[75] L. Ma, J. Zhu, Y. Xi, R. Zhu, H. He, X. Liang, G.A. Ayoko, Adsorption of phenol, phosphate and Cd(II) by inorganic–organic montmorillonites: A comparative study of single and multiple solute, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 497 (2016) 63-71.

[76] V.K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T.A. Saleh, M.A. Barakat, Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 193-194 (2013) 24-34.

[77] F. Peixoto, G. Marinho, K. Rodrigues, Corantes têxteis: Uma revisão, *Holos*, 29 (2013) 98-106.

[78] Y. Hu, C. Quan, M. Guo, X. Ye, Z. Wu, Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-octadecyltrichlorosilane for removal of methyl orange and methylene blue: Influence of pH and ionic strength on competitive adsorption, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 32 (2017) 1413-1419.

- [79] Y. Li, Q. Du, T. Liu, X. Peng, J. Wang, J. Sun, Y. Wang, S. Wu, Z. Wang, Y. Xia, L. Xia, Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes, *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (2013) 361-368.
- [80] D.G. Almeida, M.G.C. Silva, R.C.M. Miranda, C.C.S. Maciel, N.B. Gusmão, Descoloração do corante Índigo Carmim e produção de Lacase por fungos filamentosos, *Scientia Plena*, 8 (2012) 1-10.
- [81] J.K. Fatombi, E.A. Idohou, S.A. Osseni, I. Agani, D. Neumeyer, M. Verelst, R. Mauricot, T. Aminou, Adsorption of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Chitosan and Chitosan/Activated Carbon Composite: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics Studies, *Fibers and Polymers*, 20 (2019) 1820-1832.
- [82] M. Fronczak, P. Strachowski, W. Kaszuwara, M. Bystrzejewski, Magnetic composite adsorbents of phenolic compounds with superior corrosion resistance, *Separation Science and Technology*, 54 (2019) 2252-2273.
- [83] L. Ma, J. Zhu, Y. Xi, R. Zhu, H. He, X. Liang, G.A. Ayoko, Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite, *Journal of the Taiwan of Chemical Engineers*, 497 (2016) 1-7.
- [84] B. Sun, Y. Yuan, H. Li, X. Li, C. Zhang, F. Guo, X. Liu, K. Wang, X.S. Zhao, Waste-cellulose-derived porous carbon adsorbents for methyl orange removal, *Chemical Engineering Journal*, 371 (2019) 55-63.
- [85] T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 90 (2012) 197-203.
- [86] I.R.S.M.P.C.L. C., Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide carbon nanocomposites, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2016) 1-19.
- [87] D. Zhang, P. Huo, W. Li, Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24 (2016) 446-452.
- [88] D. Barreda, A.M. Pérez-Mas, A. Silvestre-Albero, M.E. Casco, S. Rudić, C. Herdes, E.A. Müller, C. Blanco, R. Santamaria, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, Unusual flexibility of mesophase pitch-derived carbon materials: An approach to the synthesis of graphene, *Carbon*, 115 (2017) 539-545.

[89] W.S. Pereira, R.S. Freire, Ferro Zero, uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes, *Química Nova*, 28 (2005) 130-136.

[90] RR.D.F. Nascimento, A.A. Clecius, D.d.Q. Melo, C.B. Vidal, G.S.C. Raulino, Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, *Imprensa Universtária*, Fortaleza, 1 ed., 2014.

[91] P.F.R. Ortega, J.P.C. Trigueiro, M.R. Santos, Â.M.L. Denadai, L.C.A. Oliveira, A.P.C. Teixeira, G.G. Silva, R.L. Lavall, Thermodynamic Study of Methylene Blue Adsorption on Carbon Nanotubes Using Isothermal Titration Calorimetry: A Simple and Rigorous Approach, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62 (2017) 729-737.

[92] H.N. Tran, S.J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Researsh*, 120 (2017) 88-116.

[93] G.P. Jeppu, T.P. Clement, A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, *Journal of Contaminant Hydrology*, 129 (2012) 46-53.

[94] R. C. Bansal, M. Goyal, Avtivated carbon adsorption, *Taylor & Francis Group*, 1 ed., 2005.

[95] E.M. Giroto, I.A. Santos, Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos - Como efetuá-las corretamente, *Química Nova*, 25 (2002) 639-647.

[96] M. Molina-Sabio, M. Carvalho Monteiro de Castro, M. Martinez-Escandell, F. Rodríguez-Reinoso, Preparation of high metal content nanoporous carbon, *Fuel Processing Technology*, 115 (2013) 115-121.

[97] B. Yan, L. Ma, L. Xie, J. Ma, Z. Zi, X. Yan, Reaction Mechanism for Iron Catalyst in the Process of Phosphogypsum Decomposition, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 17383-17389.

[98] N. Curi, P.E.F.d. Motta, J.D. Fabris, L.C.A.d. Oliveira, Espectroscopia Mössbauer na caracterização de compostos ferrosos em solos e sua relação com retenção de fósforo, *Quimica Nova*, 31 (2008) 1467-1471.

[99] V. Ganesan, B.B. Lahiri, C. Louis, J. Philip, S.P. Damodaran, Size-controlled synthesis of superparamagnetic magnetite nanoclusters for heat generation in an alternating magnetic field, *Journal of Molecular Liquids*, 281 (2019) 315-323.

- [100] P.S. Pinto, G.D. Lanza, M.N. Souza, J.D. Ardisson, R.M. Lago, Surface restructuring of red mud to produce  $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$  sites and mesopores for the efficient complexation/adsorption of beta-lactam antibiotics, *Environmental Science and Pollution Research International*, 25 (2018) 6762-6771.
- [101] P. Pinto, G. Lanza, J. Ardisson, R. Lago, Controlled Dehydration of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : Developing Mesopores with Complexing Iron Species for the Adsorption of  $\beta$ -Lactam Antibiotics, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30 (2018) 1-8.
- [102] K. Legrouri, E. Khouya, M. Ezzine, H. Hannache, R. Denoyel, R. Pallier, R. Naslain, Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 118 (2005) 259-263.
- [103] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, J.M. Juárez-Galán, F. Rodríguez-Reinoso, Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 719-724.
- [104] L.S. Sousa, P. Chagas, L.C.A. Oliveira, C.S. Castro, Carbon/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$  magnetic composites obtained from PET and red mud residues: paracetamol and dye oxidation, *Environmental Technology*, 40 (2019) 2840-2852.
- [105] C. Chen, S. Mi, D. Lao, P. Shi, Z. Tong, Z. Li, H. Hu, Single-step synthesis of eucalyptus sawdust magnetic activated carbon and its adsorption behavior for methylene blue, *Royal Society of Chemistry Advances*, 9 (2019) 22248-22262.
- [106] A.L. Cazetta, O. Pezoti, K.C. Bedin, T.L. Silva, A. Paesano Junior, T. Asefa, V.C. Almeida, Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes, *American Chemistry Society Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 1058-1068.
- [107] L.A.d. Silva, S.M.S. Borges, P.N. Paulino, M.A. Fraga, S.T.d. Oliva, S.G. Marchetti, M.d.C. Rangel, Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls, *Catalysis Today*, 289 (2017) 237-248.
- [108] P. Rai, K.P. Singh, Valorization of Poly (ethylene) terephthalate (PET) wastes into magnetic carbon for adsorption of antibiotic from water: Characterization and application, *Journal of Environmental Management*, 207 (2018) 249-261.
- [109] V.V.d.S. Guillarduci, J.P.d. Mesquita, P.B. Martelli, H.d.F. Gorgulho, Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, *Quimica Nova*, 29 (2006) 1226-1232.

[110] T. K. M. Amaral, G.O. dos Santos, P. S. C. de Oliveira, N.J. Pires, V.G. de Castro, G.G. Silva, Â. M. L. Denadai, M.O. Alves, J. P. C. Trigueiro, R.L. Lavall, P. F. R. Ortega, The Effect of Debris on the Adsorption and Electron-Transfer Capacity at the Interface of Oxidized Carbon Nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 388 (2020) 1-9.

[111] M. Khalfaoui, A. Nakhli, C. Aguir, A. Omri, M.F. M'henni, A.B. Lamine, Study of equilibrium isotherms of biosorption of lead ions onto *Posidonica oceanica* biomass: estimation of steric and energetic parameters using a statistical mechanics approach, *Canadian Journal of Physics*, 92 (2014) 1185-1195.

[112] W.-H. Li, Q.-Y. Yue, B.-Y. Gao, X.-J. Wang, Y.-F. Qi, Y.-Q. Zhao, Y.-J. Li, Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment, *Desalination*, 278 (2011) 179-185.

[113] N.A. Seifert, A.L. Steber, J.L. Neill, C. Perez, D.P. Zaleski, B.H. Pate, A. Lesarri, The interplay of hydrogen bonding and dispersion in phenol dimer and trimer: structures from broadband rotational spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics - PCCP*, 15 (2013) 11468-11477.

[114] J. Yin, R. Chen, Y. Ji, C. Zhao, G. Zhao, H. Zhang, Adsorption of phenols by magnetic polysulfone microcapsules containing tributyl phosphate, *Chemical Engineering Journal*, 157 (2010) 466-474.

[115] N.N. Bahrudin, M.A. Nawi, Lelifajri, Kinetics and isotherm modeling of phenol adsorption by immobilizable activated carbon, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 126 (2019) 61-82.

[116] E. Lorenc-Grabowska, Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons, *Adsorption*, 22 (2015) 599-607.

[117] G.L. Dotto, C. Buriol, L.A.A. Pinto, Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films, *Chemical Engineering Research and Design*, 92 (2014) 2324-2332.

[118] H. Chen, X. Wang, J. Li, X. Wang, Cotton derived carbonaceous aerogels for the efficient removal of organic pollutants and heavy metal ions, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 6073-6081.

[119] G.N. Lewis, O. Goldschmid, T.T. Magel, J. Bigeleisen, Dimeric and Other Forms of Methylene Blue: Absorption and Fluorescence of the Pure Monomer, *Journal of the American Chemical Society*, 65 (1943) 1150-1154.

[120] B. Shen, M. Olbrich-Stock, J. Posdorfer, R.N. Schindler, An Optical and Spectroelectrochemical Investigation of Indigo Carmine, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 173 (1991) 251-255.

# ***CAPÍTULO 7***

## ***Anexos***

---

***ANEXO 1 – Cálculo do teor de ferro em CAM via Absorção Atômica (AA)***

Tomando como base o valor médio de 12,88% de Fe elementar encontrado na análise, temos que:

1 g de CAM possui 12,88% de ferro, ou seja, 0,1288 g.

De acordo com a análise de Mossbauer tem-se 24% de Fe<sup>0</sup>, 20% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 38% de Fe<sub>3</sub>C e 18% de Fe<sup>3+</sup>. Desta forma, tem-se **0,030912 g de Fe<sup>0</sup>**, 0,02576 g de Fe para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0,048944 g de Fe para Fe<sub>3</sub>C e **0,023184 g de Fe<sup>3+</sup>**.

Assim, para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

167,55 g de Fe – 231,55 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

0,02576 g de Fe – x

**x = 0,035599 g de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Para Fe<sub>3</sub>C:

167,55 g de Fe – 231,55 g Fe<sub>3</sub>C

0,048944 g de Fe – x

**x = 0,05245 g de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Ao somar todas as massas de Fe no compósito, tem-se:

**M<sub>Fe</sub> = (0,030912 + 0,023184 + 0,035599 + 0,05245)g**

**M<sub>Fe</sub> = 0,142145 g de Fe**

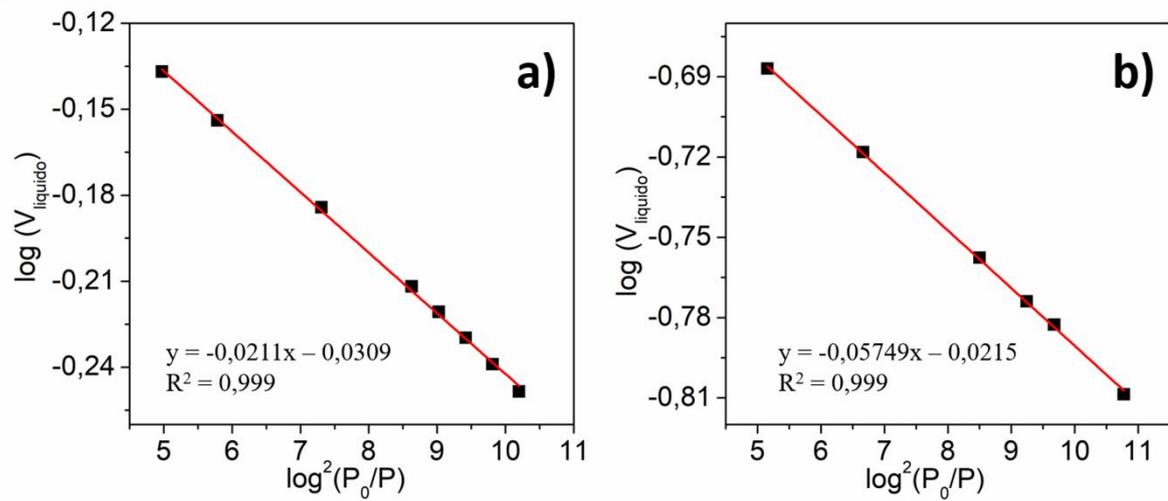
Ou seja, 14,21% (m/m) de fases de ferro e 85,79% de carbono.

**ANEXO 2 – Cálculos do tamanho de cristalito pela Equação de Sherrer**

**Tabela A1-** Parâmetros empregados no cálculo do tamanho de cristalito.

<b>Parâmetros</b>	<b>Fe<sup>0</sup></b>	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Fe<sub>3</sub>C</b>
<b>β(°)</b>	0,5116	0,5030	0,6153
<b>β(rad)</b>	0,0089	0,0087	0,0107
<b>λ</b>	1,54	1,54	1,54
<b>2θ</b>	44,65	35,7	26,2
<b>θ</b>	22,63	17,75	13,1
<b>Cosθ</b>	0,925	0,9523	0,9695
<b>Tamanho do cristalito (Å)</b>	167,81	165,78	133,12
<b>Tamanho do cristalito (nm)</b>	16,78	16,57	13,31

**ANEXO 3 – Ajuste de Dubinin-Radushkevich para as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  dos carvões ativados**



**Figura A1** - Ajuste de Dubinin-Radushkevich para (a) CA e (b) CAM.

**ANEXO 4 – Valores de  $Q$  obtidos na avaliação do pH ótimo de cada adsorbato em CA e CAM**

**Tabela A2 - Quantidade máximas adsorvidas no pH ótimo.**

		<b>pH 3</b>	<b>pH 5</b>	<b>pH 7</b>	<b>pH 9</b>	<b>pH 11</b>
$Q_{AM}$ (mg/g)	CA	1021,80	1006,63	1070,03	1059,41	1209,31
	CAM	205,54	210,48	205,98	281,03	274,97
$Q_{IC}$ (mg/g)	CA	623,20	566,27	562,52	568,04	464,71
	CAM	535,56	244,57	267,42	234,25	245,76
$Q_{FE}$ (mg/g)	CA	286,50	295,58	268,10	251,27	142,59
	CAM	121,98	99,96	115,73	119,94	107,13

**ANEXO 5 – Resultados da análise de espectrometria de absorção atômica para a  
avaliação da lixiviação de Fe**

Datasheet

Analyst

Date Started 08:39 1/11/2018

Worksheet Método 01 11 18

Comment

Methods Ni,Mn,Fe,Al,Cu,Au,Zn,Pb,Ca,Co,Ag,Pd,Mg,Cd,Ba,Li,Bi,Cr,Sn,Pt

Method: Fe (Flame)

Element - Matrix: Fe -

Instrument Type: flame

Conc. Units: mg/L

Instrument Mode: Absorbance

Sampling Mode: Manual

Calibration Mode: Concentration

Measurement Mode: Integrate

Replicates Standard: 3

Replicates Sample: 3

Expansion Factor: 1.0

Minimum Reading: Disabled

Smoothing: 7 point

Conc. Dec. Places: 4

Wavelength: 248,3 nm

Slit Width: 0,2 nm

Gain: 72 %

Lamp Current: 5,0 mA

Lamp Position: 4

Background Correction: BC Off

STANDARD 1: 2,0000 mg/L

STANDARD 2: 4,0000 mg/L

STANDARD 3: 8,0000 mg/L

STANDARD 4: 16,0000 mg/L  
 Reslope rate: 50  
 Reslope Standard No.: 2  
 Reslope Lower Limit: 75,0%  
 Reslope Upper Limit: 125,0%  
 Recalibration rate: 100  
 Calibration Algorithm: Cubic Origin  
 Cal. Lower Limit: 20,0%  
 Cal. Upper Limit: 150,0%  
 SIPS: Off  
 Measurement Time: 1.5 s  
 Pre-Read Delay: 2 s  
 Flame Type: Air/Acetylene  
 Air Flow: 13,50 L/min  
 Acetylene Flow: 2,00 L/min  
 Burner Height: 0,0 mm

FeCAL ZERO	0,0000	mg/L >100	-0,0007	-	0,0004	-0,0001	-0,0017
FeSTANDARD 1	2,0000	mg/L 0,5	0,1505	0,1508	0,1510	0,1497	
FeSTANDARD 2	4,0000	mg/L 0,7	0,2747	0,2732	0,2739	0,2770	
FeSTANDARD 3	8,0000	mg/L 0,4	0,4843	0,4824	0,4859	0,4845	
FeSTANDARD 4	16,0000	mg/L 0,3	0,7070	0,7059	0,7096	0,7053	

Curve Fit = Cubic Origin

Characteristic Conc. = 0,0562 mg/L

$r = 0,9999$

Calculated Conc. = -0,0091 2,0398 3,9600 8,0151 16,0010

Residuals = 0,0091 -0,0398 0,0400 -0,0151 -0,0010

FeSample 015 0,0269 mg/L 44,1 0,0021 0,0015 0,0016 0,0031

FeSample 016 -0,0009 mg/L >100 -0,0001 -0,0004 0,0008 -0,0006

OBS: **FeSample 015** = Solução de AM pura.

**FeSample 016** = Sobrenadante de AM pós adsorção empregando CAM.

**ANEXO 6 – Parâmetros de ajuste de Langmuir para as isotermas de adsorção de AM, IC e FE em CA e CAM**

**Tabela A3** - Parâmetros de Langmuir para AM, IC e FE em CA e CAM no pH ótimo a 25 °C.

	CA			CAM		
	$K_L$ (L/mg)	Q (mg/g)	$R^2$	$K_L$ (L/mg)	Q (mg/g)	$R^2$
AM	0,011	872,57	0,94	0,027	277,87	0,94
IC	0,0079	646,81	0,96	0,0055	518,36	0,93
FE	0,022	217,53	0,94	0,0121	127,23	0,95

**ANEXO 7 – Modelagem mecânico-estatística das isotermas de adsorção**

O modelo mecânico estatístico empregado neste trabalho considera o movimento translacional do adsorbato como único grau de liberdade do sistema. Nesse modelo, a função partição grande canônica ( $Z_{gc}$ ) é representada pela relação (1).

$$Z_{gc} = \left( \frac{1 - e^{\beta(\varepsilon_2 + \mu)} + e^{\beta(\varepsilon_1 + \mu)} - e^{\beta(\varepsilon_1 + N_L \varepsilon_2 + (N_L + 1) \mu)}}{1 - e^{\beta(\varepsilon_2 + \mu)}} \right)^{N_m} \quad (1)$$

em que  $\beta$  é a constante de Boltzmann,  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são as energias da mono e da dupla camada,  $N_L$  é o número de camadas,  $N_m$  é a unidade do sítio receptor, e  $\mu$  é o potencial químico.

As isotermas apresentadas (**Figura 24**) foram ajustadas considerando modelos com formação de mono (2), dupla (3) ou multicamadas (4) de adsorção. As relações entre a quantidade adsorvida  $Q$  e a concentração no equilíbrio ( $C$ ) em cada respectivo modelo são apresentadas a seguir:

$$Q = \frac{nN_m}{1 + \left(\frac{C}{C_{1/2}}\right)^n} \quad (2)$$

$$Q = nN_m \frac{\left(\frac{C}{C_2}\right)^{2n} + 2\left(\frac{C}{C_2}\right)^n}{1 + \left(\frac{C}{C_1}\right)^n + \left(\frac{C}{C_2}\right)^{2n}} \quad (3)$$

$$Q = nN_m \frac{\left(\frac{C}{C_1}\right)^n \left[ 1 - (N_L + 1) \left(\frac{C}{C_2}\right)^{nN_L} + N_L \left(\frac{C}{C_2}\right)^{n(N_L + 1)} \right]}{\left[ 1 - \left(\frac{C}{C_2}\right)^n \right] \left[ 1 - \left(\frac{C}{C_2}\right)^n + \left(\frac{C}{C_1}\right)^n - \left(\frac{C}{C_1}\right)^n \left(\frac{C}{C_2}\right)^{nN_L} \right]} \quad (4)$$

em que  $C_{1/2}$ ,  $C_1$  e  $C_2$  são parâmetros relacionados à energia de adsorção e  $n$  é o número de moléculas adsorvidas em cada sítio ativo.

Como a relação (2) se refere à adsorção em monocamada,  $C_{1/2}$  está relacionado à energia envolvida em uma única camada de adsorção. Para o modelo de dupla e multicamadas (3) e (4), os parâmetros  $C_1$  e  $C_2$  estão ligados às energias da primeira e da segunda camada de adsorção, respectivamente. No modelo de multicamadas, a energia das  $N_L - 1$  camadas é contabilizada em  $C_2$ .

A **Tabela A4** resume os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as quantidades máximas adsorvidas ( $Q$ ) encontradas para cada modelo.

**Tabela A4** - Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e quantidades máximas adsorvidas (Q) para os diferentes modelos de ajuste empregados a 25 °C.

Adsorvente-adsorbato	monocamada		dupla camada		multicamadas	
	$R^2$	Q	$R^2$	Q	$R^2$	Q
CA-AM	0,9871	957,99	0,9910	957,98	0,9979	958,00
CAM-AM	0,9485	289,34	0,9500	274,84	0,9509	274,84
CA-IC	0,9906	639,88	0,9914	639,18	0,9980	638,19
CAM-IC	0,9651	512,37	0,9970	512,37	0,9977	512,37
CA-FE	0,9795	195,86	0,9946	189,86	0,9984	187,36
CAM-FE	0,9948	126,00	0,9951	117,50	0,9970	113,50

As **Tabela A5** e **Tabela A6** resumem os parâmetros obtidos para cada modelagem.

**Tabela A5** - Parâmetros obtidos usando os modelos de mono e dupla camada.

Adsorvente-adsorbato	monocamada			dupla camada			
	$N_m$ (mg/g)	n	$C_{1/2}$ (mg/L)	$N_m$ (mg/g)	n	$C_1$ (mg/mL)	$C_2$ (mg/mL)
CA-AM	1591,64	0,601	12,64	379,07	1,239	1,43	12,39
CAM-AM	348,27	0,831	38,59	85,69	1,603	9,07	33,57
CA-IC	443,47	1,441	173,27	172,8	1,849	84,30	172,78
CAM-IC	358,73	1,428	248,09	73,24	3,498	100,15	242,33
CA-FE	127,99	1,530	45,96	27,2	3,495	12,51	41,74
CAM-FE	63,15	1,995	103,01	16,81	3,496	57,64	94,56

**Tabela A6** - Parâmetros obtidos usando os modelo de multicamadas.

Adsorvente- adsorbato	N <sub>m</sub> (mg/g)	n	N <sub>i</sub>	C <sub>1</sub> (mg/mL)	C <sub>2</sub> (mg/mL)
CA-AM	325,66	1,118	2,481	0,75	85,70
CAM-AM	81,74	1,335	2,519	0,00	102,37
CA-IC	161,19	3,690	1,490	122,33	578,30
CAM-IC	70,36	3,414	2,133	83,61	565,40
CA-FE	21,82	3,667	2,341	16,55	86,90
CAM-FE	13,00	3,690	2,37	49,67	136,70

A partir do modelo de multicamadas, o que promoveu melhor ajuste, foram calculadas as propriedades termodinâmicas. As expressões para o cálculo da entropia (S), energia livre de Gibbs (G) e entalpia (H) são representadas por (5), (6) e (7), respectivamente.

$$S = -\frac{1}{T} \frac{\partial \ln Z_{gc}^n}{\partial \beta} + k_b \ln Z_{gc} \quad (5)$$

$$G = \mu Q \quad (6)$$

$$H = G + TS \quad (7)$$

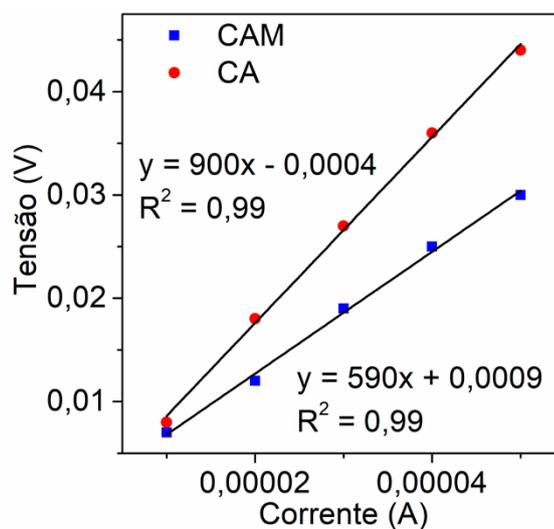
**ANEXO 8 – Modelagem da cinética de adsorção em um ajuste de pseudo-primeira ordem**

**Tabela A7** - Parâmetros obtidos para a modelagem cinética de *pseudo*-primeira ordem.

Adsorvente	Adsorbato	Q (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CA	AM	134,62	5,26 x 10 <sup>-2</sup>	0,92
	IC	186,97	5,32 x 10 <sup>-2</sup>	0,93
	FE	104,16	8,42 x 10 <sup>-1</sup>	0,92
CAM	AM	61,24	6,35 x 10 <sup>-2</sup>	0,98
	IC	83,27	1,08 x 10 <sup>-1</sup>	0,94
	FE	72,10	1,16 x 10 <sup>1</sup>	0,97

em que **Q**, **k<sub>1</sub>** e **R<sup>2</sup>** correspondem a quantidade adsorvidas no equilíbrio, a constante de velocidade do modelo de *pseudo*-primeira ordem e o coeficiente de determinação, respectivamente.

**ANEXO 9 – Medida de quatro pontas e dados de resistividade para CA e CAM**



**Figura A2** - Medida de quatro pontas para CA e CAM.

**Tabela A8** - Valores de resistência, resistividade e condutividade para CA e CAM.

	CA	CAM
<b>Resistência média (<math>\Omega</math>)</b>	900	590
<b>Resistividade (<math>\Omega</math> cm)</b>	108,42	54,85
<b>Condutividade (<math>S</math> cm<sup>-1</sup>)</b>	0,009	0,018