

Jaqueline Rodrigues Lopes

**Desenvolvimento de adsorventes magnéticos a partir da carbonização
hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar e ativação com CO₂**

São José do Rio Preto

2024

Desenvolvimento de adsorventes magnéticos a partir da carbonização hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar e ativação com CO₂

Defesa apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: Bolsa CAPES -
88887.798904/2022-00.

Orientadora: Prof^a Dr^a Márcia Cristina Bisinoti

Coorientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

São José do Rio Preto

2024

L864d	Lopes, Jaqueline Rodrigues Desenvolvimento de adsorventes magnéticos a partir da carbonização hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar e ativação com CO₂ / Jaqueline Rodrigues Lopes. -- São José do Rio Preto, 2024 84 f. : il., tabs., fotos Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto Orientadora: Marcia Cristina Bisinoti Coorientador: Odair Pastor Ferreira 1. Química. 2. Carvão ativado. 3. Carbonização. 4. Adsorção. 5. Cana-de-açúcar Bagaço. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Impacto Social

O aproveitamento de biomassas do setor agrícola para a produção de carvões magnéticos e a ativação com CO₂ atende ao Objetivo para o Desenvolvimento Sustentável (ODS) 12, pois garante o consumo e produção responsáveis. Além disso, o uso desses materiais para adsorção atende ao ODS 06, visto que colabora para a obtenção de água limpa e saneamento.

Social impact

The utilization of biomass from the agricultural sector for the production of magnetic carbons and activation with CO₂ meets the Sustainable Development Goal (SDG) 12, as it ensures responsible consumption and production. Moreover, the use of these materials for adsorption addresses SDG 06, as it contributes to achieving clean water and sanitation.

Jaqueline Rodrigues Lopes

**Desenvolvimento de adsorventes magnéticos a partir da carbonização
hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar e ativação com CO₂**

Defesa apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: Bolsa CAPES - 88887.798904/2022-00.

Orientadora: Prof^a Dr^a Márcia Cristina Bisinoti

Coorientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti

UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Orientadora

Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi

UEM - Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Gustavo Metzker

UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

São José do Rio Preto

28 de junho de 2024

Dedicatória

*À mim, a minha família, ao meu amor
e a todas que vieram antes de mim e
que tornaram isso possível.*

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento: 88887.798904/2022-00. Gostaria de expressar minha gratidão também ao Programa de Pós-Graduação em Química do IBILCE-UNESP. Sou grata à minha orientadora, Professora Dr^a Márcia Bisinoti, e ao meu coorientador, Professor Dr. Odair Pastor Ferreira e também ao Professor Dr. Altair Moreira pelo apoio e orientação. Agradeço ao Professor Dr. Mauricio Boscolo do Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica do IBILCE-UNESP que me permitiu realizar em seu laboratório análises de caracterização que contribuíram muito para o meu trabalho. Além disso, estendo meus agradecimentos aos meus colegas de laboratório.

*“Isso é para os loucos. Os desajustados.
Os rebeldes. Os criadores de casos.
Os que são peças redondas nos buracos quadrados.
Os que vêem as coisas de forma diferente.
Eles não gostam de regras.
Porque eles mudam as coisas.
Eles empurram a raça humana para frente.
Porque as pessoas que são loucas o suficiente para pensar que podem mudar o mundo.
São as que, de fato, mudam.”*

(Comercial “Here’s to the crazy ones”, de 1997, Apple Inc.)

RESUMO

Carvões magnéticos ativados (CMA) fisicamente com CO₂ ou N₂, derivados do bagaço de cana-de-açúcar têm se mostrado promissores para o tratamento eficiente de águas residuais via adsorção. Neste estudo, a eficiência adsorptiva dos carvões magnéticos ativados foram investigados, com foco principal na ativação física com CO₂. O carvão magnético ativado sintetizado apresentou propriedades magnéticas e propriedades de adsorção para os corantes azul de metileno (AM) e azul reativo 19 (R19). Os carvões magnéticos foram preparados via carbonização hidrotérmica (CHT) na presença de nitrato férrico sob diferentes temperaturas 230 °C (CM-230) e 270 °C (CM-270) e submetidos a ativação térmica em diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C) sob atmosferas de CO₂ ou N₂. Na análise termogravimétrica (TGA), observou-se um aumento no resíduo resultante à medida que a temperatura de ativação aumentou. Geralmente, o percentual de carbono aumentou nas amostras de CM e CMA, enquanto o nitrogênio e o hidrogênio diminuíram em relação aos resultados da análise elementar (BCA). Os difratogramas revelaram a formação de fases de magnetita e maguemita em todos os materiais, exceto nos ativados a 700 e 900 °C em atmosfera de N₂, que apresentaram picos correspondentes ao Fe₃C. Nos espectros FTIR, em todos os materiais, exceto nos mencionados anteriormente (Fe₃C), foram observadas bandas características de Fe-O, que diminuíram com o aumento da temperatura de ativação. Os espectros Raman sugeriram a presença de regiões com ordem estrutural e regiões sem ordem definida, com a relação ID/IG aumentando conforme a temperatura de ativação aumentou, indicando um aumento na fração de carbono grafítico e uma diminuição na fração de carbono desordenado. Com base no pH de carga zero, observou-se que a superfície do carvão adquire cargas positivas abaixo de pH 7,00 e cargas negativas acima desse valor devido à desprotonação dos grupos funcionais. Os resultados mostraram que dentre os CMA ativados em fluxo de CO₂, os ativados a temperatura de 700 °C exibiu maior capacidade adsorptiva. No experimento de cinética, o equilíbrio de adsorção foi atingido em 4 horas. As capacidades máximas de adsorção de AM foram 90,0 mg g⁻¹ para o CMA-700-CO₂ e 76,0 mg g⁻¹ para o CMA-700-N₂. Para o corante R19, as capacidades máximas foram 30,0 mg g⁻¹ para o CMA-700-CO₂ e 70 mg g⁻¹ para o CMA-700-N₂. Concluiu-se que a ativação com CO₂ aumenta a quantidade de poros no material, melhorando a capacidade de adsorção de ambos os corantes. Esses resultados fornecem uma base teórica para desenvolver soluções sustentáveis para o tratamento de águas residuais.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão Magnético Ativado. Sustentabilidade. Ativação Térmica. Química verde.

ABSTRACT

Physically CO₂ or N₂ activated magnetic carbons (CMA) derived from sugarcane bagasse have shown promise for the efficient treatment of wastewater via adsorption. In this study, the adsorptive efficiency of activated magnetic carbons was investigated, with a primary focus on physical activation with CO₂. The synthesized activated magnetic carbon exhibited magnetic properties and adsorption properties for the dyes methylene blue (AM) and reactive blue 19 (R19). The magnetic carbons were prepared via hydrothermal carbonization (CHT) in the presence of ferric nitrate at different temperatures, 230 °C (CM-230) and 270 °C (CM-270), and subjected to thermal activation at different temperatures (500, 700, and 900 °C) under CO₂ or N₂ atmospheres. In the thermogravimetric analysis (TGA), an increase in the resulting residue was observed as the activation temperature increased. Generally, the carbon content percentage increased in the CM and CMA samples, while nitrogen and hydrogen decreased according to the results of elemental analysis (BCA). The diffractograms revealed the formation of magnetite and maghemite phases in all materials, except those activated at 700 and 900 °C in an N₂ atmosphere, which showed peaks corresponding to Fe₃C. In the FTIR spectra, characteristic Fe-O bands were observed in all materials except those previously mentioned (Fe₃C), and these bands decreased with increasing activation temperature. The Raman spectra suggested the presence of regions with structural order and regions without defined order, with the ID/IG ratio increasing as the activation temperature increased, indicating an increase in the fraction of graphitic carbon and a decrease in the fraction of disordered carbon. Based on the pH at the point of zero charge, it was observed that the surface of the carbon acquires positive charges below pH 7.00 and negative charges above this value due to the deprotonation of functional groups. The results showed that among the CMA activated in CO₂ flow, those activated at 700 °C exhibited the highest adsorptive capacity. In the kinetic experiment, the adsorption equilibrium was reached in 4 hours. The maximum adsorption capacities of MB were 90.0 mg g⁻¹ for CMA-700-CO₂ and 76.0 mg g⁻¹ for CMA-700-N₂. For the R19 dye, the maximum capacities were 75.0 mg g⁻¹ for CMA-700-CO₂ and 70 mg g⁻¹ for CMA-700-N₂. It was concluded that CO₂ activation increases the number of pores in the material, improving the adsorption capacity of both dyes. These results provide a theoretical basis for developing sustainable solutions for wastewater treatment.

KEYWORDS: Activated Magnetic Carbon. Sustainability. Thermal Activation. Greenchemistry.

Sumário

RESUMO.....	7
Capítulo 1. Introdução	10
Capítulo 2. Revisão bibliográfica	13
2.1. Carvões magnéticos, métodos de produção e aplicações.....	14
2.2. Ativação de materiais adsorventes.....	15
2.3. Modelos de Isoterma de adsorção	18
2.4. Modelos cinéticos de adsorção.....	20
Capítulo 3. Artigo científico 01.....	21
RESUMO	23
3.1. Introdução	24
3.2. Seção experimental.....	26
3.2.1. Reagentes e materiais	26
3.2.2. Produção de carvões magnéticos ativados	26
3.2.3. Caracterizações	27
3.2.4. Experimentos de adsorção com AM e R19	28
3.2.5. Experimento de adsorção de CM e CMA com AM e R19.....	28
3.2.6. Cinética de adsorção	28
3.2.7. Isoterma de adsorção	29
3.3. Resultados e discussão.....	29
3.3.1. Análise composicional e estrutural.....	29
3.3.2. Propriedades morfológicas e texturais	37
3.3.3. Propriedades magnéticas.....	39
3.3.4. Estudos de adsorção.....	40
3.3.5. Estudos de adsorção: Azul de metileno.....	41
3.3.6. Estudos de adsorção: Reativo 19	42
3.4. Conclusão	45
Referências	46
Seção suplementar	53
Capítulo 4. Estudo de materiais adicionais	67
4.1. Resumo	68
4.2. Produção de carvões magnéticos ativados : CM-230	68
4.3. Caracterizações.....	69
4.4. Caracterizações: Análise composicional e estrutural dos CMs e CMAs.....	70
Capítulo 5. Conclusão geral.....	76
Referências Bibliográficas dos Capítulos 1, 2 e 4	77

Capítulo 1. Introdução

Capítulo destinado a introdução sobre problemática ambiental, materiais adsorventes e métodos de ativação.

A poluição das águas permanece como um desafio global, sobretudo no que diz respeito ao tratamento dos efluentes das indústrias têxteis, os quais englobam corantes, entre outros contaminantes (Yaseen; Scholz, 2019). Dentre os poluentes presentes nesses efluentes, os corantes têxteis sintéticos são particularmente preocupantes devido a elevada persistência no ambiente e ao fato de afetarem a zona fótica, prejudicando o desenvolvimento de organismos aquáticos (Kumar, Neeraj *et al.*, 2023). O corante azul de metileno (AM), é um composto aromático catiônico, heterocíclico e solúvel em água, sendo amplamente utilizado na indústria de vestuário (Solayman *et al.*, 2023). Além dele, o corante azul reativo 19 (R19), que é um composto aniônico da classe das antraquinonas, também é muito utilizado na indústria de vestuário devido a elevada estabilidade de ligação com as fibras de tecidos (Benkhaya; M' rabet; El Harfi, 2020; Silva *et al.*, 2016).

A remoção destes corantes da água pode ser realizada por meio de ampla diversidade de processos. Neste contexto, destacam-se métodos físico-químicos, como adsorção, troca iônica, filtração por membrana, além de processos químicos avançados, tais como coagulação-floculação, oxidação avançada e eletroquímica (Solayman *et al.*, 2023). Dentre estes, a adsorção se destaca por ser altamente eficiente, requerer menor quantidade de produtos químicos, além de ter baixo investimento em instalação e custos operacionais e de manutenção (Kumar, Neeraj *et al.*, 2023; Solayman *et al.*, 2023).

Os adsorventes mais utilizados para tratamento de efluentes coloridos são alumina, carvão ativado, zeólitas, sílica gel, dentre outros (Solayman *et al.*, 2023). Diversos autores têm pesquisado a viabilidade de utilizar resíduos agrícolas e florestais como precursores para a produção de adsorventes, a se destacar os carvões magnéticos (CM), que consistem em partículas de ferro ou óxido de ferro revestidas com material carbonáceo (Barasarathi; Abdullah; Uche, 2022). Algumas biomassas utilizadas como precursoras para produzir os carvões magnéticos são os resíduos de casca de banana (Li *et al.*, 2016), bagaço de cana-de-açúcar (Laranja *et al.*, 2022), casca de arroz (Li *et al.*, 2013), madeira de pinho (Wang *et al.*, 2015), fibra de palma (Zhou *et al.*, 2018), palha de trigo (Zhao *et al.*, 2019), entre outras.

O Brasil destaca-se como um dos maiores produtores de cana-de-açúcar no mundo, utilizando-a como matéria-prima para a produção de etanol e açúcar refinado. Como consequência, há geração de grande quantidade de bagaço de cana, que tem sido amplamente empregado na cogeração de energia térmica e na produção de compostos orgânicos. Este subproduto também tem sido objeto de estudos adicionais visando a produção de CM e sua aplicação como adsorvente para diversos contaminantes tais como cromo hexavalente, sulfametoxazol, tetraciclina, entre outros (Abilio *et al.*, 2021; Gao; Du; Liao, 2019; Laranja *et al.*, 2022; Prasannamedha; Senthil Kumar; Shankar, 2022; Rattanachueskul *et al.*, 2017).

Os métodos mais comuns para a produção de CM são carbonização hidrotérmica, coprecipitação, condensação, codeposição-carbono e pirólise (Barasarathi; Abdullah; Uche, 2022). Dentre estes métodos, a CHT tem se destacado devido a eliminação da etapa de pré-secagem da amostra e a utilização de temperaturas mais brandas, além de conferir propriedades magnéticas ao material em uma única etapa (Laranja *et al.*, 2022; Saygılı, 2019). A produção de CM a partir da CHT de bagaço de cana-de-açúcar para uso como adsorvente tem sido investigada para remoção de cromo hexavalente (Laranja *et al.*, 2022). Entretanto, o material apresenta baixa capacidade de adsorção ($738 \mu\text{g g}^{-1}$) e área específica ($52,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Visando melhorar a performance de CM como adsorvente, alguns métodos de ativação têm sido propostos (Devi Venkatachalam *et al.*, 2023).

A ativação térmica, química e/ou física tem sido empregadas para aumentar a quantidade de poros (Devi Venkatachalam *et al.*, 2023; Negm *et al.*, 2024; Sierra *et al.*, 2022). A ativação física apresenta a vantagem de utilizar ambientes de baixa reatividade com a fase carbonácea como, por exemplo, vapor d' água ou diversos gases inertes e oxidantes tais como o CO_2 , N_2 , NH_3 , O_2 ou, ainda, a combinação deles (Tan *et al.*, 2017). O carvão magnético ativado (CMA) é eficaz na adsorção de contaminantes da água, e sua produção a partir de precursores como resíduos agrícolas adiciona a vantagem do uso de fontes renováveis e aproveitamento de subprodutos indo de encontro com o conceito de desenvolvimento sustentável de materiais (Hien Tran *et al.*, 2022; Kumar, Kuldeep *et al.*, 2023; Negm *et al.*, 2024; Sharma *et al.*, 2022).

Capítulo 2. Revisão bibliográfica

Capítulo destinado a revisão bibliográfica sobre carvões magnéticos : síntese, ativação e aplicações.

2.1. Carvões magnéticos, métodos de produção e aplicações

Materiais adsorventes tradicionais tendem a ser problemáticos para aplicações ecologicamente corretas, pois apresentam problemas como reduzida capacidade de adsorção e difícil separação líquido/sólido. Dentro deste contexto, diversos grupos têm direcionado seus estudos no sentido de desenvolver um material que tenha eficiência de remoção e seja ecologicamente correto (Chen *et al.*, 2016; Demarchi *et al.*, 2019; Laranja *et al.*, 2022; Nee Koo *et al.*, 2019; Vieira *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2014).

Existem diversos métodos físicos e químicos que foram desenvolvidos para tratar efluentes coloridos, alguns deles são coagulação, oxidação química, separação por membrana, extração por solvente, degradação fotocatalítica, adsorção, eletrodiálise, osmose reversa, entre outros. Dentre esses, alguns apresentam desafios, como o consumo excessivo de reagentes químicos e a necessidade de equipamentos específicos que tornam os métodos comercialmente pouco atrativos (Lan *et al.*, 2022). Já a adsorção é um método físico, eficiente e economicamente viável para a remoção de corantes em efluentes.

Chen *et al.* (2016) utilizaram bagaço de frutas para produzir um nanocompósito magnético através da maceração em solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e aquecimento por micro-ondas. O material desenvolvido mostrou excelente capacidade de adsorção de AM ($352,96 \text{ mg g}^{-1}$) e foi descrito como de baixo custo e eficaz para remediação de poluentes ambientais.

Vários estudos investigaram a adsorção de corantes em carvões magnéticos usando diversas matérias-primas como fonte de carbono. Por exemplo, a goma arábica carbonizada com partículas de Fe_3O_4 mostrou capacidade de remoção de AM de $14,3 \text{ mg g}^{-1}$ (Alzahrani, 2014), enquanto resíduos de pneus carbonizados com partículas de Fe_3O_4 apresentaram capacidade de remoção de R19 de $119,05 \text{ mg g}^{-1}$ (Abdollahzadeh *et al.*, 2020). A glicose carbonizada com FeCl_3 , usada para remover AM e vermelho de cresol, demonstrou capacidade de adsorção de $44,38 \text{ mg g}^{-1}$ e $11,22 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente (Zhang; Kong, 2011). A casca de coco carbonizada com FeCl_3 , aplicada na remoção do corante alimentar Sunset Yellow, mostrou capacidade de adsorção de $22,30 \text{ mg g}^{-1}$ (Cazetta *et al.*, 2016). Serragem carbonizada em forno mufla, modificada com EDTA e Fe_3O_4 , foi usada na adsorção de AM e verde brilhante, com capacidade adsorptiva de $227,3 \text{ mg g}^{-1}$ e $285,7 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente (Kataria; Garg, 2019). Resíduos de pneus calcinados e modificados com Fe e Ce apresentaram capacidade adsorptiva de $324,6 \text{ mg g}^{-1}$ na remoção do corante rodamina B (Tuzen; Sari; Saleh, 2018). A capacidade adsorvente dos carvões magnéticos é, em última análise, explicada pelas forças atrativas, como as forças de Van der-Waals, que operam entre as moléculas do adsorbato e as superfícies sólidas dos adsorventes, destacando a importância dos carvões magnéticos ativados nesse contexto (Barasarathi; Abdullah; Uche, 2022). Os corantes

provenientes da indústria têxtil representam um grande desafio por contribuir para a poluição da água. As características desses efluentes dependem de variáveis do processo, do tipo de equipamento utilizado, do tipo de tecido, dos produtos químicos necessários, do peso do tecido, da moda do período e, portanto, pode conter uma variedade de parâmetros que influenciam na qualidade da água tais como: cor intensa, pH variável, sólidos suspensos, demanda química e bioquímica de oxigênio, metais e sais (Yaseen; Scholz, 2019).

2.2. Ativação de materiais adsorventes

A busca por soluções que sejam inovadoras e sustentáveis para a geração de carvões magnéticos amplia o entendimento sobre propriedades magnéticas e estruturais desses materiais, além de apresentar novas perspectivas para aplicações práticas, como remediação ambiental e armazenamento de energia (Devi Venkatachalam *et al.*, 2023). Carvões magnéticos podem ser definidos como material carbonáceo contendo partículas de ferro metálico ou óxido de ferro (ou outras fases magnéticas) suportadas e/ou encapsuladas (Barasarathi; Abdullah; Uche, 2022).

A carbonização hidrotérmica é um processo no qual a biomassa suspensa em água é aquecida em sistema fechado a temperaturas amenas (175–300 °C) gerando pressão autogerada (Hu *et al.*, 2010). Sob as condições hidrotérmicas o precursor tem sua solubilidade alterada, as partes cristalinas se fundem e ocorre a aceleração das interações físico-químicas entre os reagentes e o solvente, facilitando as reações iônicas e ácido-base, de desidratação e polimerização, que leva a formação das estruturas carbonáceas de interesse (Hu *et al.*, 2010). Adicionalmente, não há necessidade de a matéria-prima estar completamente seca, o que significa menor gasto energético.

As partículas de Fe_3O_4 são as mais utilizadas na síntese dos CM por apresentarem estabilidade química e distribuição uniforme de tamanho (Fuertes; Tartaj, 2006; Mirzaee; Sartaj, 2022; Xia; Mahandra; Ghahreman, 2021). A depender do método utilizado para a produção, outras fases de ferro também podem ser encontradas como por exemplo a fase Fe_3O_4 e Fe^0 encapsuladas no material carbonáceo após uma etapa de ativação com KOH (Vieira *et al.*, 2020). Há várias combinações de reagentes e condições para a produção de materiais magnéticos usando CHT. No estudo de Prasannamedha *et al.* (2022), um carbono poroso não tóxico enriquecido com $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{C}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi sintetizado em duas etapas principais. Os resultados mostraram que o material final tinha uma área específica de $1099 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma capacidade máxima de adsorção de sulfametoxazol de $169,49 \text{ mg g}^{-1}$. O estudo concluiu que o material é um adsorvente eficaz para a remoção de sulfametoxazol, mantendo boa seletividade mesmo na presença de diferentes íons e poluentes como Na^+ , Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-} .

Laranja *et al.* (2022) produziram materiais magnéticos utilizando bagaço de cana-de-

açúcar e glicose como matérias-primas através da CHT. Os materiais foram testados para adsorção de Cr (VI). O material derivado do bagaço de cana-de-açúcar apresentou volume total de poros de $0,108 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e área específica de $52,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto o material derivado da glicose apresentou volume total de poros de $0,447 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e área específica de $90,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ambos os materiais mostraram boa resposta magnética, sendo que o material à base de glicose necessitou de tratamento térmico para apresentar magnetização. Os autores concluíram que o bagaço de cana-de-açúcar é uma matéria-prima viável para a obtenção de materiais magnéticos para remoção de Cr (VI) via CHT.

Porém, o produto da CHT da biomassa apresenta baixa porosidade e área superficial devido suas características físico-químicas. Para aumentar tais parâmetros emprega-se uma etapa de ativação física ou química. O processo de ativação física decorre em duas etapas principais, inicialmente ocorre a eliminação dos subprodutos depositados nos poros e, desta forma, abrindo os poros que foram formados durante a carbonização, além de a formação de novos poros devido a evolução de voláteis da matriz carbonácea. Posteriormente, o efeito de alargamento dos poros torna-se dominante, diminuindo o aprofundamento e formação de novos poros, como resultado mais mesoporos e macroporos são formados, consequentemente diminuindo o volume de poros com o aumento do tempo de ativação (Pallarés; González-Cencerrado; Arauzo, 2018). Sumarizando, os fatores determinantes para desenvolver um material altamente poroso são: i) a escolha do material precursor; ii) a escolha do agente ativador; e iii) as condições do processo de ativação.

A ativação química é realizada com agentes químicos que são adicionados ao carvão tal como KOH, H_3PO_4 ou ZnCl_2 , sendo submetidos a temperaturas moderadas ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) e, posteriormente, lavados até remover todo o excesso do agente químico ativador, gerando um volume de efluente residual, enquanto que, a ativação física é conduzida a temperaturas mais altas (700 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) em uma atmosfera de vapor d'água, gases inertes ou oxidantes, e não necessita da etapa de lavagem posterior (Pallarés; González-Cencerrado; Arauzo, 2018). Durante a ativação física, o carvão ativado é aquecido a uma temperatura mais alta juntamente com o agente ativador. O material carbonáceo é exposto a essa atmosfera e sofre várias reações heterogêneas levando a uma gaseificação parcial do carvão (Pallarés; González-Cencerrado; Arauzo, 2018). A principal reação que ocorre na gaseificação do carvão na presença de dióxido de carbono é conhecida por reação de Boudouard. Conforme a Equação 1, o CO_2 reage favoravelmente com o carbono em temperaturas superiores a 710°C ($\Delta G \leq 0$) produzindo CO (Kushwah; Reina; Short, 2022; Tan *et al.*, 2017).



O CO_2 tem sido a opção preferida para a ativação física em escala laboratorial e facilitar

o controle do processo de ativação devido a taxa de reação lenta nas temperaturas abaixo de 1273 °C, além de eliminar a utilização de ativadores químicos que reduz os custos e diminui a poluição associada (Pallarés; González-Cencerrado; Arauzo, 2018; Rodriguez-Reinoso, 1991). Por exemplo, em estudos onde a ativação química foi feita com KOH, os autores relatam ter utilizado um grande volume de água para a neutralização do pH após a ativação alcalina, gerando um efluente que requer tratamento posterior (Wang *et al.*, 2020; Yao *et al.*, 2020).

Os efeitos da temperatura de ativação do CO₂ e do tempo sobre as características físico-químicas é investigada por diversos autores. Por exemplo, Chang *et al.* (2000) focaram seus estudos na ativação física por agentes gaseificantes como o CO₂ e vapor de água. Nesses estudos foi variado o tempo de ativação, temperatura e o agente gaseificante do carvão ativado, produzido a partir de espiga de milho. Eles produziram um carvão ativado com boa capacidade de adsorção, área específica de 1705 m² g⁻¹ e volume de microporos de 0,452 cm³ g⁻¹ foram obtidos a 900 °C com tempo tratamento de 80 minutos.

Pallarés *et al.* (2018) produziram carvão ativado a partir de palha de cevada usando o processo de ativação física por CO₂ e vapor de água. A área específica e o volume de microporos máximos alcançados pela ativação unicamente com CO₂ foram 789 m² g⁻¹ e 0,3268 cm³ g⁻¹, respectivamente. As condições ótimas da etapa de ativação foram obtidas a 800 °C e tempo de espera de 60 minutos. A CHT de resíduos florestais e agrícolas seguida por ativação com CO₂, resultou em carvões ativados que tiveram áreas de superfície específica variando de 400 a 1000 m² g⁻¹, e razões de volume de microporos para volume total de poros variando de 0,38 a 0,66 cm³ g⁻¹ (Zhang *et al.*, 2004). Nesse trabalho os autores concluíram que tanto a área de superfície quanto a natureza da porosidade são significativamente afetadas pelas condições de ativação, quanto maior a temperatura de ativação, maiores são as áreas superficiais específicas e os volumes de microporos dos materiais resultantes.

Wu *et al.* (2018) produziram carvão ativado a partir de casca de noz em reator de leito fluidizado para adsorção de íons cobre. A análise por XPS revelou que o carvão ativado tinha menor teor de oxigênio e maior teor de carbono em comparação com a casca de noz *in natura*. Durante os processos de carbonização e ativação, compostos voláteis foram formados, diminuindo o teor de oxigênio no carvão. Houve um aumento nos grupos carboxila (– COOH) e uma diminuição nos grupos carbonila (C=O) após a ativação. A capacidade de adsorção de íons cobre no carvão ativado foi de 28,4 mg g⁻¹, superior à casca de noz *in natura* que foi de 5,23 mg g⁻¹ e ao carvão ativado comercial que foi de 12,6 mg g⁻¹.

A busca por soluções inovadoras e sustentáveis na produção de carvões magnéticos amplia o entendimento sobre suas propriedades magnéticas e estruturais, além de abrir novas perspectivas para aplicações práticas como remediação ambiental e armazenamento de energia

(Foo; Hameed, 2010; Langmuir, 1916). Esses avanços indicam que o desenvolvimento de materiais magnéticos e ativados por processos como a CHT e a ativação física tem um grande potencial para contribuir significativamente na mitigação de problemas ambientais, além de oferecer alternativas mais sustentáveis e econômicas para o tratamento de resíduos .

2.3. Modelos de Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção de Langmuir (2) é um modelo concebido originalmente para explicar a adsorção de gases em carvão ativado, este modelo tem sido amplamente adotado para avaliar e comparar a eficiência de diversos biossorventes . A isoterma de Langmuir pode ser expressa da seguinte forma:

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (2)$$

Onde C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}), q_m é a capacidade adsorptiva estimada (mg g^{-1}), K_L (L mg^{-1}) é constante de Langmuir. O fator de separação (RL) é uma medida que determina a para avaliar a eficiência da adsorção. A fórmula para o cálculo é:

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Sendo C_0 a concentração inicial de adsorbato (mg g^{-1}). A interpretação dos valores de RL é a seguinte (Somashekara; Mulky, 2023):

- Adsorção desfavorável quando $RL > 1$.
- Adsorção linear quando $RL = 1$.
- Adsorção favorável quando $0 < RL < 1$.
- Adsorção irreversível quando $RL = 0$.

A isoterma de Langmuir é amplamente aplicada em muitos processos de adsorção de monocamada (Mashkoor; Nasar, 2020). Freundlich propôs sua isoterma (4) em 1906, tornando-se um modelo padrão para medições de sorção (Debord *et al.*, 2023; Somashekara; Mulky, 2023).

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio (mg g^{-1}), K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} / \text{g}$) e n são constantes do modelo de Freundlich, C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}). A constante isotérmica de Freundlich (n) está relacionada à capacidade de adsorção, indicando o quanto do adsorbato a superfície pode reter, e à intensidade de adsorção, que mostra o quão favorável é o processo de adsorção (Iftekhar *et al.*, 2018; Somashekara; Mulky, 2023) .

Este modelo é útil para superfícies que são irregulares, explicando tanto a adsorção em uma única camada quanto em várias camadas. O valor de n é muito importante porque indica a

forma da curva da isoterma. Se $n = 1$ o processo é direto; se $n > 1$, a adsorção é favorável fisicamente; e se $n < 1$, a adsorção é menos favorável, sendo considerada química (Somashekara; Mulky, 2023). A natureza cooperativa de um processo de adsorção é determinada pelos valores de $1/n$, ser maior que 1 indica uma cooperação significativa, enquanto valores menores sugerem menor cooperação, além disso, a diminuição em $1/n$ indica um processo mais heterogêneo, que é mais eficiente em concentrações mais baixas de adsorbato (Debord *et al.*, 2023; Foo; Hameed, 2010; Somashekara; Mulky, 2023).

A isoterma de Sips (5) combina os modelos de Langmuir e Freundlich para prever sistemas de adsorção heterogêneos (Foo; Hameed, 2010). Em baixas concentrações de adsorbato, comporta-se como a isoterma de Freundlich, enquanto em altas concentrações prevê uma adsorção em monocamada similar à isoterma de Langmuir, os parâmetros desse modelo são influenciados por pH, temperatura e concentração (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017).

$$q_e = \frac{q_{ms} \times K_s \times C_e^{ns}}{1 + K_s \times C_e^{ns}} \quad (5)$$

Onde q_{ms} é a quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}) e K_s ($\text{L}^{ns} \text{mg}^{-ns}$) e n_s são constantes do modelo de Sips, B é uma constante característica relacionada ao calor de adsorção (J mol^{-1}) (Mashkoor; Nasar, 2020).

A isoterma de Temkin (6) descreve a adsorção multicamada, considerando as interações entre adsorbato e adsorvente. O modelo assume que o calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com a cobertura da superfície, desconsiderando concentrações muito altas ou muito baixas (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017; Foo; Hameed, 2010; Kumar, Neeraj *et al.*, 2023).

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_t C_e) \quad (6)$$

Sendo R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta em Kelvin (298 K) e K_T é a constante de Temkin.

2.4. Modelos cinéticos de adsorção

O modelo de pseudo primeira-ordem (7) assume que a taxa de adsorção é proporcional à quantidade de pontos ativos no adsorvente (Somashekara; Mulky, 2023). Este modelo é considerado válido tanto para longos tempos de adsorção, quando o sistema está próximo do equilíbrio, quanto no estágio inicial de adsorção, apesar das contradições devido à variabilidade das condições experimentais (Tan; Hameed, 2017).

O modelo de pseudo segunda-ordem (8) descreve a adsorção baseada em interações químicas na superfície do adsorvente (Kumar, Neeraj *et al.*, 2023). Ele inclui a difusão de filme e partículas antes que o sorbato chegue aos poros do adsorvente (Somashekara; Mulky,

2023).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (8)$$

Sendo q_e (mg g^{-1}) a quantidade de AM ou R19 adsorvida no tempo de equilíbrio, K_1 (min^{-1}) e K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são constantes de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, respectivamente.

O modelo de Elovich (9) descreve a adsorção química de gases em sólidos. Ele assume que a energia de ativação aumenta com o tempo de adsorção e que a superfície do adsorvente é heterogênea (Kumar et al., 2023).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (9)$$

Onde, a constante de dessorção β (g mg^{-1}), e α , que representa a taxa inicial de dessorção em (mg g min^{-1}).

Capítulo 3. Artigo científico 01

Capítulo adaptado do artigo que será submetido intitulado “Efeito da ativação física na capacidade de adsorção dos corantes azul reativo 19 e azul de metileno em carvões magnéticos”. Por Jaqueline R. Lopes, Gabriela A. Nogueira, Altair B. Moreira, Odair P. Ferreira e Márcia C. Bisinoti.

RESUMO

Materiais carbonáceos, como os carvões magnéticos (CM), podem ser produzidos pelo processo de carbonização hidrotérmica (CHT) de biomassas e sais de ferro e serem empregados em estudos de adsorção. Entretanto, visando a melhora da performance como adsorvente, este material tem sido submetido a processos de ativação, resultando em um carvão magnético ativado (CMA). Neste estudo, um CM foi produzido pela CHT do bagaço de cana-de-açúcar e nitrato férrico a 270 °C. Seguindo isso, esses materiais foram ativados fisicamente em atmosfera de CO₂ ou N₂ a 500, 700 ou 900 °C, resultando em seis CMA. Os CM e CMA foram submetidos a caracterizações visando identificar suas composições, estrutura, morfologia e textura. Além disso, os sete materiais foram utilizados em um estudo comparativo de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e azul reativo 19 (R19). O CM sintetizado a 270 °C, bem como seus respectivos ativados a 700 °C em atmosfera de CO₂ e N₂, foram selecionados para estudos de cinética e isoterma de adsorção de AM e R19. Após a CHT, as fases magnetita e maguemita foram observadas para o CM e continuaram a ser observadas para os CMA ativados com CO₂. Enquanto isso, a fase carbetos foi observada após a ativação a 700 e 900 °C com N₂. A presença de bandas em 550 cm⁻¹, indicativo de ligações Fe-O foram observadas para todos os materiais, exceto os que foram ativados a 700 e 900 °C com N₂. Corroborando com o fato de o ambiente de N₂ nessas temperaturas ser redutor impedindo a formação de óxidos e, em vez disso, favoreceu a formação de carbetos. A relação ID/IG aumentou com a temperatura de ativação, refletindo em mais carbono gráfico e menos desordenado. A determinação do pH de carga zero indicou que a superfície do carvão adquire carga positiva abaixo de pH 7,00 e carga negativa acima desse valor, devido à desprotonação dos grupos funcionais. Os estudos de adsorção mostraram que os carvões magnéticos (CM) apresentaram boa capacidade de adsorção após a ativação. O CM-270 não demonstrou adsorção para ambos os corantes, devido à pequena área superficial, além de ter a menor magnetização (16 m² g⁻¹ e 4,17 emu g⁻¹), enquanto os carvões ativados CMA-270-700-CO₂ e CMA-270-700-N₂ demonstraram capacidade significativa para AM (90,0 mg g⁻¹ e 76,0 mg g⁻¹, respectivamente) e para R19 (30,0 mg g⁻¹ e 70,0 mg g⁻¹), destacando-se pela alta área superficial (126 m² g⁻¹ e 241 m² g⁻¹). Além disso, ambos CMA mostraram boa magnetização (29,14 emu g⁻¹ e 27,42 emu g⁻¹). Este estudo evidencia a aplicabilidade dos carvões magnéticos de BCA como alternativas sustentáveis para o tratamento de águas contaminadas.

Palavras-chave: Sustentabilidade; Ativação física; Adsorção; Corantes catiônicos e aniônicos.

3.1. Introdução

Indústrias como a têxtil, borracha, cosméticos, couro, farmacêutica e alimentícia utilizam diversos tipos de corantes em sua produção, e esse uso intensivo resulta em quantidades significativas de efluentes coloridos sendo lançados no ambiente natural, ameaçando a vida humana e aquática (Anastopoulos; Kyzas, 2014; Lan *et al.*, 2022). Os corantes são particularmente preocupantes devido à sua persistência no ambiente, pois possuem estruturas químicas complexas e baixa reatividade, o que pode afetar a zona fótica e prejudicar o desenvolvimento de organismos aquáticos (Yaseen; Scholz, 2019). O azul de metileno é um corante catiônico, enquanto o azul reativo 19 é aniônico. Ambos são amplamente utilizados não apenas na indústria de vestuário, mas também em aplicações químicas, médicas e biológicas, sendo substâncias versáteis e de grande importância em diferentes setores (Kumar *et al.*, 2023; Solayman *et al.*, 2023). Devido à sua complexidade estrutural, esses corantes são resistentes aos processos convencionais de tratamento de efluentes, necessitando de novas abordagens para sua remoção eficaz (Silva *et al.*, 2016).

Sendo assim, diversos métodos de tratamento vêm sendo empregados para mitigar a poluição por corantes, incluindo a adsorção, troca iônica, filtração por membrana, coagulação-floculação e oxidação avançada (Solayman *et al.*, 2023). Dentre esses métodos, a adsorção destaca-se por sua eficiência, custo relativamente baixo e facilidade de aplicação (Kumar *et al.*, 2023; Solayman *et al.*, 2023). Os adsorventes mais utilizados são alumina, carvão ativado, zeólitas e sílica gel, entre outros (Solayman *et al.*, 2023). Entretanto, o uso de carvões magnéticos (CM) é interessante devido às suas características de magnetização, que podem facilitar a recuperação e reutilização do adsorvente, além de aumentar a capacidade de adsorção de contaminantes específicos, tornando-os uma solução promissora para o tratamento de efluentes industriais complexos (Barasarathi; Abdullah; Uche, 2022).

Diversas pesquisas têm estudado a viabilidade de utilizar resíduos agrícolas e florestais como materiais precursores para a produção de adsorventes, destacando-se os CM, que consistem em materiais carbonáceos com ferro magnético e óxidos de ferro incorporados (Barasarathi; Abdullah; Uche, 2022). Biomassas como resíduos de casca de banana (Li *et al.*, 2016), bagaço de cana-de-açúcar (Laranja *et al.*, 2022), casca de arroz (Li *et al.*, 2013), madeira de pinho (Wang *et al.*, 2015), fibra de palma (Zhou *et al.*, 2018), e palha de trigo (Zhao *et al.*, 2019) têm sido utilizadas como precursoras de CM. Entre essas, o bagaço de cana-de-açúcar (BCA) pode ser uma excelente matéria-prima para a produção de CM, ele é um subproduto abundante da indústria sucroalcooleira no Brasil (Carvalho *et al.*, 2021) e é composto por celulose, hemicelulose e lignina, que apresentam diversos grupos funcionais como $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-CONH_2$, $-SH_2$ e grupos OCH_3 , proporcionando locais de adsorção eficientes para íons poluentes (Abilio *et al.*, 2021; Sarker *et al.*,

2017). Diversos estudos têm demonstrado o potencial do CM derivado do BCA para a remoção de diversos contaminantes tais como medicamentos (Prasannamedha; Senthil Kumar; Shankar, 2022; Rattanachueskul *et al.*, 2017), metais (Abilio *et al.*, 2021; Gao; Du; Liao, 2019; Laranja *et al.*, 2022; Wan Ngah; Hanafiah, 2008), corantes (Agarwala; Mulky, 2023; Mall; Srivastava; Agarwal, 2006; Mane; Mall; Srivastava, 2007), compostos fenólicos (Deokar; Mandavgane; Kulkarni, 2016), herbicidas e pesticidas (Diriba; Hussien; Rao, 2014), além disso, a modificação química e a incorporação de características magnéticas podem aprimorar suas propriedades de adsorção, facilitando a recuperação e reutilização do material (Barasarathi; Abdullah; Uche, 2022; Sarker *et al.*, 2017). A utilização integral do BCA na produção de CM não apenas valoriza resíduos agrícolas, mas também promove tecnologias sustentáveis de tratamento de água, oferecendo benefícios ambientais e econômicos.

A produção de CM pode ser feita por diversos métodos, sendo a carbonização hidrotérmica (CHT) um dos mais eficientes. Na CHT, a biomassa suspensa em água é aquecida em um sistema fechado a temperaturas entre 175 e 300 °C, sob pressão autogerada. Esse processo altera a solubilidade do precursor, funde partes cristalinas e acelera interações físico-químicas, facilitando reações que resultam na formação das estruturas carbonáceas desejadas (Hu *et al.*, 2010). As partículas de Fe_3O_4 são as mais utilizadas na síntese dos CM por apresentarem estabilidade química, distribuição uniforme de tamanho, alta relação entre área superficial e volume, o que os torna eficientes em processos de adsorção, além disso, são conhecidos por exibir super paramagnetismo, característica que facilita sua manipulação e uso em aplicações ambientais, e outra vantagem que é sua baixa toxicidade, inércia química e biocompatibilidade, tornando-os materiais promissores (Fuertes; Tartaj, 2006; Mirzaee; Sartaj, 2022a; Sharma *et al.*, 2022; Xia; Mahandra; Ghahreman, 2021; Xu *et al.*, 2012).

Contudo, o produto da CHT da biomassa possui baixa porosidade e área superficial. Para aumentar esses parâmetros, é necessária a aplicação de uma etapa de ativação física ou química. Dessa forma, o carvão magnético ativado (CMA) é produzido, melhorando significativamente a porosidade e a área superficial do material (CM) (Devi Venkatachalam *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2021). Na ativação química, agentes como KOH, H_3PO_4 ou ZnCl_2 ao CM, seguidos de aquecimento a temperaturas moderadas (cerca de 550 °C), seguido por lavagens para remover o excesso do agente químico ativador (Mahmood Al-Nuaimy *et al.*, 2024). No entanto, esse processo gera efluentes industriais contendo resíduos químicos. Por outro lado, a ativação física é realizada em temperaturas elevadas (700-1000 °C), em atmosferas de vapor d'água, gases inertes ou oxidantes. Este método dispensa lavagens subsequentes (Pallarés; González-Cencerrado; Arauzo, 2018). Inicialmente, ocorre a abertura dos poros existentes e formação de novos devido à evolução de voláteis da matriz

carbonácea. Com o tempo, prevalece o alargamento dos poros, resultando em maior presença de mesoporos e macroporos em detrimento dos microporos, o que reduz o volume total de poros (Pallarés; González-Cencerrado; Arauzo, 2018). Essas técnicas não apenas aumentam a porosidade e área superficial do material, mas também influenciam a distribuição e tamanho dos poros, assim como a extensão da área superficial, impactando diretamente nas propriedades físicas e químicas finais do material obtido (Devi Venkatachalam *et al.*, 2023; Rodríguez-Reinoso; Molina-Sabio, 1992).

A produção de CMA a partir de processos como carbonização hidrotérmica (CHT) (Laranja *et al.*, 2022), seguida por ativação térmica com CO₂, pode oferecer uma combinação eficaz de propriedades magnéticas e alta porosidade, essenciais para a adsorção de corantes como o azul de metileno (AM) e o azul reativo 19 (R19). O presente estudo busca investigar a temperatura de ativação com CO₂ na produção de CMA, com o objetivo de desenvolver novos adsorventes para aplicação no tratamento de efluentes industriais. Assim, supôs-se que a otimização desses processos permitiria a criação de materiais mais eficientes e sustentáveis para remediação ambiental de corantes em águas contaminadas.

3.2 . Seção experimental

3.2.1. Reagentes e materiais

Todos os produtos químicos foram utilizados conforme recebidos: o nitrato férrico nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O, 99,0 %) foi adquirido da Synth. O Azul de Metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S) e o Reagente reativo 19 (C₂₂H₁₆N₂Na₂O₁₁S₃) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes usados eram de grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura Milli-Q® (18,5 MΩ cm⁻¹). Ambos os gases, CO₂ (99,8 %) e N₂ (99,9 %), foram adquiridos da White Martins. O bagaço de cana-de-açúcar foi obtido de usinas sucroalcooleiras da região de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil, lavado com água em abundância e, após secagem, foi triturado, peneirado (Granutest, 60 mesh) e armazenado.

3.2.2. Produção e ativação com CO₂ e N₂ de carvões magnéticos ativados

Os carvões magnéticos (CM) foram produzidos por carbonização hidrotérmica (CHT) de bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e nitrato de ferro (III) nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O). A CHT seguindo o protocolo descrito por Laranja *et al.* (2022), realizado em uma única etapa a 270 °C. Após o processo, o produto foi lavado sob pressão reduzida até atingir pH 5. Em seguida, o sólido foi seco em estufa, submetido a maceração, peneirado e armazenado. O carvão magnético resultante foi designado como CM.

O CM foi ativado fisicamente pelo processo de exposição a fluxos de CO₂ e N₂ separadamente. Adicionou-se 0,5 g de amostra CM-270 em uma barca de alumina, que foi levada para ativação em

um forno tubular de quartzo (FT-HI/20/Bipartido, EDG). O forno foi aquecido gradualmente a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 500, 700 ou 900 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo sob fluxo de CO_2 (600 mL min^{-1}) ou N_2 (400 mL min^{-1}) por 60 minutos. O forno foi resfriado sob atmosfera de gás até a temperatura de 50 $^{\circ}\text{C}$, e a amostra foi retirada apenas à temperatura ambiente, sendo então macerada, peneirada (Granutest, 100 mesh) e armazenada. Foram obtidos seis CMA ativados, sendo estes nomeados como CMA-500- CO_2 , CMA-500- N_2 , CMA-700- CO_2 , CMA-700- N_2 , CMA-900- CO_2 e CMA-900- N_2) da seguinte forma: CMA-TA-gás, onde CMA denota carvão magnético ativado, TA é a temperatura de ativação e, por fim, o gás usado na atmosfera de ativação: N_2 ou CO_2 .

3.2.3. Caracterizações

(1) Análise magnética: Os carvões magnéticos (CM) foram caracterizados magneticamente sob um campo magnético de 1T usando um magnetômetro de amostra vibrante (2900/3900-02 AGM/VSM, Princeton Measurement Corp) à temperatura ambiente. As curvas magnéticas foram obtidas até o campo de 1 T, com medições realizadas a cada 2 mT.

(2) Análise morfológica e textural: As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas utilizando um microscópio Helios Nanolab 6000 (FEI), equipado com detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), além de um sistema de análise química por espectroscopia dispersiva de energia de raios-X (XEDS). Para as medidas das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K utilizou um equipamento da Quantachrome Instruments, modelo NOVA 1200e. A área específica e a distribuição do tamanho de poros foram determinadas pelos métodos BET (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barrett, Joyner e Halenda), respectivamente. As medidas foram realizadas com aproximadamente 0,20 g das amostras e estas foram pré-tratadas sob vácuo a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 3 h.

(3) Análise composicional e estrutural: As amostras foram analisadas por termogravimetria (TGA) utilizando o equipamento TG (Q500 V20.13 Build 39, TA Instruments), na faixa de temperatura de 30 a 900 $^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de ar sintético. A massa da amostra utilizada foi de aproximadamente 1 mg em cadinho de platina. Os teores de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) foram determinados com um analisador elementar CHNS (EA1108 Fisons, CE Instruments). Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro portátil (DeltaNu Advantage532, Anton Paar) com resolução de 8 cm^{-1} e laser de excitação de 532 nm. As medidas foram realizadas com 5 varreduras. Este método permite a análise das vibrações moleculares características dos materiais, fornecendo informações sobre sua estrutura molecular e composição.

Os grupos funcionais superficiais foram identificados por espectrômetro de infravermelho por

transformada de Fourier (FT-IR) foram registrados no modo ATR (reflectância total atenuada) usando um espectrômetro FTIR-ATR (Spectrum Two, PerkinElmer) equipado com um acessório Platinum ATR, composto por um cristal de diamante. Os espectros foram adquiridos sob atmosfera ambiente, na região do infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), com resolução de 2 cm^{-1} e um total de 128 varreduras. Os difratogramas foram medidos utilizando um difratômetro de raios X (DRX) (MiniFlex, Rigaku), com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), gerada com uma corrente de 40 mA e uma tensão elétrica de 40 kV, no intervalo entre 10 e 85° (2θ), sobre a faixa angular entre $5-85^\circ$ (2θ). A identificação das fases foi realizada utilizando o banco de dados cristalográficos ICDS.

(4) Análise superficial - Quantificação de grupos ácidos por titulação Boehm e determinação de pH de carga zero: A determinação de grupos funcionais ácidos nos carvões magnéticos (CM) e carvões magnéticos ativados (CMA) foi realizada por meio da titulação Boehm, adaptada do método proposto por Goertzen (2010). Este método permite quantificar os grupos ácidos presentes na superfície dos materiais carbonáceos. O pH de carga zero foi determinado seguindo as recomendações de Kumar (2022). Utilizou-se NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, com 11 pontos de pH variando de 2 a 12. Os valores de pH foram ajustados com soluções de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, as soluções com pH corrigido foram misturadas aos materiais carbonáceos na concentração de $0,50 \text{ g L}^{-1}$.

3.2.4. Experimentos de adsorção com AM e R19

Em todos os experimentos de adsorção, as amostras foram filtradas em membranas de PVDF com porosidade de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ (Chromastore), e o AM e R19 no sobrenadante obtido foi analisado por espectroscopia de absorção molecular na região UV-Vis. As concentrações dos compostos AM e R19 foram determinadas utilizando um espectrofotômetro UV-2600 (Shimadzu), com leituras realizadas em comprimentos de onda específicos de 665 nm para AM e 595 nm para R19 (Abdollahzadeh *et al.*, 2020; Mashkoor; Nasar, 2020).

3.2.5 Experimento de adsorção de CM e CMA com AM e R19

Todos os materiais foram empregados na adsorção dos corantes AM e R19, utilizando uma dosagem de 1 g L^{-1} de adsorvente. Os experimentos foram conduzidos a temperatura ($\sim 22^\circ\text{C}$) por um período de 12 horas sob agitação constante (180 rpm) em uma mesa de agitação orbital (TE-4200, Tecnal).

3.2.6. Cinética de adsorção

A cinética e isoterma de adsorção foram investigadas para as amostras CM-270, CMA-700- CO_2 e CMA-700- N_2 . Os experimentos foram conduzidos a uma dosagem de 1 g L^{-1} de adsorvente,

com concentração inicial de 80 mg L⁻¹, sendo os tempos de 0, 5, 10, 30, 60, 120, 240, 360, 1080 e 1440 minutos, com agitação constante a 180 rpm. Os dados foram tratados segundo modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Weber-Morris e Elovich (Tabela S2).

3.2.7. Isoterma de adsorção

Para determinar as isotermas de adsorção, foram preparadas concentrações dos corantes de 0, 25, 50, 75, 100, 200, 300 até 500 mg L⁻¹. As amostras foram agitadas a 180 rpm por 240 minutos, utilizando uma dosagem de 1 g L⁻¹ de adsorvente. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir, Sips e Temkin (Tabela S3).

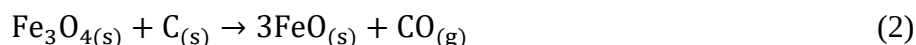
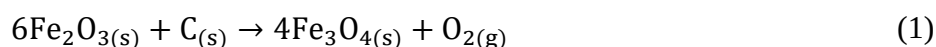
3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Análise composicional e estrutural

O comportamento dos materiais varia de acordo com a temperatura de ativação e a atmosfera utilizada (Tabela 1). O CMA-500-N₂ apresentou maior teor de carbono (C) e menor teor de nitrogênio (N) e hidrogênio (H) comparado ao CMA-500-CO₂. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que a atmosfera de N₂ é inerte, desfavorecendo a formação de novos grupos funcionais. Para o CMA-700-CO₂, a ativação em CO₂ resultou em um aumento no teor de N e diminuição no teor de H, enquanto que para o CMA-700-N₂, houve uma diminuição dos teores de N e H. Observou-se que a ativação a 700 °C em atmosfera de N₂ (CMA-700-N₂) resultou no maior teor de C e menores teores de H em comparado com a ativação em atmosfera de CO₂, o que corrobora com a formação de carbetos observada na análise de DRX (Figura 1). Nesta temperatura (700 °C), a degradação dos materiais é mais pronunciada e a presença de CO₂ promove a formação de cinzas e liberação de carbono sem o desenvolvimento significativo de poros, podendo ser atribuído a ocorrência das reações entre carbono e ferro (Equação 1, 2 e 3), a qual há a conversão de carbono em gases como CO e CO₂, como reportado por Vieira e colaboradores (2020). Além disso, a reação de Boudouard (Equação 4) demonstra a reação do carbono com o CO₂, resultando na formação de CO (Qian *et al.*, 2016).

Tabela 1. Características químicas e rendimentos da matéria-prima e dos materiais preparados a partir do HTC

Amostras	Rendimento (%)	Composição elementar (%)			H/C
		C	H	N	
BCA	-	46,5	6,6	5,2	1,7
CM-270	16,6	56,8	3,3	1,6	0,7
CMA-500-CO ₂	70,0	57,9	3,0	2,0	0,6
CMA-700-CO ₂	48,5	58,6	2,0	2,1	0,4
CMA-900-CO ₂	19,9	-	-	-	-
CMA-500-N ₂	72,5	59,8	2,6	1,9	0,5
CMA-700-N ₂	53,2	59,9	2,0	1,1	0,4
CMA-900-N ₂	54,2	-	-	-	-



O diagrama TGA (Figura S1) mostra que o processo de combustão de BCA em temperaturas variando de 30 a 130 °C pode ser atribuído à perda de umidade e 130 e 700 °C à decomposição de matéria inorgânica (Tabela 2). A decomposição dos materiais lignocelulósicos ocorre em quatro etapas distintas, conforme foi observado na decomposição do BCA: perda de umidade (aproximadamente a 100 °C), decomposição da hemicelulose (a 325 °C), decomposição da celulose (pico em 365 °C) e decomposição da lignina (a 480 °C) (Ercan *et al.*, 2023; Güleç *et al.*, 2022; Kanca, 2020; Mortari *et al.*, 2010).

O primeiro estágio está relacionado com a desidratação do material (30 a 130 °C), durante o qual o CM-270 perde 2,5% de sua massa. O segundo estágio ocorre em torno de 200 °C e está associado à oxidação inicial do material e à liberação de componentes voláteis. No terceiro estágio, observam-se dois picos de perda máxima de massa (312 °C e 350 °C), correspondentes à queima do carbono fixo (Crelling *et al.*, 1992).

Conforme observado (Figura S1), os resultados de TGA dos CMA apresentam duas regiões distintas de perda de peso. A primeira perda de massa em torno de 100 °C corresponde à umidade presente no material. A segunda perda de peso, entre 300 e 700 °C, é atribuída à queima do carbono fixo, resultando numa redução de peso inicial entre 45 % e 70 %. Com o aumento da temperatura de ativação em atmosferas de CO₂ e N₂, a temperatura inicial de decomposição térmica aumenta gradativamente, indicando maior estabilidade térmica do material, sendo consistentes com os tratamentos térmicos realizados durante o processo de ativação. As amostras CMA-500-CO₂ e CMA-500-N₂ mostraram resíduos inorgânicos semelhantes ao material não ativado (CM-270) e apresentaram o maior teor de umidade (Tabela 2), exibindo comportamentos térmicos parecidos. Da mesma forma, as amostras CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂ também mostraram padrões de decomposição térmica semelhantes. Os dados de TGA estão em concordância com os valores de rendimento dos CMA (Tabela 1) o aumento da temperatura de ativação promove maior evaporação do carbono volátil e oxidação, resultando na diminuição do rendimento (Shoaib; Al-Swaidan, 2015; Silva *et al.*, 2016). Este efeito ocorre devido ao processo de ativação física, que envolve uma reação endotérmica onde o CO₂ atua como agente oxidante, conforme mostrado na Equação 4.

Enquanto o CMA-900-N₂ apresentou comportamento térmico semelhante ao CMA-700-N₂, a ativação sob atmosfera de CO₂ resultou em um maior valor residual. A ativação a 900 °C em CO₂ (CMA-900-CO₂) gerou um material com uma composição que se acredita ser à base de óxido de ferro devido a cor avermelhada do resíduo após a análise termogravimétrica, que é característica da hematita, corroborando com o resultado observado (Rattanachueskul *et al.*, 2017).

Tabela 2. Teores de umidade, fase carbonácea e resíduo obtidos a partir das análises TGA.

Amostras	Teor de umidade	Quantidade de fase carbonácea	Resíduo TGA
	(%) ^a	(%) ^b	(%)
BCA	2,5	96,0	1,5 ^e
CM-270	2,5	69,3	28,2
CMA-500-CO₂	4,1	59,9	36,0
CMA-700-CO₂	2,3	47,5	50,2
CMA-900-CO₂	0,2	-	102,0
CMA-500-N₂	3,4	57,7	38,9
CMA-700-N₂	2,0	46,6	51,4
CMA-900-N₂	1,2	45,1	53,7

^a Medido como porcentagem de perda de massa <130 °C;

^b Percentual de perda de massa entre 130 e 700°C;

^c Valor do resíduo da curva TGA a 700 °C ;

^e SiO₂ ;

- Não detectado

263

264 O difratograma do BCA (Figura 1a) apresenta assimetrias nos picos em 22° e 34° (2θ),
 265 sugerindo a presença de SiO₂ (ICSD 037248) (Laranja *et al.*, 2022; Melo *et al.*, 2017; Vieira *et*
 266 *al.*, 2020). Além disso, há picos largos sobrepostos indicativos da celulose cristalina em 16° e 22°
 267 (2θ) e um pico em 34° (2θ) (Sevilla; Fuertes, 2009).

268 A CHT do BCA na presença de sal férrico resultou na formação de óxido de ferro, conforme
 269 indicado no difratograma de CM-270 (Figura 1a). As amostras CMA-500-CO₂, CMA-700-CO₂,
 270 CMA-900-CO₂ (Figura 1b) e CMA-500-N₂ (Figura 1c) apresentaram picos de difração em 30,2°,
 271 35,5°, 43,1°, 57,1° e 62,6° (2θ), atribuídos aos planos (220), (311), (400), (511) e (440) de γ-Fe₂O₃
 272 (maguemit, ICDS 079196) e/ou de Fe₃O₄ (magnetita, ICDS 028664). Esses picos indicam
 273 claramente a presença de partículas de óxido de ferro na matriz carbonácea. Os picos de γ-Fe₂O₃ e
 274 Fe₃O₄ correspondem a um sistema cristalino cúbico, com planos específicos identificados nos
 275 difratogramas.

276 Para as amostras CMA-700-N₂ e CMA-900-N₂ os difratogramas (Figura 1c) apresentam picos
 277 que podem ser atribuídos aos planos cristalinos da fase carbeto de ferro (Fe₃C, ICDS 064689). A

278 ativação sob atmosfera de N_2 resultou na conversão do CM em Fe_3C devido à alta temperatura e à
 279 presença de uma fonte de carbono e ferro. Este comportamento foi documentado em estudos
 280 anteriores, que demonstraram a formação de carbeto sob atmosfera de N_2 a partir de diversos materiais
 281 e fontes de ferro em diferentes faixas de temperatura (Gong *et al.*, 2018; Rodríguez-Sánchez *et*
 282 *al.*, 2021; Schnepf *et al.*, 2010).

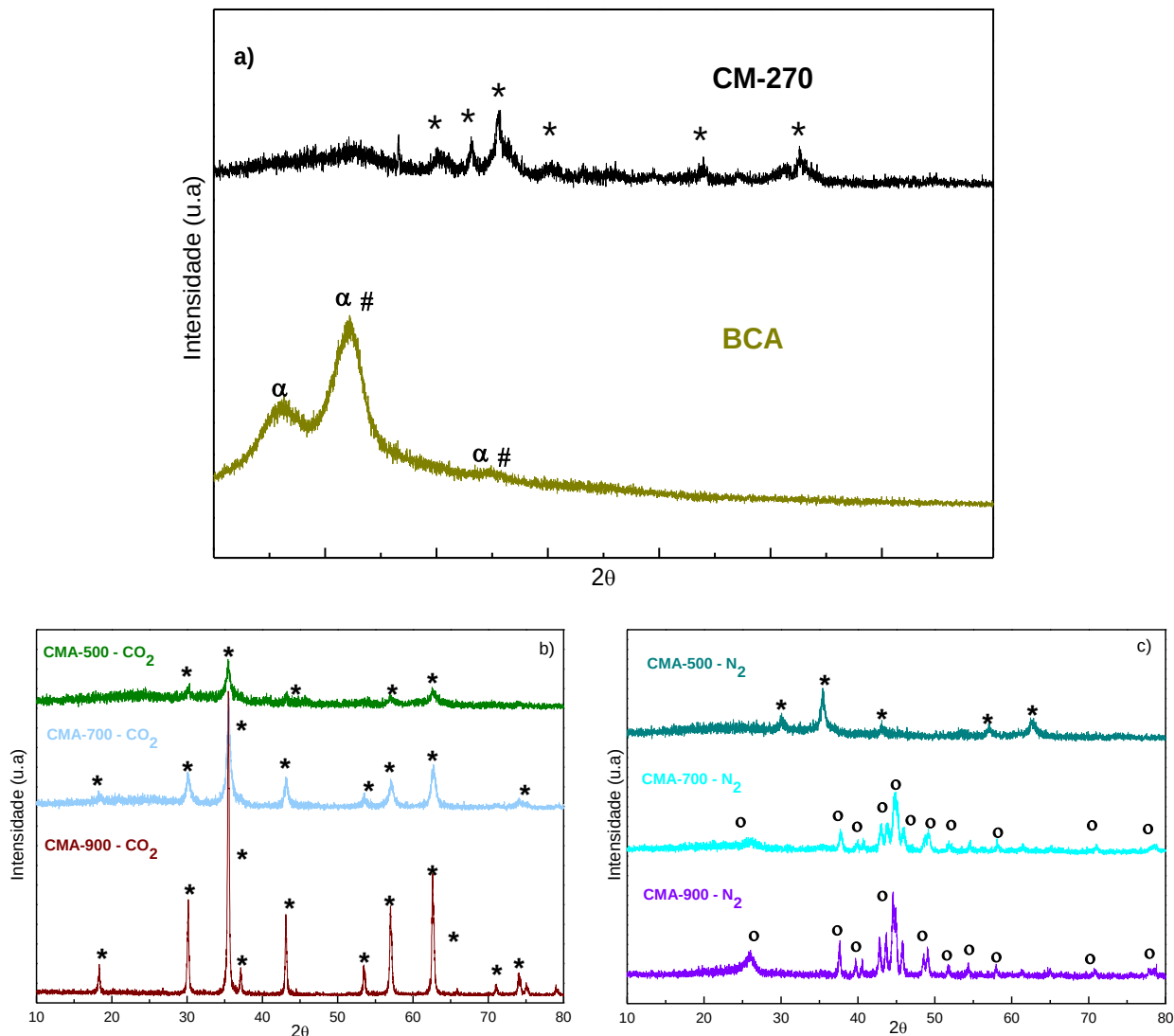


Figura 1. a) Padrões de difração de raios X das amostras em pó do BCA E CM; b) CMA-500,700 e 900 °C ativados em CO_2 ; c) CMA-500,700 e 900 °C ativados em N_2 . Atribuição das fases cristalinas presentes: (α) celulose; (#) SiO_2 ; (*) Fe_3O_4 ; (o) Fe_3C . Os difratogramas foram obtidos usando radiação monocromática do elemento cobre ($\lambda = 1,54$). Fonte: Elaborado pelo autor.

283 A análise da distribuição espacial dos elementos carbono, oxigênio, ferro e silício nos materiais
 284 foi realizada por meio de EDS (Figura S5) e apresentou mudanças significativas em sua composição
 285 após os processos de CHT e ativação. O BCA, composto principalmente de carbono (55,4%) e
 286 oxigênio (44,2%), foi precursor para o CM-270, onde houve uma redução substancial no teor de
 287 oxigênio (18,3%) e a introdução de ferro (25,9%). Os materiais resultantes da ativação física CMA-

288 700-CO₂ e CMA-700-N₂, exibiram variações em sua composição em comparação com os
289 precursores. Enquanto o CMA-700-CO₂ apresentou uma redução acentuada no teor de carbono
290 (35,3%) e uma presença significativa de ferro (53,9%), o CMA-700-N₂ demonstrou um aumento
291 notável no teor de carbono (66,7%) e uma diminuição no teor de oxigênio (8,8%).

292 O espectro da amostra de BCA (Figura 2) apresenta uma banda larga de intensidade média na
293 região de 3400-3000 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao modo de estiramento O–H. As bandas presentes
294 na região de 2900-2850 cm⁻¹ e 1400-1200 cm⁻¹ correspondem aos modos de estiramento C-H
295 assimétrico e simétrico e deformação C-H, respectivamente. A banda larga e intensa entre 1200 e 950
296 cm⁻¹ corresponde a vibrações C–O–C atribuído principalmente às cadeias polissacarídicas que são
297 características da celulose e hemicelulose do bagaço da cana-de-açúcar (Laranja *et al.*, 2022). A
298 banda em 1733 cm⁻¹ que pode ser atribuída a grupos C=O de ésteres . A banda larga e intensa entre
299 1200 e 950 cm⁻¹ centrada em 1033 cm⁻¹ também pode ter contribuições dos modos de estiramento Si –
300 O – Si (Melo *et al.*, 2017) .

301 Os espectros de FTIR de CM-270 (Figura 2) apresenta bandas para os estiramentos OH (em
302 torno de 3335 cm⁻¹) e para C–O–C de anéis glicosídicos (em 1033 cm⁻¹).

303 De maneira geral, nos espectros FTIR dos CMA (Figura 2) espera-se uma diminuição na
304 intensidade das bandas relacionadas aos modos de vibração O–H, C–H, C–O e C–O–C devido às
305 reações de desidratação e desoxigenação do CMA. É possível notar a presença de bandas faixa
306 espectral de 670-500 cm⁻¹ (bandas centradas em 557 cm⁻¹), que podem ser atribuídas às vibrações
307 Fe-O da fase Fe₃O₄ (Mirzaee; Sartaj, 2022). O desaparecimento destas bandas do espectro FTIR das
308 amostras CMA-700-N₂ e CMA-900-N₂ (Figura 2b) pode ser explicado pelos resultados dos obtidos
309 através do DRX, que indicam que nestas amostras está presente majoritariamente a fase Fe₃C.
310 Conforme aumentou a temperatura de ativação, principalmente, para a atmosfera de N₂, ocorreu
311 redução significativa na intensidade de todas as bandas, sugerindo a eliminação de praticamente todos
312 os grupos químicos da fase carbonácea com o aumento da temperatura de ativação, isso fica bastante
313 claro no FTIR da amostra CMA-900-CO₂ (Figura 2b).

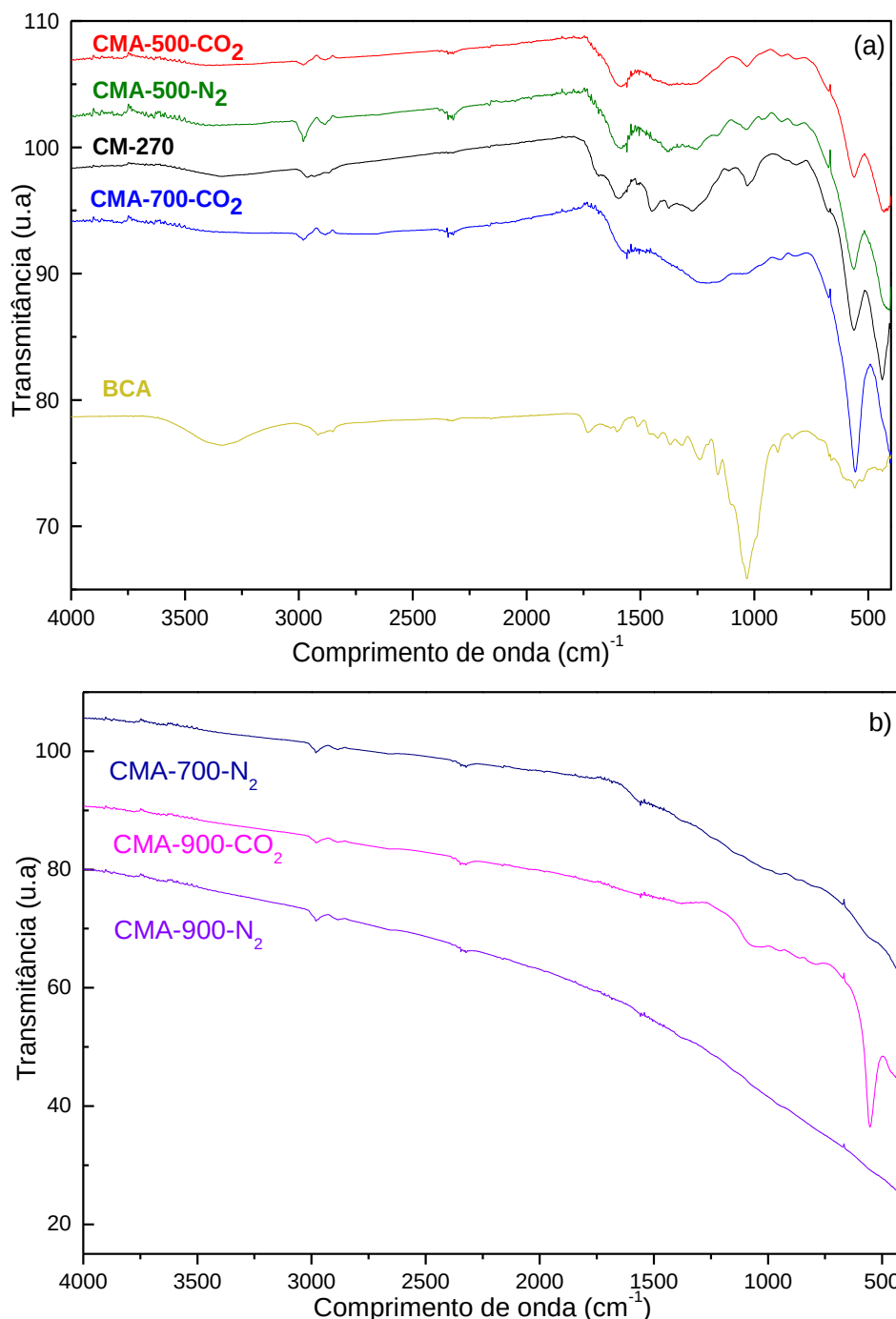


Figura 2. Espectros FTIR, convertido para o modo transmissão, para as amostras em pó do a) BCA, CM-270, CMA-500-CO₂, CMA-700-CO₂, CMA-500-N₂; b) CMA-700-N₂, CMA-900-N₂ e CMA-900-CO₂. Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros Raman na região de 250 a 3000 cm⁻¹ do BCA e CM-270 (Figura S3) apresentam picos bem definidos e intensos, com ambos mostrando picos centrados em 1600 e 1950 cm⁻¹. A região de alta frequência (1000-2000 cm⁻¹) dos espectros Raman fornece informações sobre a composição carbonácea dos CM e CMA. Todos os espectros exibem picos localizados por volta de 1370 cm⁻¹ (banda D) e 1595 cm⁻¹ (banda G), sugerindo a presença de regiões com ordem estrutural (banda G) e regiões sem ordem definida (banda D) (Vieira et al., 2020). A banda D indica regiões desordenadas,

associadas a ligações do tipo sp^3 , vacâncias e incorporação de heteroátomos como nitrogênio. A remoção de grupos funcionais gera regiões gráficas e defeitos pontuais, enquanto a banda G está relacionada com ligações sp^2 do carbono gráfico (Cazetta *et al.*, 2016).

Ambos os conjuntos de amostras (Figura S3) apresentaram espectros com picos centrados em 832, 1035, 1370 e 1595 cm^{-1} . Observa-se que, ao aumentar a temperatura de ativação, os picos relacionados à fase carbonácea diminuem em intensidade relativa. Não foram identificadas bandas nos espectros Raman que poderiam ser atribuídas às fases de ferro identificadas nos DRX (Fe_3O_4 , Fe_3C). As razões ID/IG (Tabela 3) tem um aumento com o aumento da temperatura de ativação, indicando que a fração de carbono desordenado aumenta enquanto a fração de carbono ordenado diminui.

Tabela 3. Razão das intensidades das bandas D e G obtidas a partir de espectros Raman (laser de 532 nm), para as amostras em pó dos carvões

Amostras	I_D/I_G
CM-270	0,71
CMA-500- CO_2	0,62
CMA-700- CO_2	0,71
CMA-900- CO_2	0,91
CMA-500- N_2	0,61
CMA-700- N_2	0,68
CMA-900- N_2	0,78

O ponto de carga zero (pH_{zpc}) de todos os materiais, teve a média entre eles $pH_{zpc} = 7,0 \pm 0,2$ (Figura 3). Portanto, a adsorção de R19 pode ser eletrostaticamente favorável em pH ácidos ($pH < pH_{zpc}$) e a adsorção de AM seria mais favorável em pH básico ($pH > pH_{zpc}$). A titulação Boehm permitiu quantificar os grupos ácidos presentes na superfície dos carvões ativados CM e CMA, (Tabela S1). Observou-se que nenhum dos materiais apresentava grupos fenólicos. Segundo os resultados obtidos, a superfície dos carvões ativados CM e CMA é predominantemente composta por grupos ácidos, sendo principalmente grupos ácido carboxílico e lactônicos.

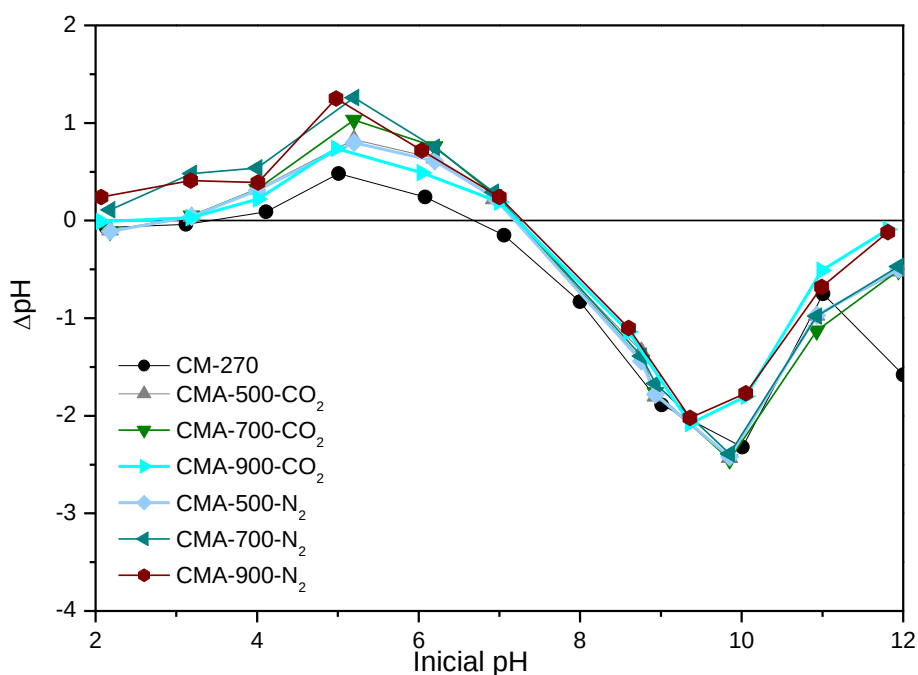


Figura 3. Comportamento de ΔpH em função do pH inicial para as amostras. Fonte: Elaborado pelo autor.

339

340

3.3.2. Propriedades morfológicas e texturais

341

342

343

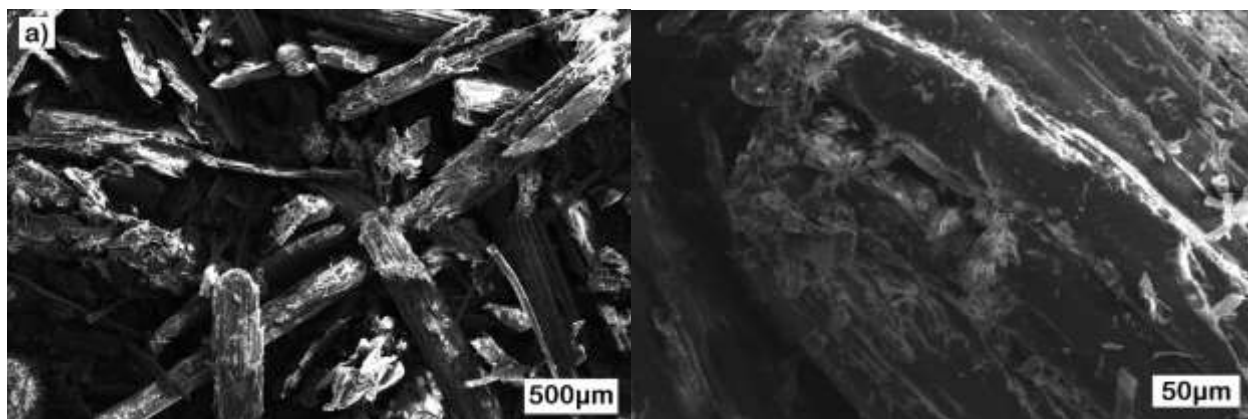
344

345

346

347

O BCA (Figura 4a) apresenta uma estrutura morfológica com macro porosidade aberta, característica de materiais lignocelulósicos, similar ao observado no estudo de Rattanachueskul e colaboradores (Rattanachueskul *et al.*, 2017). O CM-270 apresenta morfologia com alguns aglomerados de partículas (Figura 4b). Isso indica que macroporos começaram a se formar durante CHT, resultando em uma estrutura porosa, ao contrário do precursor (Figura 4a) que é não poroso. Ativando a temperatura de 700 °C, em ambas atmosferas (Figura 4c e 4d), as partículas esféricas estão aglomerados por toda a amostra.



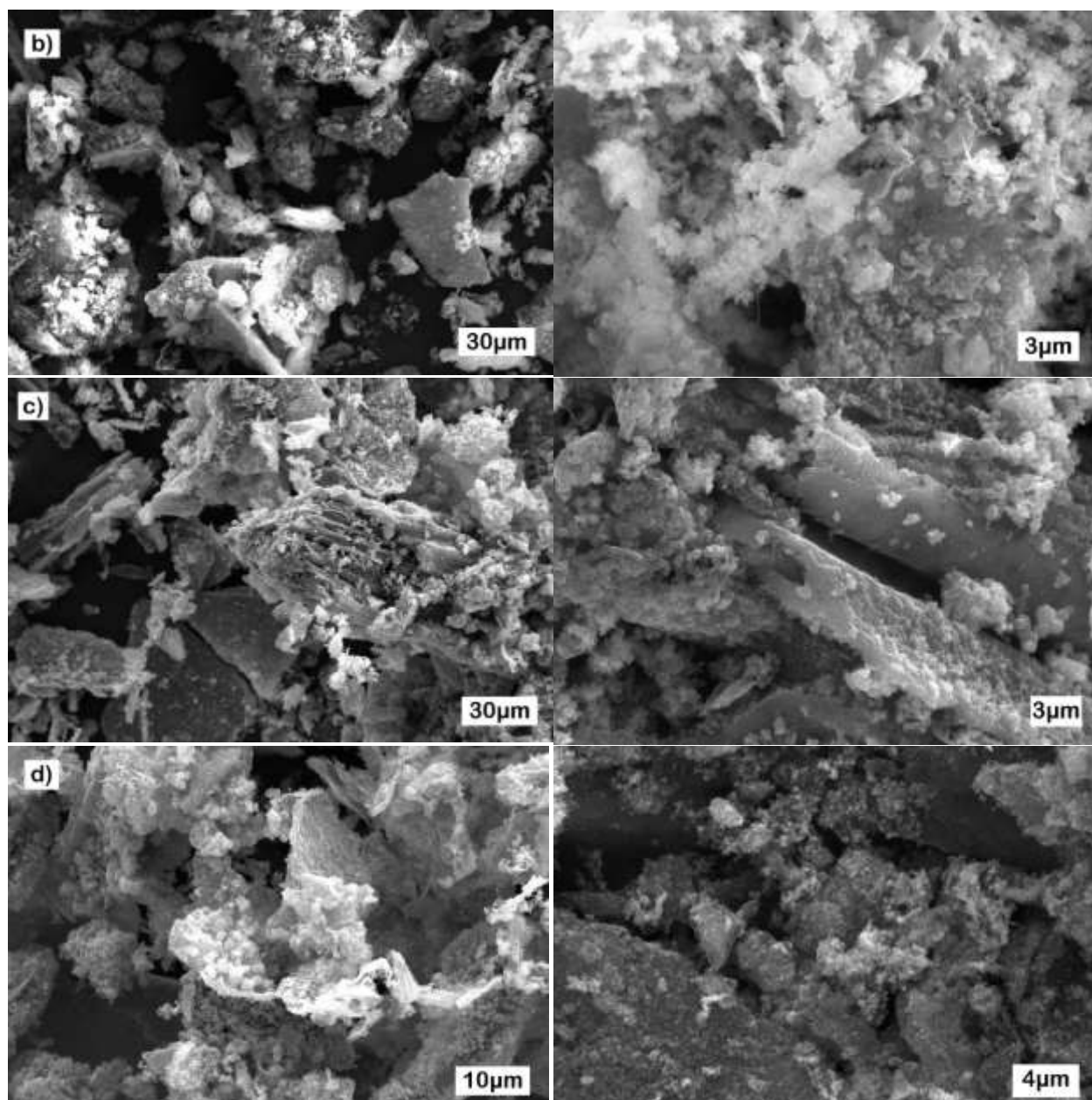


Figura 4. Micrografias MEV mostrando a morfologia do a) Bagaço de cana-de-açúcar, b) CM-270, c) CM-700-CO₂ e d) CM-700-N₂. Fonte: Elaborado pelo autor.

348 A análise da área específica (S_{BET}) e dos parâmetros texturais (Tabela 4) proporcionou uma
 349 compreensão mais profunda da estrutura e das propriedades dos materiais carbonáceos estudados. O
 350 CM-270 apresentou uma superfície de poros menor em comparação com os materiais ativados. O
 351 aumento da temperatura de ativação atenuou as diferenças, CMA-500-N₂ exibiu uma S_{BET} cerca de
 352 três vezes superior à do CMA-500-CO₂, evidenciando a influência da atmosfera durante esta fase
 353 inicial. Os materiais ativados a 700 °C apresentaram os melhores parâmetros texturais, com o CMA-
 354 700-CO₂ destacando-se devido à maior S_{BET} , volume total de poros e diâmetro de poros. Esses
 355 resultados sugerem que essa temperatura pode ser ideal para otimizar o desenvolvimento da estrutura
 356 porosa. O aumento no S_{BET} corrobora com as superfícies porosas observadas nas imagens de MEV

(Figura 4c e 4d), como reportado em pesquisas anteriores (Sevilla; Fuertes, 2009; Titirici *et al.*, 2007).

Ao aumentar a temperatura de ativação para 900 °C, observou-se uma destruição significativa da estrutura porosa, especialmente no CMA-900-CO₂, principalmente devido à ocorrência da reação de Boudouard. Por outro lado, o CMA-900-N₂ revelou um aumento notável no volume de poros, indicando uma resposta diferente à temperatura em diferentes atmosferas.

Tabela 4. Área específica (SBET), volume total de poro (Vt), diâmetro médio de poros (Dp), obtidos da isoterma de N₂ para os CM e CMA carbonizados a 270°C.

Amostra	Propiedades Texturais		
	SBET ^a (m ² g ⁻¹)	Raio de poros (dp) (nm)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)
CM-270	16	1,70	0,070
CMA-500-CO ₂	24	1,53	0,055
CMA-700-CO ₂	126	1,90	0,121
CMA-900-CO ₂	11	1,53	0,031
CMA-500-N ₂	66	1,90	0,087
CMA-700-N ₂	241	1,89	0,249
CMA-900-N ₂	227	1,89	0,269

Os materiais CM-270, CMA-500-CO₂, CMA-700-CO₂, CMA-900-CO₂ e CMA-500-N₂ apresentaram Isotherma Tipo III (Figura S6), nesse tipo de isoterma não há a formação de um ponto B no início, o que implica na ausência de uma monocamada, nessa isoterma Tipo III a quantidade adsorvida permanece limitada mesmo quando a pressão atinge a saturação. Os materiais CMA-700-N₂ e CMA-900-N₂ apresentam isotermas Tipo IVa (Figura S6), são características de materiais com poros de tamanho intermediário, há ainda nesse tipo de isoterma a histerese quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica (Thommes *et al.*, 2015).

3.3.3. Propriedades magnéticas

Os três materiais CM-270, CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂ analisados exibiram propriedades ferromagnéticas, demonstradas por seus valores de magnetização de saturação (M_s) (Tabela 5). Vale destacar que esses resultados são comparáveis ou até superiores aos de alguns outros materiais magnéticos relatados em outros estudos (Cazetta *et al.*, 2016; Kadhim; Abid; Mahdi Salih, 2024; Rubangakene *et al.*, 2023; Sharma *et al.*, 2022). Sobre o desenvolvimento de um adsorvente com propriedades magnéticas, as amostras ativadas a 700°C podem ser removidas das misturas sólido-líquido usando um ímã (Figura S2).

Tabela 5. Valores de coercividade (H_c), magnetização remanescente (M_r) e magnetização de saturação (M_s) obtidos na análise VSM dos CMA antes e após ativação .

Amostras	H_c (kOe)	M_r (emu g ⁻¹)	M_s (emu g ⁻¹)
CM-270	0,093	0,69	4,17
CMA-700-CO ₂	0,21	7,89	29,14
CMA-700-N ₂	0,46	6,83	27,42

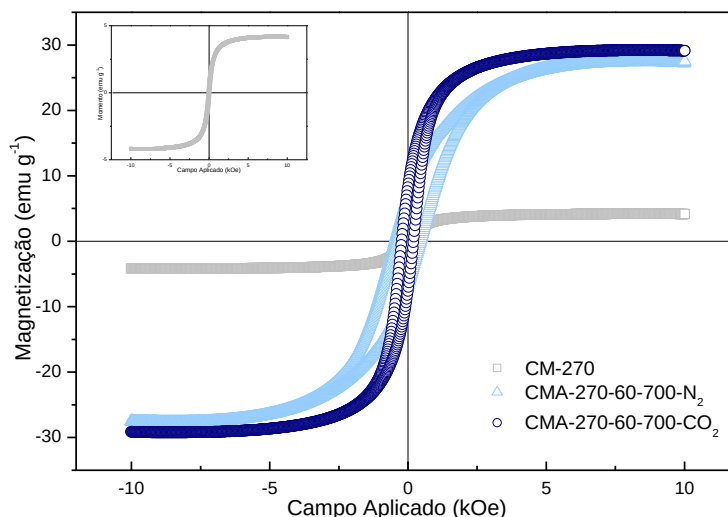


Figura 5. Perfis de VSM para CM-270, CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂. Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.4. Estudos de adsorção

A temperatura de ativação dos CMA influenciou diretamente sua capacidade de adsorção dos corantes AM e R19. Ao aumentar a temperatura de ativação em fluxo de CO₂ de 500 para 700 °C, observou-se uma melhoria na capacidade de adsorção para ambos os materiais. No entanto, ao ativar a 900 °C em CO₂, houve uma redução significativa na capacidade de adsorção para ambos os corantes, indicando a ocorrência da reação de Boudouard (Reação 4) e a destruição total dos poros formados a 700 °C, como observado nas Tabela 5. Nesse cenário, o aumento da temperatura provocou a expansão dos poros, resultando na destruição das paredes entre poros adjacentes e consequente alargamento dos mesmos, o que diminuiu a capacidade de adsorção (Chang; Chang; Tsai, 2000; Rodriguez-Reinoso, 1991; Yokoyama *et al.*, 2019).

Por outro lado, um comportamento distinto foi observado quando a ativação foi realizada em fluxo de N₂. Nesse caso, a capacidade de adsorção de ambos os corantes aumentou com o aumento da temperatura, o que pode estar associado ao efeito térmico durante a ativação. Esse resultado sugere que a atmosfera de ativação desempenha um papel importante no comportamento da adsorção, influenciando a morfologia e a estrutura dos poros dos materiais carbonáceos. No entanto, para uma

compreensão mais abrangente desses efeitos, estudos adicionais são necessários para elucidar os mecanismos específicos envolvidos.

No primeiro estudo comparativo feito em todos os materiais sintetizados (Figura S4), os adsorventes CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂ mostraram boa capacidade de adsorção sendo estas de 17,91 e 74,00 mg g⁻¹ para AM e 23,10 e 106,77 mg g⁻¹ para R19, respectivamente. Por esta razão, estes materiais foram escolhidos para continuidade dos estudos de adsorção (Figura S4), assim como seu precursor CM-270, sendo realizados estudos de cinética e isoterma de adsorção.

3.3.5. Estudos de adsorção: Azul de metileno

Os materiais escolhidos CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂ e o material sem ativar CM-270 foram aplicados para o corante AM, conforme descrito em 2.4. Para ambos os materiais ativados, durante a primeira hora, a adsorção do AM ocorre de maneira rápida, alcançando um patamar a partir de 240 minutos (Figura S7), indicando o equilíbrio de adsorção. Além disso, houve uma tendência que difere um pouco dos resultados que seriam usualmente esperados, no início, observa-se que a quantidade adsorvida em ambos os carvões apresenta um aumento acentuado, seguido de uma redução, e então, atinge um patamar de estabilidade. Tal comportamento poderia ser explicado pelo fato de que, no início há um número máximo de poros que estão disponíveis para as interações adsorbato-adsorvente, e as moléculas de corante são adsorvidas facilmente. Porém, com o passar do tempo, todos os poros disponíveis se tornam saturados com as moléculas do corante, e o número de sítios disponíveis passaram a diminuir, dificultando o acesso dos sítios restantes. A partir desse ponto as moléculas de AM adsorvidas podem ter um efeito repulsivo com relação às moléculas de AM em fase líquida, desencadeando um processo contínuo de adsorção e dessorção, até que o sistema atingiu o equilíbrio. Esse padrão de adsorção, também foi observado em outros estudos com diferentes adsorventes (Aghababaei *et al.*, 2023; Jamil *et al.*, 2014).

Os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo-segunda (Tabela S2) ordem mostraram boa concordância experimental para CMA-700-CO₂ (R² = 0,86) e CMA-700-N₂ (R² = 0,97). Os valores teóricos de q_eCal estão próximos dos valores experimentais de q_t, indicando boa compatibilidade. Para CMA-700-CO₂, o valor experimental (22,38 mg g⁻¹) se aproxima do valor calculado pelos modelos (24,30 mg g⁻¹), enquanto para CMA-700-N₂, o valor experimental (51,74 mg g⁻¹) também se aproxima do valor obtido pelo modelo de pseudo segunda-ordem (53,14 mg g⁻¹). O modelo de Elovich não apresentou correspondência (R²=0) com os dados experimentais para ambas as amostras.

O estudo de isoterma de adsorção para o material CMA-700-CO₂ indicou um aumento acentuado de q_e até 90,0 mg g⁻¹ de AM (Figura S7). Para a amostra CMA-700-N₂, os dados da isoterma mostram um aumento expressivo de q_e até 76,0 mg g⁻¹. Isso sugere que, nessas condições,

a saturação dos sítios e a capacidade de adsorção máxima do material foram alcançadas devido à maior quantidade de moléculas de AM presentes na solução e à menor quantidade de sítios disponíveis na superfície do material. Os modelos de isoterma aplicados foram de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017).

Para a amostra CMA-700-CO₂ os modelos Freundlich ($R^2 = 0,85$) e Sips ($R^2 = 0,82$) mostraram boa correspondência com os dados experimentais, se comparado ao modelo Langmuir ($R^2 = 0,81$) e Temkin ($R^2 = 0,65$). Os valores de “N” (1,43) e “1/N” (0,69), sugerem que o processo de adsorção foi influenciado pela fisissorção e baixo grau de heterogeneidade (Cazetta et al., 2016; Foo; Hameed, 2010; Haghseresht; Lu, 1998). A constante de separação de Langmuir (Kl) variou entre 0 e 1, indício de que a adsorção foi favorável para a amostra CMA-700-CO₂ (Feiqiang et al., 2018).

Já para a amostra CMA-700-N₂ os modelos Freundlich ($R^2 = 0,93$) e Temkin ($R^2 = 0,93$) mostraram boa correspondência com os dados experimentais se comparado ao modelo Langmuir ($R^2 = 0,90$) e Sips ($R^2 = 0,91$). Esses resultados sugerem que a adsorção ocorreu em sítios com energia diferentes, e que estes sítios estão distribuídos de maneira não uniforme, segundo modelo de Freundlich ou uniforme, segundo modelo de Temkin com relação à energia de adsorção (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017)). Os valores de “N” (5,08) e 1/N (0,19) sugerem que o efeito da heterogeneidade superficial é mais intenso do que para a amostra anterior. Quando ocorre uma ligação adsorvente-adsorbato ela é mais forte (Haghseresht; Lu, 1998). Para essa amostra, a constante de separação de Langmuir (RL) também variou entre 0 e 1, indício de que a adsorção também foi favorável (Feiqiang et al., 2018).

3.3.6. Estudos de adsorção: Reativo 19

Os materiais escolhidos CMA-270, CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂ foram aplicados para o corante R19, conforme descrito em 3.2.5. Inicialmente, ocorreu uma adsorção rápida, atribuída à elevada disponibilidade de sítios de interação no carvão. Atingiu-se o patamar em cerca de 240 minutos, estabelecendo o equilíbrio. Desta forma, determinou-se que esse era o tempo necessário para a saturação dos sítios de adsorção. Os resultados obtidos no estudo de cinética de adsorção do R19 foram examinados por meio da aplicação dos mesmos modelos cinéticos aplicados para AM. O modelo de pseudo segunda-ordem mostrou a melhor correlação para CMA-700-CO₂ ($R^2 = 0,98$), com proximidade entre os valores experimental e calculado. Da mesma forma, para CMA-700-N₂ ($R^2 = 0,99$), os valores experimental e calculado obtidos pelo modelo de pseudo segunda-ordem também apresentaram proximidade.

Sabendo que a adsorção atinge o equilíbrio aos 240 min, o efeito da concentração na adsorção do corante R19 foi avaliado. Observa-se que a adsorção do R19 na amostra CM-270 atinge seu

463 máximo em $5,42 \text{ mg g}^{-1}$ já para o CMA-700-CO₂ aumenta até atingir um patamar em $30,0 \text{ mg g}^{-1}$ e
464 para o material CMA-700-N₂ apresenta aumento e atinge o patamar em 70 mg g^{-1} , indicando que
465 ocorreu a saturação dos sítios de adsorção (Figura S8).

466 Dentre os modelos aplicados (Tabela S5) o que teve melhor correspondência com os dados
467 experimentais, para adsorção em ambos os CMA CMA-700- CO₂ e CMA-700-N₂ com valor de R^2
468 mais próximo a 1 é o modelo de Langmuir ($R^2=0,54$, $R^2=0,94$) respectivamente. O fator de separação
469 (RL), para ambas as amostras magnéticas CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂, obtido por meio da
470 isoterma de Langmuir tem os valores entre 0 e 1, indicando que o processo de adsorção é favorável.

471 A Tabela 6 oferece uma comparação entre os valores de capacidade de adsorção do corante AM
472 e R19, em comparação com dados de outros estudos de produção de adsorventes a partir de diversas
473 fontes de carbono. Ao comparar os materiais CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂ com outros estudos para
474 os corantes, observasse que ambos os materiais apresentaram capacidades de adsorção competitivas,
475 embora esses números sejam inferiores aos de alguns materiais de referência, eles ainda demonstram
476 uma capacidade significativa na adsorção do corante. Esses resultados indicam que os CMAs ativados
477 a 700°C em CO₂ ou N₂ têm potencial como adsorventes eficazes para R19 e AM, sendo selecionados
478 com base nos bons desempenhos observados nos estudos de adsorção preliminares e na sua
479 competitividade em relação a outros materiais estudados na literatura.

480

481 Tabela 6 – Tabela comparativa com outros estudos de adsorção de corante R19 e AM em materiais
 482 ativados

Precursor da síntese	Condições de ativação	Corante	Capacidade de remoção	Referência
Carvão ativado derivado de pneus magnetizado com partículas de Fe_3O_4	Ativação química com H_3PO_4 , 500°C por 100min	R19	119,05 mg g^{-1}	(Abdollahzadeh <i>et al.</i> , 2020)
Carvão ativado mesoporoso de lodo de esgoto de lavanderia industrial	Ativação física com CO_2 , 750°C por 60 minutos	R19	33,47 mg g^{-1}	(Silva <i>et al.</i> , 2016)
Carvão ativado à base de casca de jaca	Ativação físico-química combinando tratamentos com KOH , e CO_2 , 737 °C por 60 minutos	R19	260,46 mg g^{-1}	(Yusop; Abdullah; Ahmad, 2023)
Carvão magnético ativado de bagaço de cana-de-açúcar e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ativação física com CO_2 , 700°C por 60 minutos	R19	30,0 mg g^{-1}	<i>Este trabalho</i>
	Ativação em N_2 , 700°C por 60 minutos		70 mg g^{-1}	
Carvão ativado magnético de wakame e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ativação química por KOH , 800°C por 120 minutos	AM	479,49 mg g^{-1}	(Yao <i>et al.</i> , 2020)
Carvão ativado de lodo de esgoto	Ativação física por CO_2 , 800°C por 30 minutos	AM	30,2 mg g^{-1}	(Sierra <i>et al.</i> , 2022)
Carvão ativado derivado da biomassa de bambu	Ativação química por KOH , 900°C por 120 minutos	AM	83,3 mg g^{-1}	(Bakara <i>et al.</i> , 2024)
Carvão magnético ativado de bagaço de cana-de-açúcar e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ativação física com CO_2 , 700°C por 60 minutos	AM	90,00 mg g^{-1}	<i>Este trabalho</i>
	Ativação em N_2 , 700°C por 60 minutos		76,0 mg g^{-1}	

483

484

3.4. Conclusão

O presente estudo demonstrou a eficácia da ativação física na melhoria da capacidade de adsorção dos CMA para os corantes R19 e AM. Carvões ativados a 700°C em atmosferas de CO₂ e N₂ apresentaram bom desempenho de adsorção. Os CMA ativados a 700°C em atmosferas de CO₂ (CMA-700-CO₂) e N₂ (CMA-700-N₂) apresentaram capacidades máximas de adsorção de azul de metileno (AM) de 90,0 mg g⁻¹ para o CMA-700-CO₂ e 76,0 mg g⁻¹ para o CMA-700-N₂. Para o corante R19, as capacidades máximas de adsorção foram de 30,0 mg g⁻¹ para o CMA-700-CO₂ e 70 mg g⁻¹ para o CMA-700-N₂. Conclui-se que a ativação com CO₂ aumenta a quantidade de poros no material, melhorando assim a capacidade de adsorção de ambos os corantes, destacando-se a área superficial de 126 m² g⁻¹ para CMA-700-CO₂ e 241 m² g⁻¹ para o CMA-700-N₂.

O comportamento observado na capacidade de adsorção de CMA ativados em diferentes atmosferas de ativação indica que a escolha do gás ativador influencia diretamente a morfologia e a estrutura dos poros dos materiais carbonáceos. A ativação em CO₂ promoveu a formação de poros, porém a ativação em N₂ resultou em uma integridade estrutural que pode ter favorecida a adsorção de corantes. A ativação física mostrou-se uma técnica eficaz que produz pouco ou nenhum resíduo e que pode otimizar as propriedades adsorventes dos CM, podendo ser aplicada em diversas áreas de tratamento ambiental.

Referências

- ABDOLLAHZADEH, Hossein *et al.* Efficiency of activated carbon prepared from scrap tires magnetized by Fe₃O₄ nanoparticles: characterisation and its application for removal of reactive blue19 from aquatic solutions. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1745199>, [s. l.], v. 102, n. 8, p. 1911–1925, 2020. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067319.2020.1745199>. Acesso em: 9 jul. 2022.
- ABILIO, Thais Eduarda *et al.* Hexavalent chromium removal from water: adsorption properties of in natura and magnetic nanomodified sugarcane bagasse. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 28, n. 19, p. 24816–24829, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-11726-8>. Acesso em: 4 out. 2023.
- AGARWALA, Rishabh; MULKY, Lavanya. Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review. **ChemBioEng Reviews**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 326–335, 2023. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cben.202200011>. Acesso em: 16 jun. 2024.
- AGHABABAEI, Aylin *et al.* An investigation on adsorption of carbamazepine with adsorbents developed from flax shives: Kinetics, mechanisms, and desorption. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 189, p. 138–155, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876222006220>. Acesso em: 19 nov. 2023.
- ANASTOPOULOS, Ioannis; KYZAS, George Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 200, n. PB, p. 381–389, 2014. Disponível em: Acesso em: 16 jun. 2024.
- AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 2017, p. 1–11, 2017. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/3039817/>. Acesso em: 7 nov. 2023.
- BAKARA, I. U. *et al.* Investigation of kinetics and thermodynamics of methylene blue dye adsorption using activated carbon derived from bamboo biomass. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 166, p. 112609, 2024. Disponível em: Acesso em: 20 jun. 2024.
- BARASARATHI, Jayanthi; ABDULLAH, Palsan Sannasi; UCHE, Emenike Chijioke. Application of magnetic carbon nanocomposite from agro-waste for the removal of pollutants from water and wastewater. **Chemosphere**, [s. l.], v. 305, p. 135384, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004565352201877X>. Acesso em: 22 fev. 2023.
- CARVALHO, Juliana Tosta Theodoro *et al.* Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 28, n. 19, p. 24744–24755, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-11345-3>. Acesso em: 21 jun. 2024.
- CAZETTA, André L. *et al.* Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 1058–1068, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.5b01141>. Acesso em: 20 nov. 2023.
- CHANG, Chiung Fen; CHANG, Ching Yuan; TSAI, Wen Tien. Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO₂ and Steam. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 232, n. 1, p. 45–49, 2000. Disponível em: Acesso em: 24 mar. 2024.
- CRELLING, John C. *et al.* Combustion characteristics of selected whole coals and macerals. **Fuel**,

- [s. l.], v. 71, n. 2, p. 151–158, 1992. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016236192900037>. Acesso em: 30 set. 2023.
- DEOKAR, Sunil K.; MANDAVGANE, Sachin A.; KULKARNI, Bhaskar D. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using bagasse fly ash as adsorbent in batch and packed-bed techniques. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 1971–1983, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10098-016-1124-0>. Acesso em: 21 jun. 2024.
- DEVI VENKATACHALAM, Chitra *et al.* A critical review of the production, activation, and morphological characteristic study on functionalized biochar. **Journal of Energy Storage**, [s. l.], v. 67, p. 107525, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107525>. Acesso em: 5 dez. 2023.
- DIRIBA, Dereje; HUSSEN, Ahmed; RAO, Vegi Maheswara. Removal of nitrite from aqueous solution using sugarcane bagasse and wheat straw. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 93, n. 1, p. 126–131, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00128-014-1297-3>. Acesso em: 21 jun. 2024.
- ERCAN, Betül *et al.* Comparative studies of hydrochars and biochars produced from lignocellulosic biomass via hydrothermal carbonization, torrefaction and pyrolysis. **Journal of the Energy Institute**, [s. l.], v. 109, p. 101298, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1743967123001277>. Acesso em: 25 set. 2023.
- FEIQIANG, Guo *et al.* Characteristics and toxic dye adsorption of magnetic activated carbon prepared from biomass waste by modified one-step synthesis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 555, p. 43–54, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775718305764>. Acesso em: 20 nov. 2023.
- FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709006147>. Acesso em: 20 nov. 2023.
- FUERTES, Antonio B.; TARTAJ, Pedro. A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 1675–1679, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm052695e>. Acesso em: 23 maio 2022.
- GAO, Hejun; DU, Jia; LIAO, Yunwen. Removal of chromium(VI) and orange II from aqueous solution using magnetic polyetherimide/sugarcane bagasse. **Cellulose**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 3285–3297, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-019-02301-7>. Acesso em: 13 mar. 2022.
- GOERTZEN, Sarah L. *et al.* Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. **Carbon**, [s. l.], v. 48, n. 4, p. 1252–1261, 2010. Disponível em: Acesso em: 24 mar. 2024.
- GONG, Kedong *et al.* Ultrasonic Pretreated Sludge Derived Stable Magnetic Active Carbon for Cr(VI) Removal from Wastewater. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 7283–7291, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.7b04421>. Acesso em: 3 nov. 2023.
- GÜLEÇ, Fatih *et al.* Biofuel characteristics of chars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via thermal conversion technologies – Impacts of feedstocks and process conditions. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 238, p. 107492, 2022. Disponível em: Acesso em: 12 set. 2023.

- 588 HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-
589 derived adsorbents. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 1100–1107, 1998. Disponível em:
590 <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ef9801165>. Acesso em: 20 nov. 2023.
- 591 HU, Bo *et al.* Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of
592 Biomass. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 22, n. 7, p. 813–828, 2010. Disponível em:
593 <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.200902812>. Acesso em: 24 jun. 2022.
- 594 JAMIL, Nadia *et al.* Removal of direct red 16 (Textile Dye) from industrial effluent by using feldspar.
595 **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 191–197, 2014. Disponível em:
596 Acesso em: 21 out. 2023.
- 597 KADHIM, Duha A.; ABID, Muslim A.; MAHDI SALIH, Wafaa. Development of iron oxide nanoparticles
598 using egg peel (brown) extract as a useful tool for removing the MB dye. **Materials Science and**
599 **Engineering: B**, [s. l.], v. 300, p. 117104, 2024. Disponível em:
600 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510723008462>. Acesso em: 24 abr. 2024.
- 601 KANCA, Arzu. Investigation on pyrolysis and combustion characteristics of low quality lignite, cotton
602 waste, and their blends by TGA-FTIR. **Fuel**, [s. l.], v. 263, p. 116517, 2020. Disponível em: Acesso
603 em: 30 set. 2023.
- 604 KUMAR, Neeraj *et al.* A review on sustainable mesoporous activated carbon as adsorbent for
605 efficient removal of hazardous dyes from industrial wastewater. **Journal of Water Process**
606 **Engineering**, [s. l.], v. 54, p. 104054, 2023. Disponível em:
607 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714423005743>. Acesso em: 24 nov. 2023.
- 608 KUMAR, Ashwani *et al.* Multivariable modeling, optimization and experimental study of Cr(VI)
609 removal from aqueous solution using peanut shell biochar. **Environmental Research**, [s. l.], v. 215,
610 p. 114287, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935122016140>.
611 Acesso em: 24 abr. 2023.
- 612 LAN, Dawei *et al.* Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment
613 in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives. **Chemosphere**, [s. l.], v.
614 293, p. 133464, 2022. Disponível em: Acesso em: 16 jun. 2024.
- 615 LARANJA, Márcio J *et al.* Valorisation of sugar cane bagasse using hydrothermal carbonisation in
616 the preparation of magnetic carbon nanocomposite in a single-step synthesis applied to chromium
617 adsorption. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], 2022. Disponível em:
618 <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.7074>.
- 619 LI, Yingchun *et al.* A green adsorbent derived from banana peel for highly effective removal of heavy
620 metal ions from water. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 51, p. 45041–45048, 2016. Disponível em:
621 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ra/c6ra07460j>. Acesso em: 22 jun. 2022.
- 622 LI, Yao *et al.* N-doped porous carbon with magnetic particles formed in situ for enhanced Cr(VI)
623 removal. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 4188–4197, 2013. Disponível em:
624 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135413001760>. Acesso em: 22 jun. 2022.
- 625 MAHMOOD AL-NUAIMY, Maryam Nawfal *et al.* Recent advances in environmental and agricultural
626 applications of hydrochars: A review. **Environmental Research**, [s. l.], v. 250, p. 117923, 2024.
627 Disponível em: Acesso em: 21 jun. 2024.
- 628 MALL, Indra D.; SRIVASTAVA, Vimal C.; AGARWAL, Nitin K. Removal of Orange-G and Methyl
629 Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses.
630 **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 69, n. 3, p. 210–223, 2006. Disponível em: Acesso em: 21 jun. 2024.

- 631 MANE, Venkat S.; MALL, Indra Deo; SRIVASTAVA, Vimal Chandra. Use of bagasse fly ash as an
632 adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. **Dyes and Pigments**, [s. l.],
633 v. 73, n. 3, p. 269–278, 2007. Disponível em: Acesso em: 21 jun. 2024.
- 634 MASHKOOR, Fouzia; NASAR, Abu. Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment
635 technology – A review on the removal of methylene blue dye. **Journal of Magnetism and Magnetic**
636 **Materials**, [s. l.], v. 500, p. 166408, 2020. Disponível em:
637 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030488531933063X>. Acesso em: 13 mar. 2022.
- 638 MELO, Camila Almeida *et al.* Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar
639 in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties.
640 **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 1139–1151, 2017. Disponível em:
641 <https://link.springer.com/article/10.1007/s12649-016-9664-4>. Acesso em: 5 jul. 2023.
- 642 MIRZAEI, Ehsan; SARTAJ, Majid. Activated carbon-based magnetic composite as an adsorbent for
643 removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase: Characterization, adsorption
644 kinetics and isotherm studies. **Journal of Hazardous Materials Advances**, [s. l.], v. 6, p. 100083,
645 2022a. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2772416622000390>. Acesso em:
646 7 nov. 2023.
- 647 MIRZAEI, Ehsan; SARTAJ, Majid. Synthesis and evaluation of recoverable activated carbon/Fe₃O₄
648 composites for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution. **Environmental**
649 **Technology & Innovation**, [s. l.], v. 25, p. 102174, 2022b. Disponível em:
650 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352186421007768>. Acesso em: 23 jun. 2022.
- 651 MORTARI, D. A. *et al.* STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION AND IGNITION TEMPERATURE
652 OF BAGASSE, COAL AND THEIR BLENDS. **Revista de Engenharia Térmica**, [s. l.], v. 9, n. 1–2,
653 p. 81, 2010. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/reterm/article/view/61937>. Acesso em: 25 set.
654 2023.
- 655 PALLARÉS, Javier; GONZÁLEZ-CENCERRADO, Ana; ARAUZO, Inmaculada. Production and
656 characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and
657 steam. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 115, p. 64–73, 2018. Disponível em:
658 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953418301041>. Acesso em: 3 abr. 2022.
- 659 PRASANNAMEHA, G.; SENTHIL KUMAR, P.; SHANKAR, Vignesh. Facile route for synthesis of
660 Fe₀/Fe₃C/γ-Fe₂O₃ carbon composite using hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse and
661 its use as effective adsorbent for sulfamethoxazole removal. **Chemosphere**, [s. l.], v. 289, p. 133214,
662 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653521036882>. Acesso em:
663 25 jun. 2022.
- 664 QIAN, Feng *et al.* Synthesis, characterization and adsorption capacity of magnetic carbon
665 composites activated by CO₂: implication for the catalytic mechanisms of iron salts. **Journal of**
666 **Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 4, n. 48, p. 18942–18951, 2016. Disponível em:
667 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ta/c6ta06614c>. Acesso em: 12 jul. 2022.
- 668 RATTANACHUESKUL, Natthanant *et al.* Magnetic carbon composites with a hierarchical structure
669 for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization
670 coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 226, p. 164–172,
671 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852416316832>. Acesso em:
672 18 jun. 2022.
- 673 RODRIGUEZ-REINOSO, F. Controlled Gasification of Carbon and Pore Structure Development.
674 **Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity**, [s. l.], p. 533–571, 1991.
675 Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-011-3310-4_26. Acesso em: 29

676 maio 2024.

677 RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials
678 by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 1111–1118, 1992.
679 Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000862239290143K>. Acesso em: 28 out.
680 2023.

681 RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ, Sandra *et al.* Towards advanced industrial waste-based magnetic
682 activated carbons with tunable chemical, textural and magnetic properties. **Applied Surface**
683 **Science**, [s. l.], v. 551, p. 149407, 2021. Disponível em:
684 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433221004839>. Acesso em: 3 nov. 2023.

685 RUBANGAKENE, Norbert Onen *et al.* Effective decontamination of methylene blue from aqueous
686 solutions using novel nano-magnetic biochar from green pea peels. **Environmental Research**, [s.
687 l.], v. 220, p. 115272, 2023. Disponível em:
688 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935123000646>. Acesso em: 24 abr. 2024.

689 SARKER, Tushar C. *et al.* Sugarcane bagasse: a potential low-cost biosorbent for the removal of
690 hazardous materials. **Clean Technologies and Environmental Policy** 2017 19:10, [s. l.], v. 19, n.
691 10, p. 2343–2362, 2017. Disponível em: [https://link.springer.com/article/10.1007/s10098-017-1429-](https://link.springer.com/article/10.1007/s10098-017-1429-7)
692 7. Acesso em: 21 jun. 2024.

693 SCHNEPP, Zoë *et al.* Synthesis of Highly Magnetic Iron Carbide Nanoparticles via a Biopolymer
694 Route. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 22, n. 18, p. 5340–5344, 2010. Disponível em:
695 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm101746z>. Acesso em: 3 nov. 2023.

696 SEVILLA, M.; FUERTES, A.B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of
697 cellulose. **Carbon**, [s. l.], v. 47, n. 9, p. 2281–2289, 2009. Disponível em:
698 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309002486>. Acesso em: 18 jun. 2022.

699 SHARMA, Atul *et al.* Recent advances in magnetic composites as adsorbents for wastewater
700 remediation. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 306, p. 114483, 2022a. Disponível
701 em: Acesso em: 21 jun. 2024.

702 SHARMA, Atul *et al.* Recent advances in magnetic composites as adsorbents for wastewater
703 remediation. **Journal of environmental management**, [s. l.], v. 306, p. 114483, 2022b. Disponível
704 em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/35066323>. Acesso em: 24 abr. 2024.

705 SHOAIB, Muhammad; AL-SWAIDAN, Hassan M. Optimization and characterization of sliced
706 activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation. **Biomass and**
707 **Bioenergy**, [s. l.], v. 73, p. 124–134, 2015. Disponível em: Acesso em: 19 jun. 2024.

708 SIERRA, Irene *et al.* Production of magnetic sewage sludge biochar: investigation of the activation
709 mechanism and effect of the activating agent and temperature. **Biomass Conversion and**
710 **Biorefinery**, [s. l.], p. 1–18, 2022. Disponível em: [https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-](https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-022-02372-w)
711 022-02372-w. Acesso em: 5 jul. 2022.

712 SILVA, Taís L. *et al.* Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption
713 studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 303, p.
714 467–476, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894716308166>.
715 Acesso em: 5 jul. 2022.

716 SOLAYMAN, H.M. *et al.* Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A
717 review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 109610, 2023.
718 Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343723003494>. Acesso em: 24

719 nov. 2023.

720 THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface
721 area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v.
722 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em:
723 <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>. Acesso em: 25 abr. 2024.

724 TITIRICI, Maria M. *et al.* A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore
725 morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. **Chemistry of Materials**, [s.
726 l.], v. 19, n. 17, p. 4205–4212, 2007. Disponível em:
727 <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm0707408>. Acesso em: 19 jun. 2022.

728 VIEIRA, Laís Helena Sousa *et al.* Strategic design of magnetic carbonaceous nanocomposites and
729 its application as multifunctional adsorbent. **Carbon**, [s. l.], v. 161, p. 758–771, 2020. Disponível em:
730 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622320301081>. Acesso em: 13 mar. 2022.

731 WANG, Shengsen *et al.* Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and
732 natural hematite. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 175, p. 391–395, 2015. Disponível em: Acesso
733 em: 22 jun. 2022.

734 WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by
735 chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 99,
736 n. 10, p. 3935–3948, 2008. Disponível em: Acesso em: 21 jun. 2024.

737 XIA, Jinsong; MAHANDRA, Harshit; GHAREMAN, Ahmad. Efficient Gold Recovery from Cyanide
738 Solution Using Magnetic Activated Carbon. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 13, n.
739 40, p. 47642–47649, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.1c13920>.
740 Acesso em: 23 maio 2022.

741 XU, Zibo *et al.* Impacts of different activation processes on the carbon stability of biochar for oxidation
742 resistance. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 338, p. 125555, 2021. Disponível em: Acesso em:
743 21 jun. 2024.

744 XU, Piao *et al.* Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of The**
745 **Total Environment**, [s. l.], v. 424, p. 1–10, 2012. Disponível em: Acesso em: 21 jun. 2024.

746 YAO, Xinxin *et al.* Magnetic activated biochar nanocomposites derived from wakame and its
747 application in methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 302, p. 122842, 2020.
748 Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852420301115>. Acesso em: 19 jul.
749 2022.

750 YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic
751 effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s.
752 l.], v. 16, n. 2, p. 1193–1226, 2019. Disponível em: [https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-](https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-018-2130-z)
753 018-2130-z. Acesso em: 30 jun. 2022.

754 YOKOYAMA, Jéssica T.C. *et al.* Stevia residue as new precursor of CO₂-activated carbon:
755 Optimization of preparation condition and adsorption study of triclosan. **Ecotoxicology and**
756 **Environmental Safety**, [s. l.], v. 172, p. 403–410, 2019. Disponível em:
757 <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651319301241>. Acesso em: 7 abr. 2024.

758 YUSOP, Mohamad Firdaus Mohamad; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; AHMAD, Mohd Azmier.
759 Adsorption of remazol brilliant blue R dye onto jackfruit peel based activated carbon: Optimization
760 and simulation for mass transfer and surface area prediction. **Inorganic Chemistry**
761 **Communications**, [s. l.], v. 158, p. 111721, 2023. Disponível em: Acesso em: 20 jun. 2024.

762 ZHAO, Yueling *et al.* Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II):
763 Performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 375, p. 122011, 2019.
764 Disponível em: Acesso em: 22 jun. 2022.

765 ZHOU, Xiaohui *et al.* Efficient removal of lead from aqueous solution by urea-functionalized magnetic
766 biochar: Preparation, characterization and mechanism study. **Journal of the Taiwan Institute of**
767 **Chemical Engineers**, [s. l.], v. 91, p. 457–467, 2018. Disponível em: Acesso em: 24 mar. 2024.

768

769

Seção Suplementar

Efeito da ativação física na capacidade de adsorção corante R19 e Azul de Metileno para carvões magnéticos

Jaqueline R Lopes^a, Gabriela Ap Nogueira^a, Odair P. Ferreira^b, Altair B. Moreira^a, Márcia C. Bisinoti^{a*}.

^a Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE), departamento de Química e Ciências Ambientais, Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA), Rua Cristóvão Colombo, n° 2265, Jardim Nazareth, São José do Rio Preto – SP, CEP 15054-000, Brasil.

^b Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA), Departamento de Química, Universidade de Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, PR 445, km 380, Londrina – PR, CEP 86057-970, Brasil.

*Autor correspondente: marcia.bisinoti@unesp.br

Cálculos e Modelos aplicados

Os valores de q_t e q_e (mg g^{-1}), obtidos nos experimentos de cinética e isoterma, foram determinados utilizando-se as equações 1 e 2, respectivamente.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

Nessas equações, V representa o volume da solução do contaminante utilizado (L), m é a massa do adsorvente (g), enquanto C_0 , C_t e C_e correspondem, respectivamente, à concentração do contaminante no início (mg L^{-1}), em um momento t (mg L^{-1}), e no estado de equilíbrio (mg L^{-1}).

A isoterma de Langmuir pode ser expressa da seguinte forma:

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3)$$

Onde C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}), q_m é a capacidade adsorptiva estimada (mg g^{-1}), K_L (L mg^{-1}) é constante de Langmuir.

O fator de separação (RL) é uma medida que determina a para avaliar a eficiência da adsorção. A fórmula para o cálculo é:

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Sendo C_0 a concentração inicial de adsorbato (mg g^{-1}).

A isoterma de Langmuir é expressa da seguinte forma:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio (mg g^{-1}), K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} / \text{g}$) e n são constantes do modelo de Freundlich, C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}). A constante isotérmica de Freundlich (n) está relacionada à capacidade de adsorção

A isoterma de Sips (6) combina os modelos de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{ms} \times K_s \times C_e^{ns}}{1 + K_s \times C_e^{ns}} \quad (6)$$

Onde q_{ms} é a quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}) e K_s ($\text{L}^{ns} \text{mg}^{-ns}$) e n_s são constantes do modelo de Sips, B é uma constante característica relacionada ao calor de adsorção (J mol^{-1}) (Mashkoo; Nasar, 2020).

A isoterma de Temkin (7) descreve a adsorção multicamada:

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_t C_e) \quad (7)$$

Sendo R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta em Kelvin (298 K) e K_T é a constante de Temkin.

O modelo de pseudo primeira-ordem (8) e o modelo de pseudo segunda-ordem (9) são descritos como:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (8)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (9)$$

Onde q_e é quantidade de AM ou R19 adsorvida no tempo de equilíbrio (mg g^{-1}), K_1 (min^{-1}) e K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são constantes de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, respectivamente;

O modelo de Elovich é descrito como:

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha\beta t) \quad (10)$$

Onde, a constante de dessorção β (g mg^{-1}), e α , que representa a taxa inicial de dessorção em (mg g min^{-1}).

Figuras e tabelas

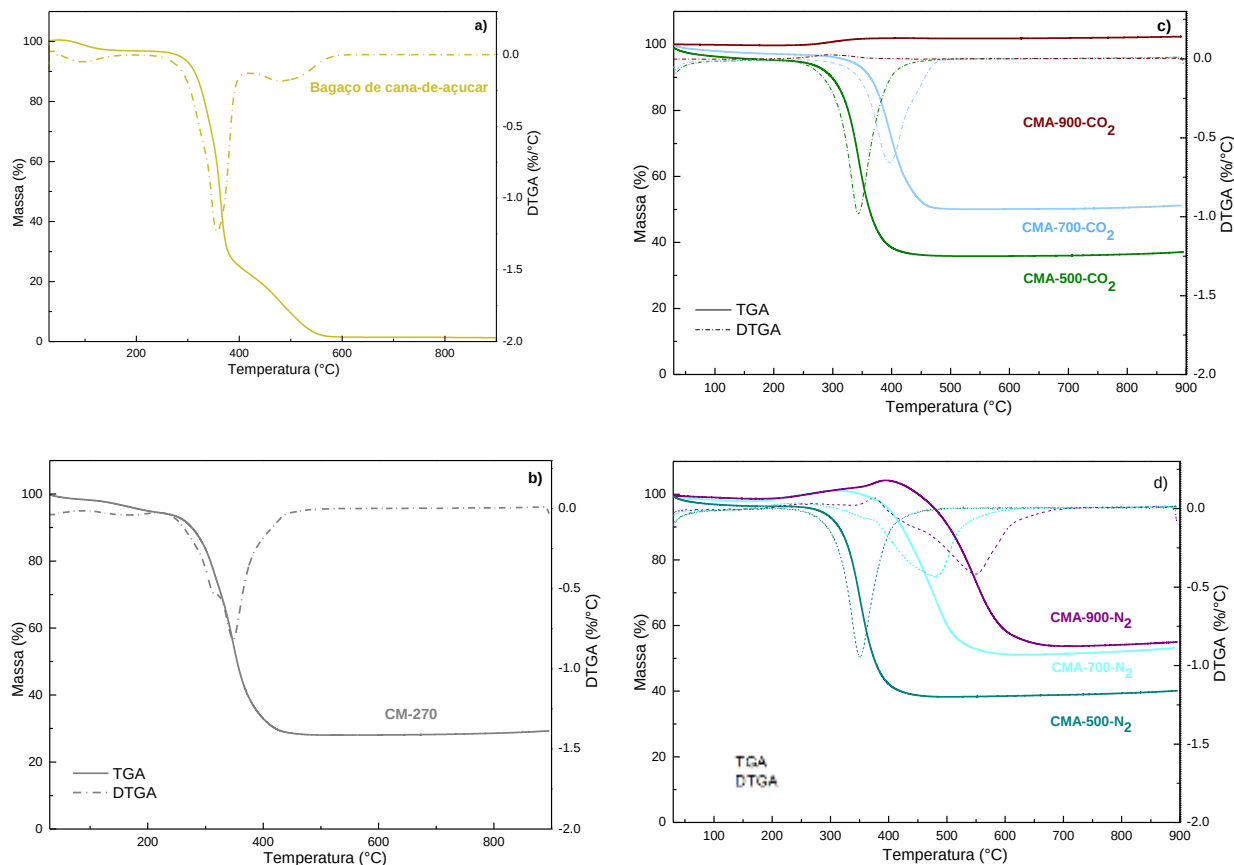


Figura S1. Curvas TGA/DTG obtidas em atmosfera de ar para a) bagaço de cana-de-açúcar, b) CM-270, c) CMA-500,700 e 900 °C ativados em CO₂ e d) CMA-500,700 e 900 °C ativados em N₂. Fonte: Elaborado pelo autor.

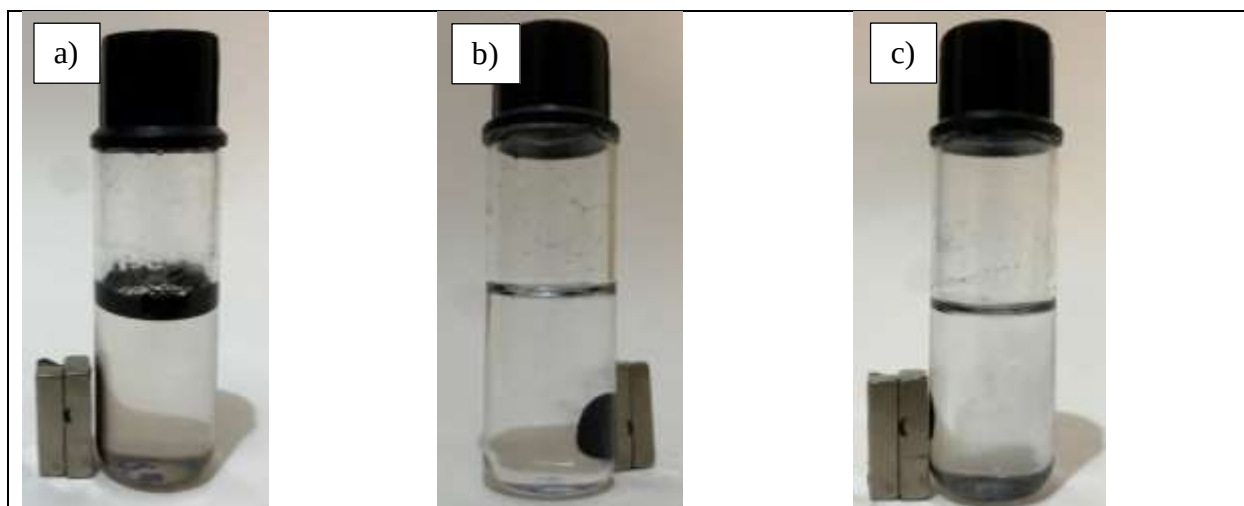


Figura S2. Resposta dos CMA a) CM-270, b) CMA-700-CO₂ c) CMA-700-N₂ ao campo magnético de um ímã. Fonte: Elaborado pelo autor.

831

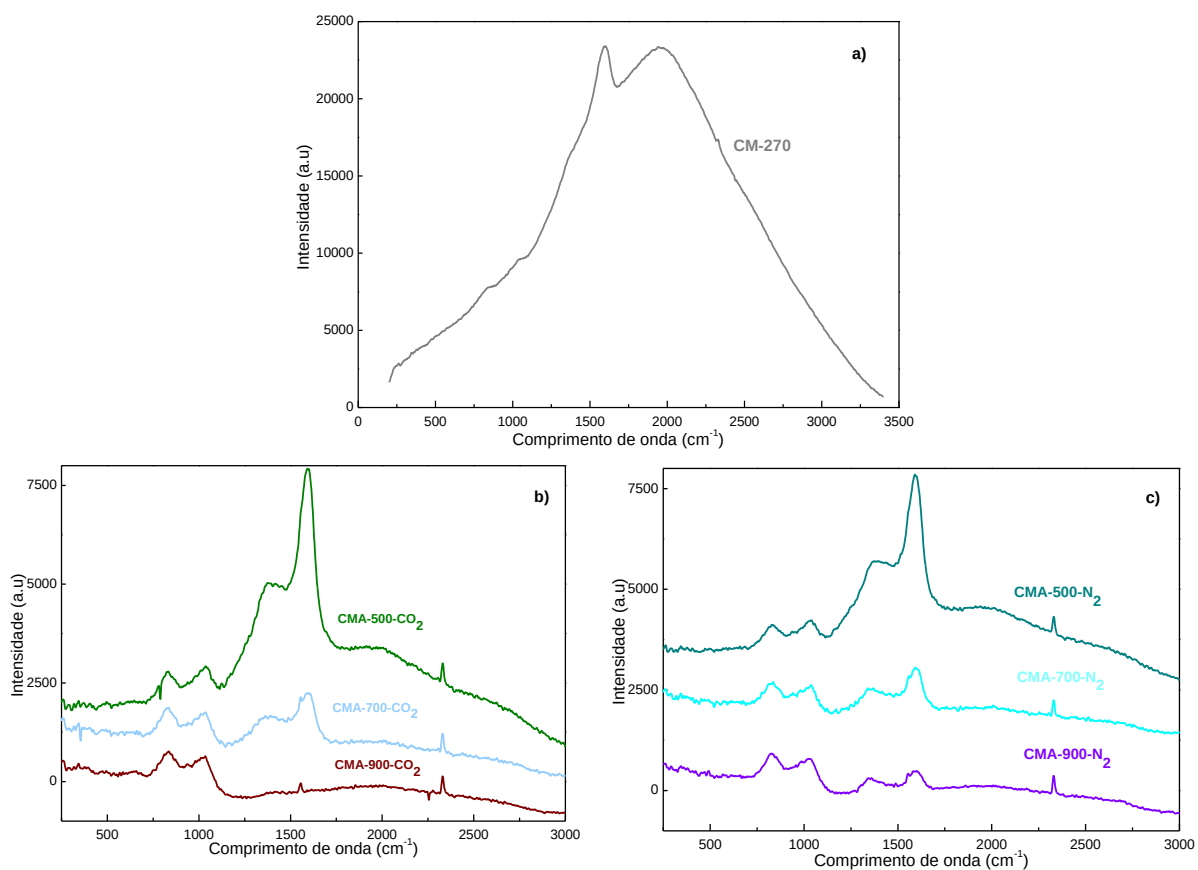


Figura S3. Espectros Raman a) CM-270 b) CMA-500,700 e 900 °C ativados em CO₂; c) CMA-500,700 e 900 °C ativados em N₂. Fonte: Elaborado pelo autor.

832

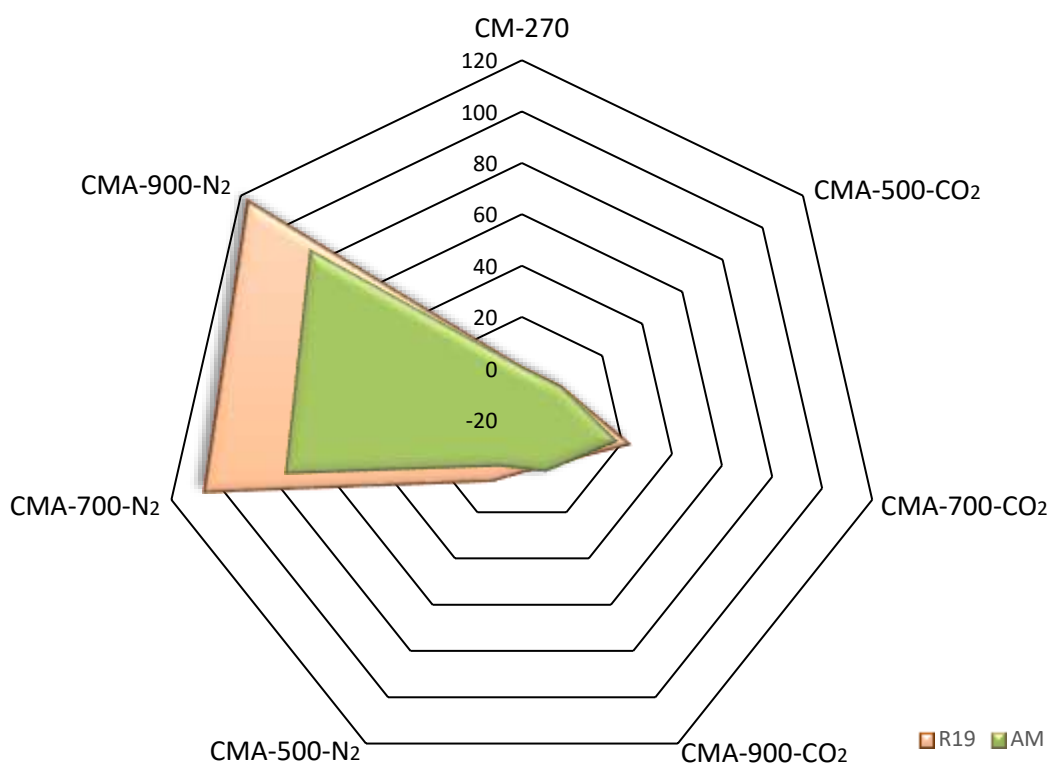
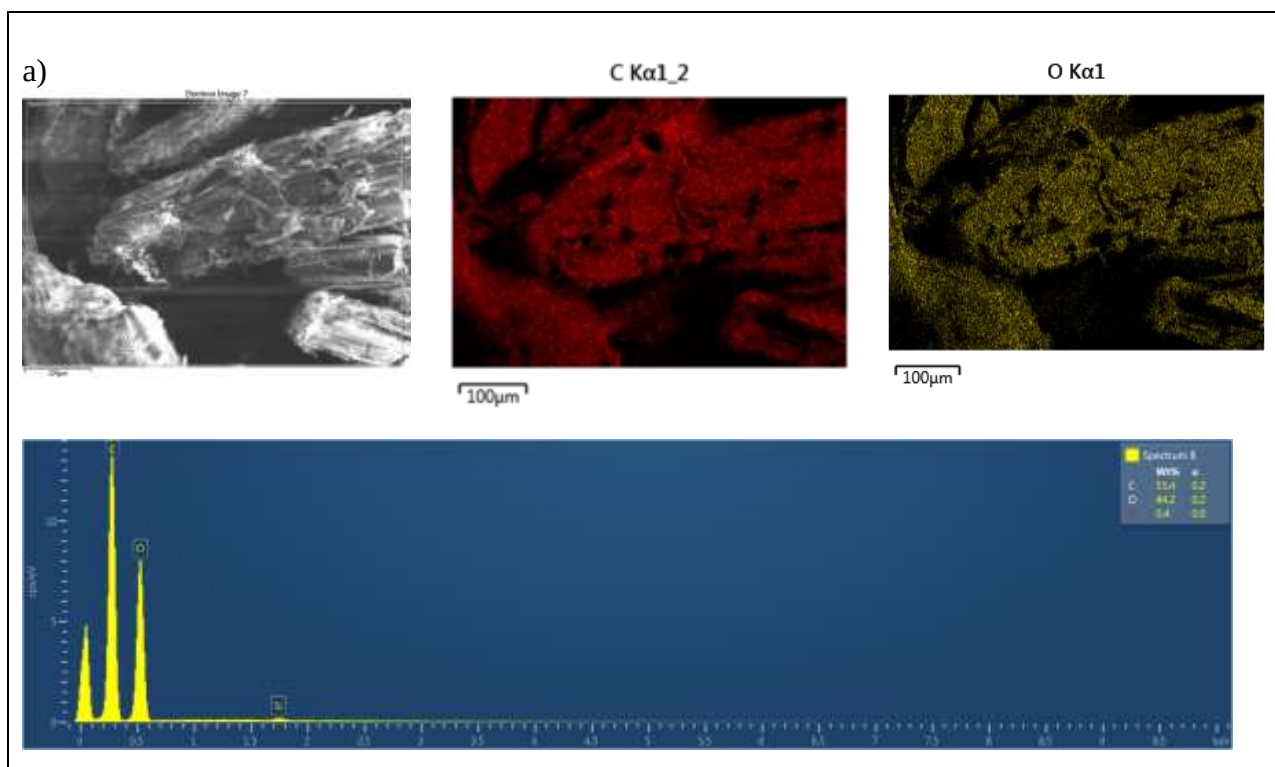
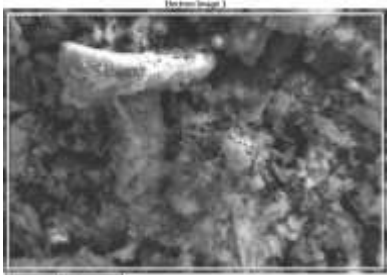


Figura S4. Quantidade adsorvida do AM e R19 pelos CMA em solução de 250 mg L⁻¹; tempo de 12 h e dosagem de 1,0 g L⁻¹. CMA-270 , CMA-500-CO₂, CMA-700-CO₂, CMA-900-CO₂, CMA-500-N₂ , CMA-700-N₂ e CMA-900-N₂. Fonte: Elaborado pelo autor.

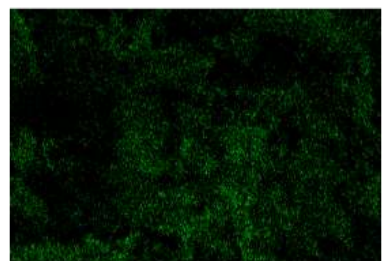
833



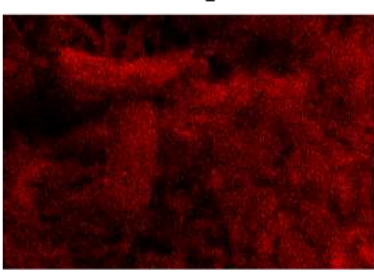
b)



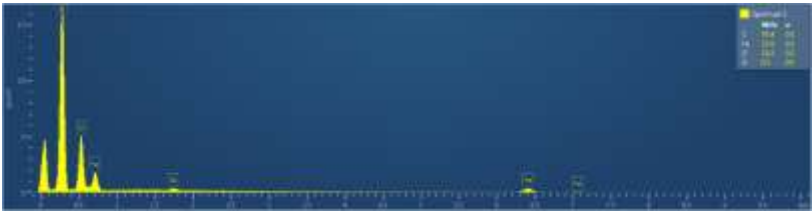
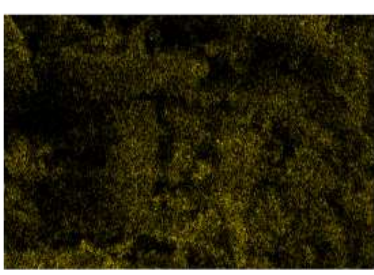
Fe $L\alpha_{1,2}$



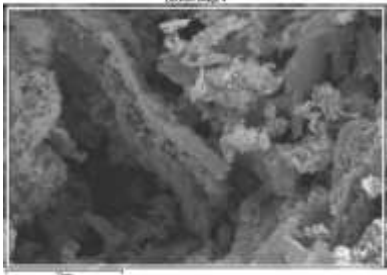
C $K\alpha_{1,2}$



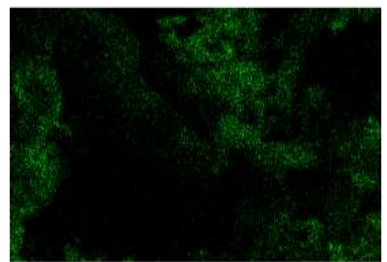
O $K\alpha_1$



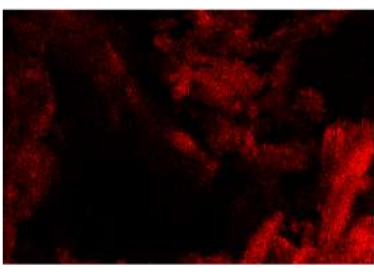
c)



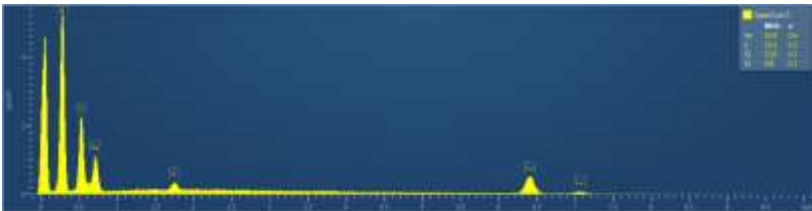
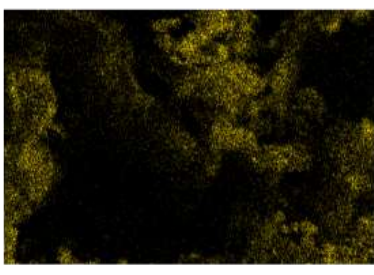
Fe $L\alpha_{1,2}$



C $K\alpha_{1,2}$



O $K\alpha_1$



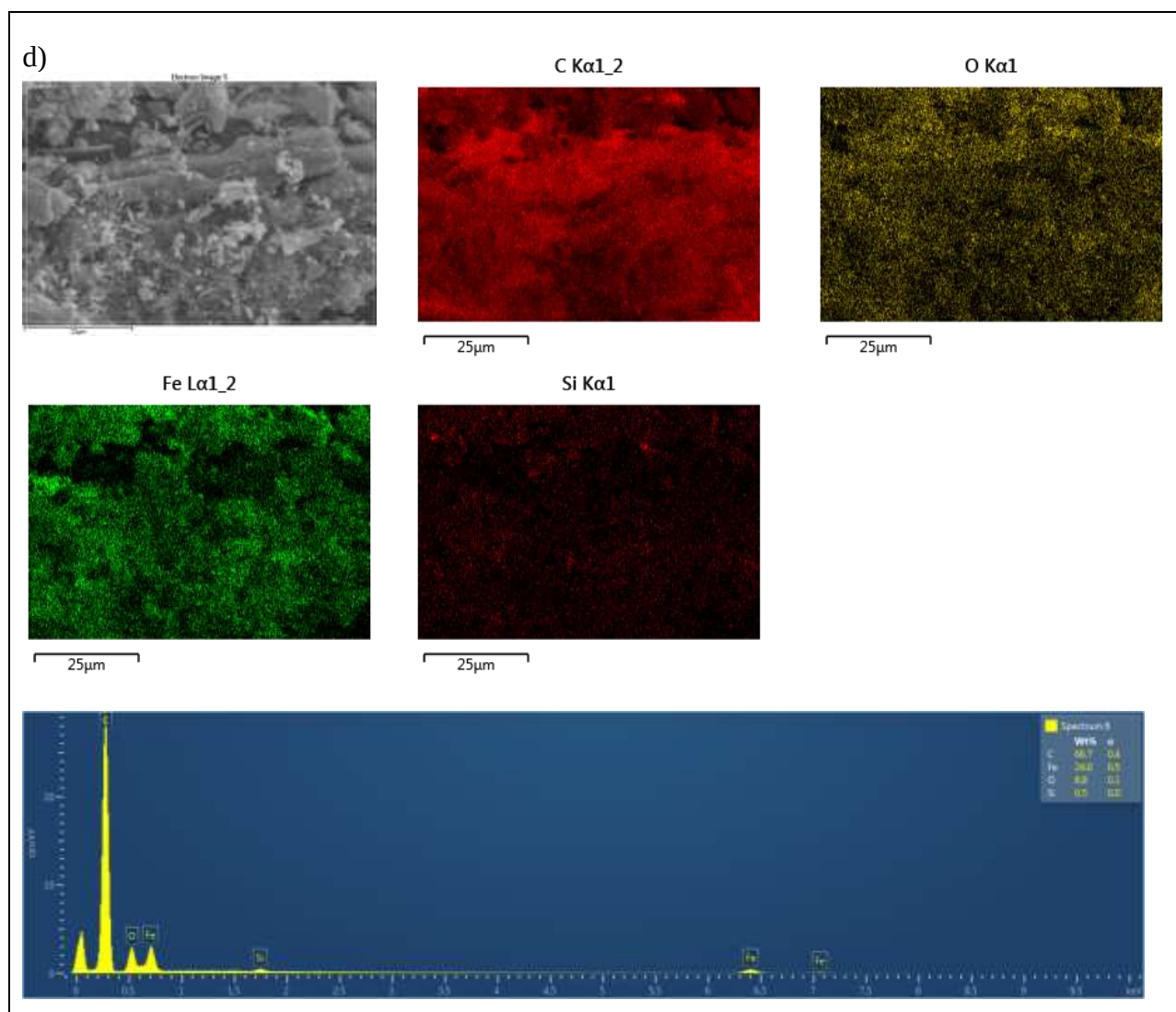


Figura S5. Imagens EDS obtidas para a) BCA ; b) CM-270; c) CMA-700-CO₂; d) CMA-700-N₂.
 Fonte: Elaborado pelo autor.

835

836

837

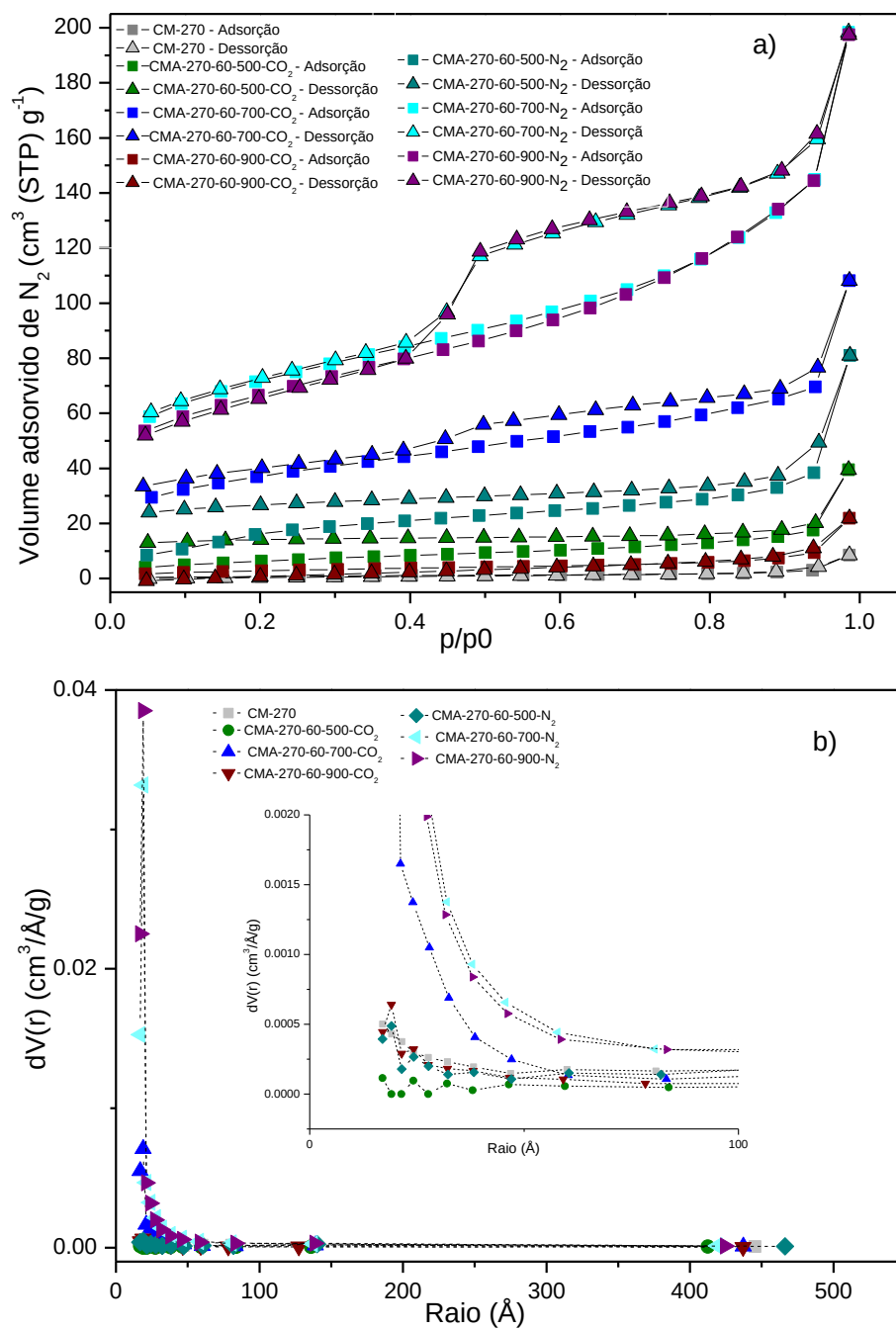


Figura S6. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o carvão magnético obtido a $270^\circ C$ e suas ativações com N_2 e CO_2 . b) Distribuição dos tamanhos de poros entre 1 e 500 nm com inset mostrando, de forma ampliada, essa distribuição na faixa entre 1-100 nm. Fonte: Elaborado pelo autor.

838

839

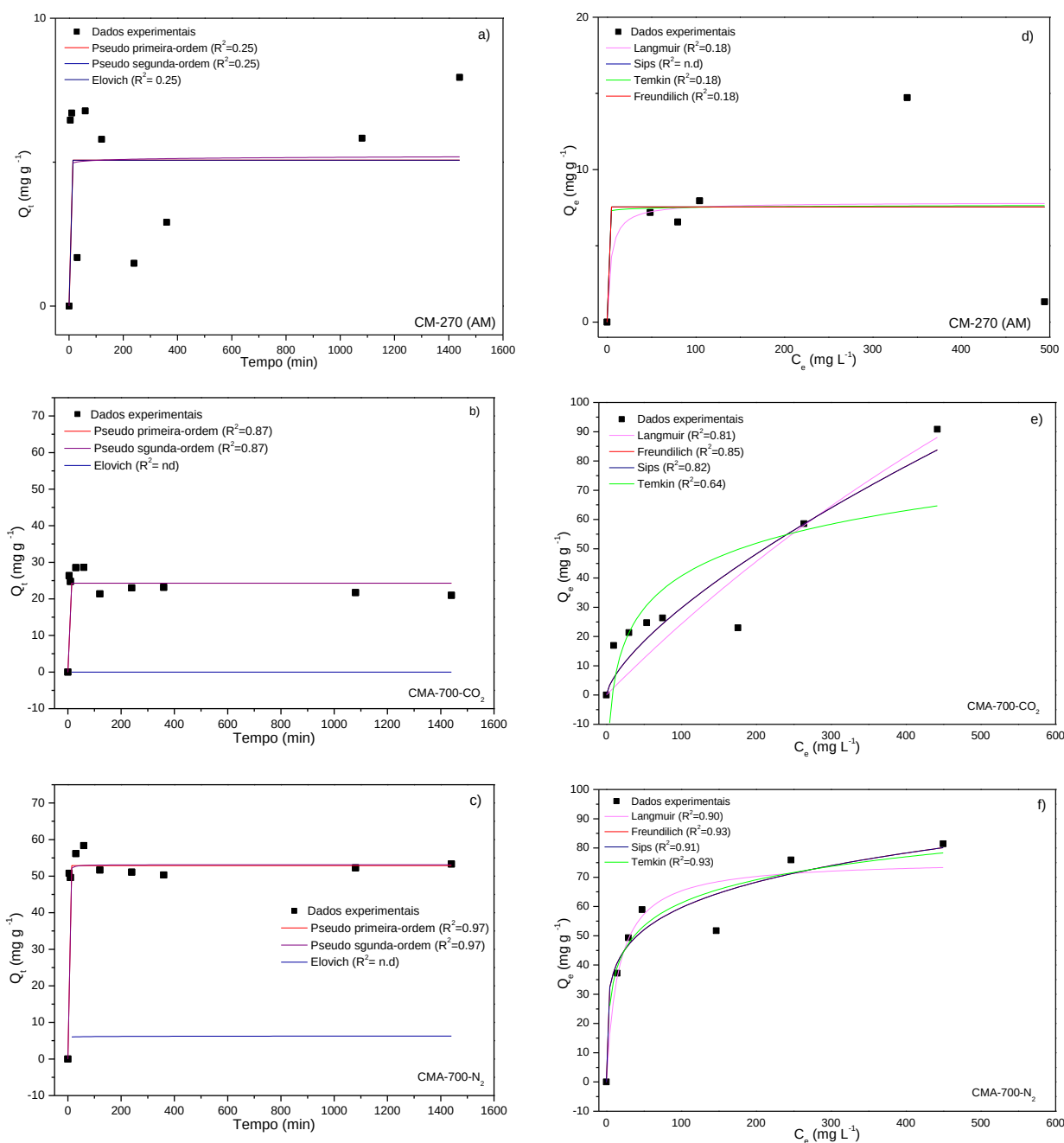


Figura S7. a-c) Perfil cinético de adsorção do corante azul de metileno em a) CM-270; b) CMA-700-CO₂ ; c) CMA-700-N₂ ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem (linha em vermelho), pseudo segunda-ordem (linha em roxo) e Elovich (linha em azul); d-f) Isotermas de equilíbrio de adsorção do AM em d) CM-270; d) CMA-700-CO₂ ; f) CMA-700-N₂ ajustados pelos modelos de isoterma de Langmuir (linha em rosa), Freundlich (linha em vermelho), Sips (Linha em azul) e Temkin (linha em verde). Fonte: Elaborado pelo autor.

843

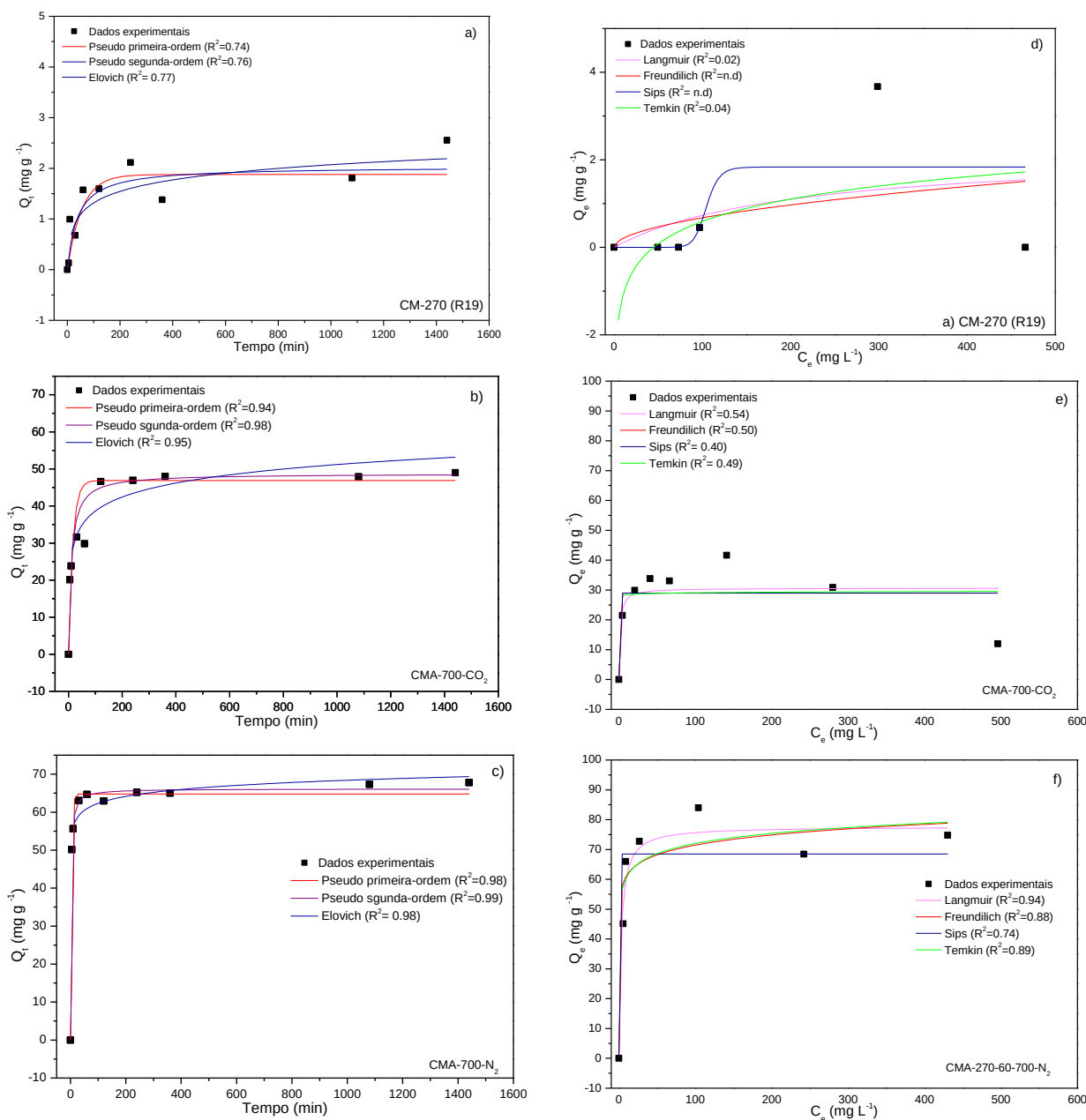


Figura S8. a-c) Perfil cinético de adsorção do corante reagente reativo 19 em a) CM-270; b) CMA-700-CO₂ ;c) CMA-700-N₂ ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem (linha em vermelho), pseudo segunda-ordem (linha em roxo) e Elovich (linha em azul); d-f) Isothermas de equilíbrio de adsorção do R19 em d) CM-270; d) CMA-700-CO₂ ;f) CMA-700-N₂ ajustados pelos modelos de isoterma de Langmuir (linha em rosa), Freundlich (linha em vermelho), Sips (Linha em azul) e Temkin (linha em verde) . Fonte: Elaborado pelo autor.

844

845

846

Tabela S1.Quantidade de grupos funcionais ácidos determinados por titulação Boehm

Amostras	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos
CM-270	-	0.49	-
CM-500-CO ₂	4.70	4.19	-
CM-700-CO ₂	-	-	-
CM-900-CO ₂	2.56	1.03	-
CM-500-N ₂	5.21	4.24	-
CM-700-N ₂	-	0.98	-
CM-900-N ₂	-	0.73	-

847

Tabela S2. Parâmetros cinéticos extraídos da aplicação dos modelos de pseudo- primeira ordem, pseudo segunda-ordem, Weber-Morris (difusão intrapartícula) e Elovich nos dados experimentais da adsorção de AM para as amostras CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂.

Modelos cinéticos	Parâmetros cinéticos	CM-270	CMA-700-CO ₂	CMA-700-N ₂
	Qt experimental (mg g ⁻¹)	5,07 (2,03)	22,38 (0,93)	51,74 (0,85)
Pseudo primeira-ordem	Q _e (mg g ⁻¹)	5,07	24,31	52,89
	K ₁ (min ⁻¹)	167,74	5,79 x10 ⁶	0,62
	R ²	0,25	0,86	0,97
Pseudo segunda-ordem	Q _e (mg g ⁻¹)	5,07	24,31	53,14
	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	4,83 x10 ³⁴	1,68 x10 ⁴²	0,074
	R ²	0,25	0,86	0,97
Elovich	α (g mg ⁻¹ min ⁻²)	4,82 x10 ⁴⁴	1,08 x10 ⁻⁴⁷	1,39 x10 ⁴³ (nd)
	β (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	21,84	9,59 x10 ¹⁶	17,42
	R ²	0,25	(nd)	(nd)

nd: não determinado

848

849

Tabela S3. Parâmetros de ajuste dos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin para a isoterma de adsorção do AM pelo CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂ (o tempo de equilíbrio foi de 240 min).

Modelos de adsorção	Parâmetros Isoterma	CM-270	CMA-700-CO₂	CMA-700-N₂
Langmuir	KL (L g ⁻¹)	0,242	6,75 x10 ⁻⁴	0,061
	Q0 (mg g ⁻¹)	7,845	383,03	75,98
	R ²	0,18	0,81	0,90
Freundlich	KF (L mg ⁻¹)	7,554	1,19	24,06
	N	5,38 x10 ¹⁷	1,43	5,08
	R ²	0,18	0,85	0,93
Sips	kLF	0,01	3,92 x10 ⁻⁷	7,78 x10 ⁻⁴
	Q MLF	7,554	3,05 x10 ⁶	30936,49
	MLF	0,01	1,43	5,07
	R ²	n.d	0,82	0,91
Temkin	KT(L mg ⁻¹)	4,02 x10 ⁴²	0,12	2,17
	B (J mol ⁻¹)	33,48	0,15	0,22
	R ²	0,18	0,65	0,93

Tabela S4. Parâmetros cinéticos extraídos da aplicação dos modelos de pseudo- primeira ordem, pseudo segunda-ordem e Elovich nos dados experimentais dos experimentos cinéticos envolvendo as amostras CMA-700-CO₂ e CMA-700-N₂ e o corante R19.

Modelos cinéticos	Parâmetros cinéticos	CM-270	CMA-700-CO ₂	CMA-700-N ₂
	Qt experimental (mg g ⁻¹)	1,43 (0,63)	47,95 (0,61)	66,34 (0,37)
Pseudo primeira-ordem	Qe (mg g ⁻¹)	1,88	46,87	64,79
	K ₁ (min ⁻¹)	0,02	0,06	0,27
	R ²	0,74	0,94	0,98
Pseudo segunda-ordem	Qe (mg g ⁻¹)	2,03	48,72	66,12
	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,01	0,002	0,009
	R ²	0,76	0,98	0,99
Elovich	α (g mg ⁻¹ min ⁻²)	0,18	66,00	4,77 x10 ⁸
	β (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	3,06	0,18	0,379
	R ²	0,77	0,95	0,98

852

853

Tabela S5- Parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin aos dados experimentais de adsorção do R19 em CMA- 270-700-CO₂ e CMA-700-N₂ (o tempo de equilíbrio foi de 240 min).

Modelos de adsorção	Parâmetros Isotherma	CM-270	CMA-700-CO₂	CMA-700-N₂
Langmuir	KL (L g ⁻¹)	0,004	0,69	0,36
	Q0 (mg g ⁻¹)	2,213	30,62	77,70
	R ²	0,02	0,54	0,94
Freundlich	KF (L mg ⁻¹)	0,06	28,97	52,48
	N	1,91	3,99 x10 ¹⁸	14,91
	R ²	n.d	0,50	0,88
Sips	kLF	2,98 x10 ⁻³⁰	0,01	0,01
	Q MLF	1,83	28,98	68,52
	MLF	0,07	0,01	0,01
	R ²	n.d	0,40	0,74
Temkin	KT(L mg ⁻¹)	0,02	9,35	24652,2
	B (J mol ⁻¹)	3,33	8,74	0,50
	R ²	0,04	0,50	0,88

Capítulo 4. Estudo de materiais adicionais

Capítulo destinado a investigação composicional, estrutural, magnética, morfológica, textural e de superfície de materiais adicionais, bem como suas capacidades de adsorção para AM e R19.

4.1. Resumo

Este estudo aborda a produção e caracterização de carvões magnéticos ativados (CMA) a partir do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) utilizando carbonização hidrotérmica (CHT) e adição de nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). A preparação dos CMA foi realizada em uma única etapa, resultando na formação simultânea da fase magnética. Após o processo de carbonização, o material foi macerado, peneirado e armazenado como CM-230.

As amostras foram ativadas em atmosferas de CO_2 e N_2 a temperaturas de 500, 700 e 900 °C. Os carvões resultantes foram nomeados CMA-230-500- CO_2 , CMA-230-500- N_2 , CMA-230-700- CO_2 , CMA-230-700- N_2 , CMA-230-900- CO_2 e CMA-230-900- N_2 , indicando a temperatura de ativação e o gás utilizado.

Os rendimentos dos processos de carbonização e ativação foram determinados, e as amostras foram submetidas a análises composicionais e estruturais, incluindo termogravimetria (TGA), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e titulação Boehm para quantificação de grupos ácidos. Os dados apresentados fornecem uma base para futuros estudos e artigos.

4.2. Produção de carvões magnéticos ativados : CM-230

Os CMA foram produzidos pela carbonização hidrotérmica (CHT) do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) com adição de nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), seguindo o protocolo de Laranja et al. (2022). A preparação foi realizada em uma única etapa, com a formação simultânea da fase magnética. Após o processo, o produto foi macerado, peneirado e armazenado, sendo designado como CM-230.

As amostras foram ativadas pela exposição ao fluxo de CO_2 e N_2 separadamente. Para a ativação, 0,5 g de CM foram colocados em uma barca de alumina e aquecidos em um forno tubular (EDG, FT-HI/20/Bipartido) com um tubo de quartzo. O forno foi aquecido a uma taxa de 10 °C min^{-1} , e a amostra permaneceu sob atmosfera de CO_2 (fluxo de 600 mL min^{-1}) ou N_2 (fluxo de 400 mL min^{-1}) a temperaturas de 500, 700 ou 900 °C por 60 minutos. Após resfriamento até 50°C, a amostra foi retirada, macerada e peneirada em malha de 0,15 mm (Granutest, malha 100 mesh) para obter o material carbonáceo em pó.

Seis CMA ativados foram obtidos, nomeados como CMA-230-500- CO_2 , CMA-230-500- N_2 , CMA-230-700- CO_2 , CMA-230-700- N_2 , CMA-230-900- CO_2 e CMA-230-900- N_2 . A nomenclatura indica: CMA (carvão magnético ativado), TCHT (temperatura de carbonização), TA (temperatura de ativação) e o gás utilizado na ativação (N_2 ou CO_2).

4.3. Caracterizações

(1) Rendimento: A determinação dos rendimentos (em porcentagem) foram calculados utilizando as Equações 1 e 2 (Ercan et al., 2023) utilizando-se para obtenção das massas, balança analítica (Shimadzu, modelo AX200).

$$\text{Rendimento CM (\%)} = \frac{\text{Massa carvão magnético (g)}}{\text{Massa BCA (g)} + \text{Massa Fe(NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O(g)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Rendimento CM (\%)} = \frac{\text{Massa carvão magnético ativado final (g)}}{\text{Massa carvão magnético ativado inicial (g)}} \times 100\% \quad (2)$$

(2) Análise composicional: As amostras foram analisadas por termogravimetria (TGA) utilizando o equipamento TG (Q500 V20.13 Build 39, TA Instruments), na faixa de temperatura de 30 a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de ar sintético. A massa da amostra utilizada foi de aproximadamente 1 mg em cadinho de platina.

Os grupos funcionais superficiais foram medidos por espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram registrados no modo ATR (reflectância total atenuada) usando um espectrômetro FTIR-ATR (Spectrum Two, PerkinElmer) equipado com um acessório Platinum ATR, composto por um cristal de diamante. Os espectros foram adquiridos sob atmosfera ambiente, na região do infravermelho médio (4000 – 400 cm⁻¹), com resolução de 2 cm⁻¹ e um total de 128 varreduras.

Os difratogramas foram medidos utilizando um difratômetro de raios X (DRX) (MiniFlex, Rigaku), com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), gerada com uma corrente de 40 mA e uma tensão elétrica de 40 kV, no intervalo entre 10 e 85° (2 θ). A identificação das fases foi realizada utilizando o banco de dados cristalográficos ICDS.

(3) Análise superficial - Quantificação de grupos ácidos por titulação Boehm e determinação de pH de carga zero: A determinação de grupos funcionais ácidos nos CMA (CM) e CMA ativados (CMA) foi realizada por meio da titulação Boehm, adaptada do método proposto por Goertzen (2010). O pH de carga zero foi determinado seguindo as recomendações de Kumar (2022).

4.4. Caracterizações

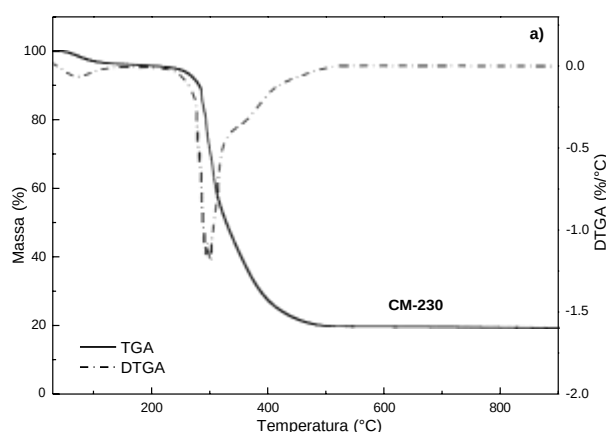
O rendimento médio da etapa de carbonização está descrito na Tabela 1. O rendimento médio da etapa de carbonização foi de 26,9% para CM-230. Conforme o aumento da temperatura de ativação a diminuição do rendimento, fato consistente com a literatura.

Tabela 1 - Rendimento obtido na etapa de ativação do carvão, conduzido sob ativação em forno tubular

Amostras	Rendimento (%)
CM-230	26,9
CMA-230-500-CO₂	52,3
CMA-230-700-CO₂	37,0
CMA-230-900-CO₂	16,6
CMA-230-500-N₂	50,8
CMA-230-700-N₂	39,9
CMA-230-900-N₂	29,3

Elaborado pelo autor.

Os termogramas TGA e curvas DTG (Figura 1) mostram que tanto os CM quanto os CMA têm comportamentos distintos dependendo das temperaturas de carbonização e ativação, além da atmosfera utilizada. Na Tabela 2 estão reunidos os dados em porcentagem de umidade, teor carbonáceo e resíduos dos CMA obtidos a partir da análise TGA.



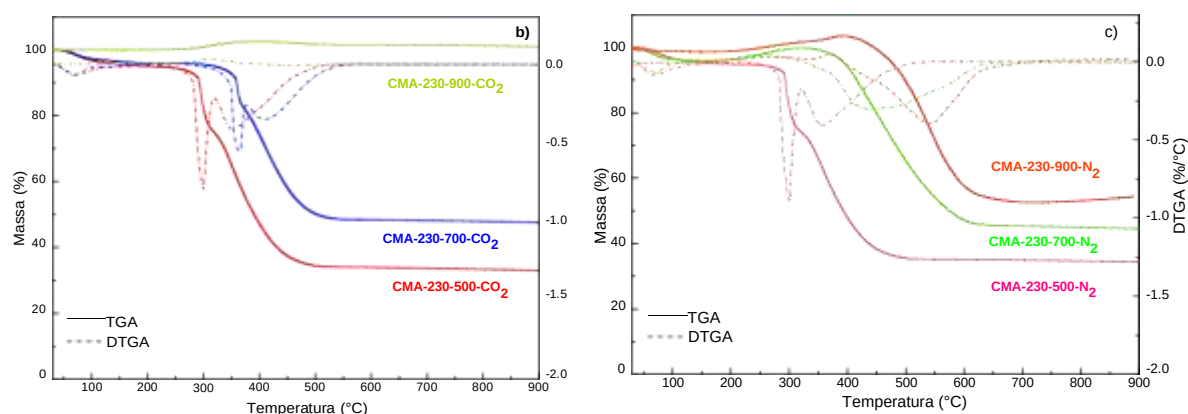


Figura 1. Curvas TGA/DTG obtidas em atmosfera de ar para a) CM-230; b) CMA-230-500,700 e 900 °C ativados em CO₂, c) CMA-230-500,700 e 900 °C ativados em N₂. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2- Teores de umidade, fase carbonácea e resíduo obtidos a partir das análises TGA.

Amostras	Teor de umidade (%) ^a	Quantidade de fase carbonácea (%) ^b	Resíduo TGA (%)
CM-230	3,7	76,6	19,7
CMA-230-500-CO ₂	4,1	61,9	34,0
CMA-230-700-CO ₂	3,3	48,3	48,4
CMA-230-900-CO ₂	0,1	0	101,5
CMA-230-500-N ₂	4,3	60,5	35,1
CMA-230-700-N ₂	3,9	50,7	45,4
CMA-230-900-N ₂	1,3	46,1	52,6

^a Medido como porcentagem de perda de massa <130 °C;

^b Percentual de perda de massa entre 130 e 700°C;

^c Valor do resíduo da curva TGA a 700 °C ;

^e SiO₂ ;

Elaborado pelo autor.

Os difratogramas (Figura 2) indicam a formação do óxido de ferro. As amostras ativados em CO₂ (Figura 2b) apresentaram picos de difração em 35,5, 62,6, 57,1, 30,2 e 43,1° (2θ) atribuídos aos planos (3 1 1), (4 4 0), (5 1 1), (2 2 0) e (4 0 0) de γ-Fe₂O₃ (maguemita, ICDS 079196) e/ou de Fe₃O₄ (magnetita, ICDS 028664), demonstrando claramente a presença de partículas de óxido de ferro na matriz carbonácea.

Entretanto, após o aquecimento em atmosfera de N_2 , esse material foi convertido em Fe_3C , conforme evidenciado na Figuras 2c. Os difratogramas dos CMA ativados em N_2 a 700 e 900 °C, apresentam picos em 26,4, 35,3, 37,6, 39,8, 40,6, 42,8, 43,7, 44,5, 44,9, 45,8, 48,5, 49,1, 51,8, 54,4, 61,3, 64,9, 70,8, 77,9 e 78,6° (2θ) que podem ser atribuídos aos planos cristalinos (0 2 0), (2 0 2), (1 2 1), (0 0 2), (2 0 1), (2 1 1), (1 0 2), (2 2 0), (0 3 1), (1 1 2), (1 3 1), (2 2 1), (1 2 2), (0 4 0), (2 2 2), (3 2 1), (1 2 3), (4 0 1) e (1 3 3) da fase carbeto de ferro (Fe_3C , ICDS 064689).

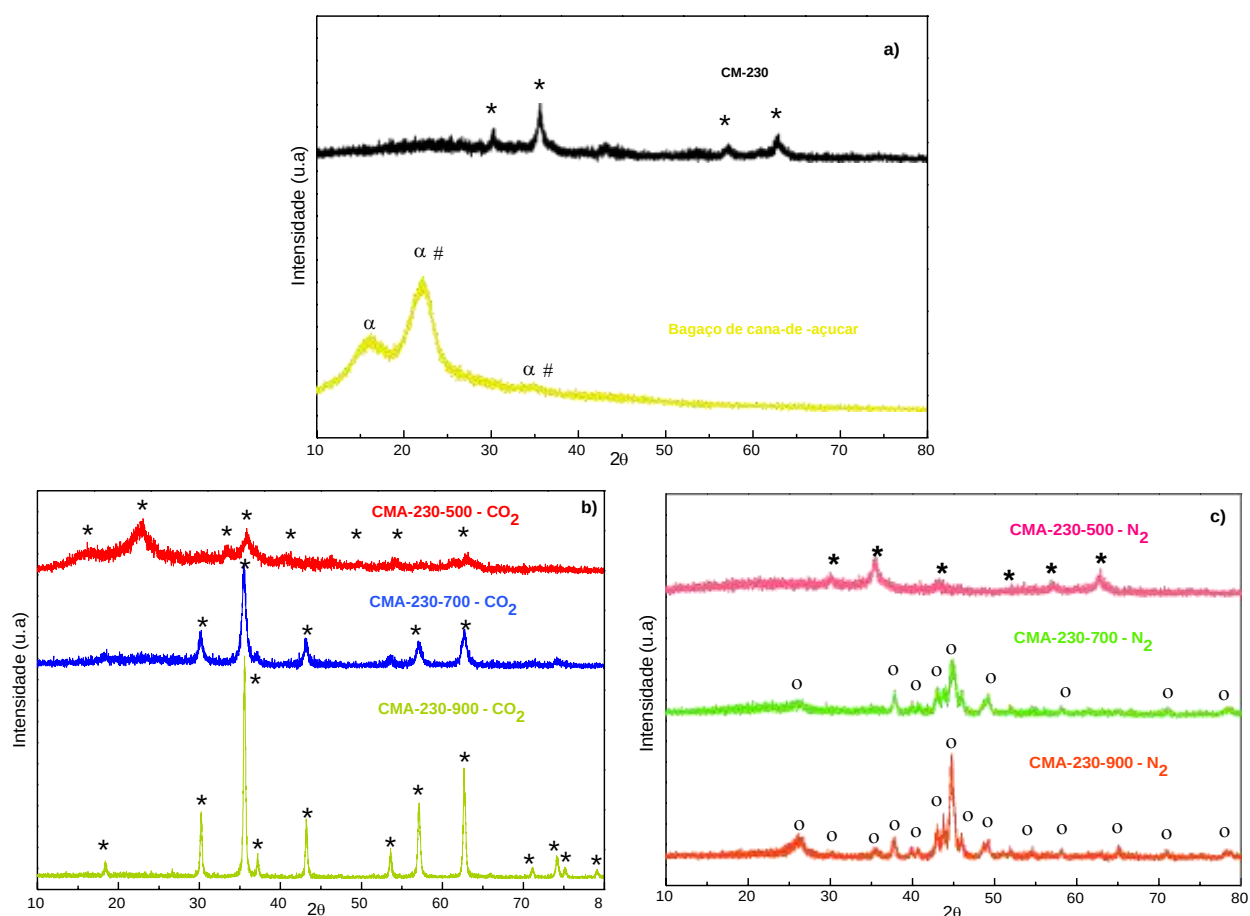


Figura 2. a) Padrões de difração de raios X das amostras a) CM-230; b) CMA-230-500,700 e 900 °C ativados em CO_2 ; c) CMA-230-500,700 e 900 °C ativados em N_2 ; Atribuição das fases cristalinas presentes: (α) celulose; (#) SiO_2 ; (*) Fe_3O_4 ; (o) Fe_3C . Os difratogramas foram obtidos usando radiação monocromática do elemento cobre ($\lambda = 1,54$). Fonte:Elaborado pelo autor.

Os espectros FTIR das amostras preparadas antes e depois da ativação termofísica estão reunidos nas Figura 3. O espectro de CM-230 (Figura 3a) tem uma banda larga com intensidade média na região de $3400-3000\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída ao modo de estiramento O–H. As bandas presentes na região de $2900-2850\text{ cm}^{-1}$ e $1400-1200\text{ cm}^{-1}$ corresponde aos modos de

estiramento C-H assimétrico e simétrico e deformação C-H, respectivamente. A banda larga e intensa entre 1200 e 950 cm^{-1} corresponde a vibrações C–O–C atribuído principalmente às cadeias polissacarídicas que são características da celulose e hemicelulose do bagaço da cana-de-açúcar (Melo et al., 2017) .

De maneira geral, nos espectros FTIR dos CMA, ocorre diminuição na intensidade das bandas, conforme aumentou a temperatura de ativação, principalmente para a atmosfera de N_2 , ocorreu uma redução significativa na intensidade de todas as demais bandas, sugerindo a eliminação de praticamente todos os grupos químicos da fase carbonácea com o aumento da temperatura de ativação.. Na Figura 3b é possível notar a presença de bandas na faixa espectral de 670-500 cm^{-1} (bandas centradas em 557 cm^{-1}), que podem ser atribuídas às vibrações Fe–O da fase Fe_3O_4 (Mirzaee; Sartaj, 2022). O desaparecimento destas bandas do espectro FTIR das amostras ativadas em N_2 (Figura 3a) pode ser explicado pelos resultados dos difratogramas de raios X que indicam que nestas amostras está presente majoritariamente a fase Fe_3C .

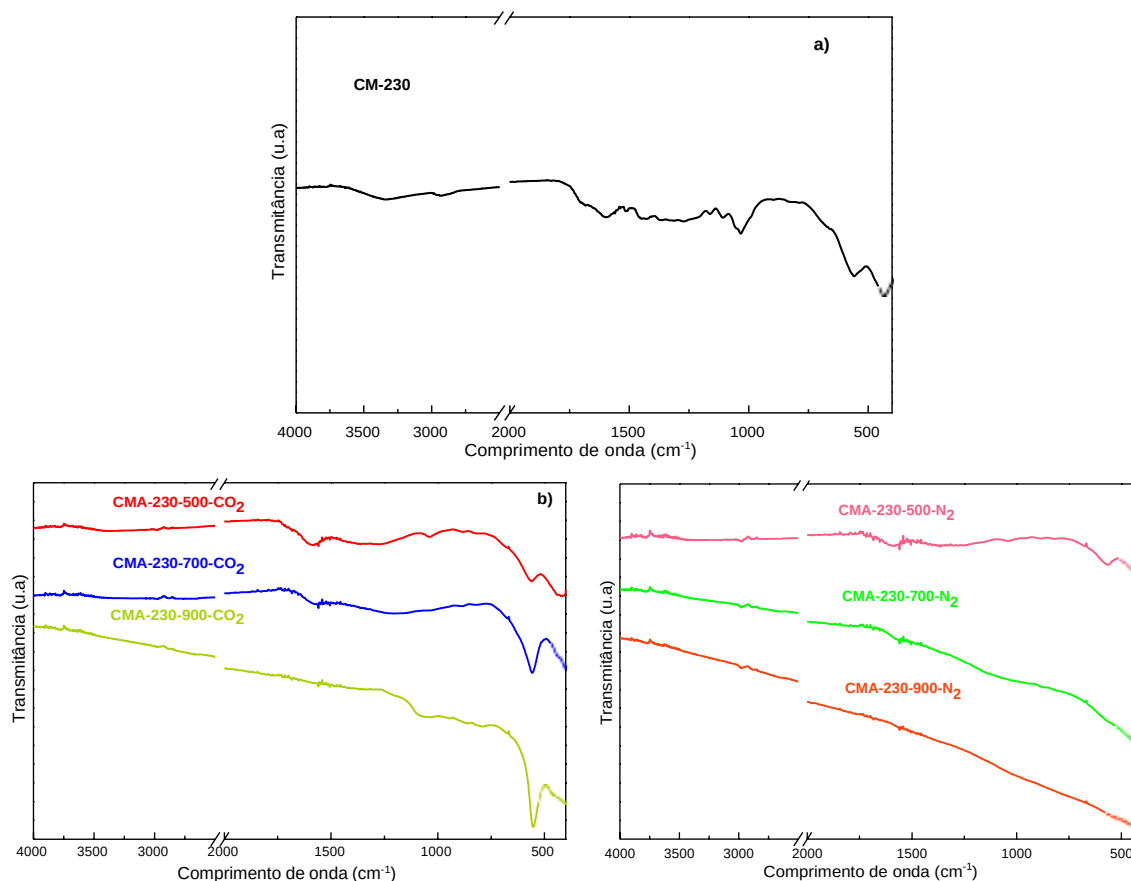


Figura 3. Espectros FTIR, convertido para o modo transmissão, para as amostras a) CM-230 e CM-270; b) CMA-230-500,700 e 900°C ativados em CO_2 ; c) CMA-230-500,700 e 900 °C ativados em N_2 . Fonte:Elaborado pelo autor.

A região de alta frequência (1000-2000 cm^{-1}) dos espectros Raman oferece informações sobre a composição carbonácea dos CM e CMA. Na Figura 4, é possível observar CM-230 apresenta picos centrados em 1600 e 1950 cm^{-1} . Todos os espectros exibem picos em torno de 1370 cm^{-1} (banda D) e 1595 cm^{-1} (banda G), indicando a presença de regiões com ordem estrutural (banda G) e sem ordem definida (banda D) (Vieira et al., 2020).

Tabela 3- Razão das intensidades das bandas D e G obtidas a partir de espectros Raman (laser de 532 nm), para as amostras em pó dos CMA ativados em CO_2 e N_2 obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

Amostras	I_D/I_G
CM-230	0,80
CMA-230-500- CO_2	0,58
CMA-230-700- CO_2	0,70
CMA-230-900- CO_2	0,85
CMA-230-500- N_2	0,60
CMA-230-700- N_2	0,70
CMA-230-900- N_2	0,78
Elaborado pelo autor.	

As Figuras 4b-c apresentam os espectros Raman na região de 250 a 3000 cm^{-1} para as amostras ativadas em fluxo de CO_2 e N_2 . Ambos os conjuntos de amostras mostram espectros com picos centrados em 832, 1035, 1370 e 1595 cm^{-1} . Observa-se que, à medida que a temperatura de ativação aumenta, os picos relacionados à fase carbonácea diminuem em intensidade relativa. Neste estudo, não foram identificadas bandas nos espectros Raman que pudessem ser atribuídas às fases de ferro identificadas nos DRX (Fe_3O_4 , Fe_3C).

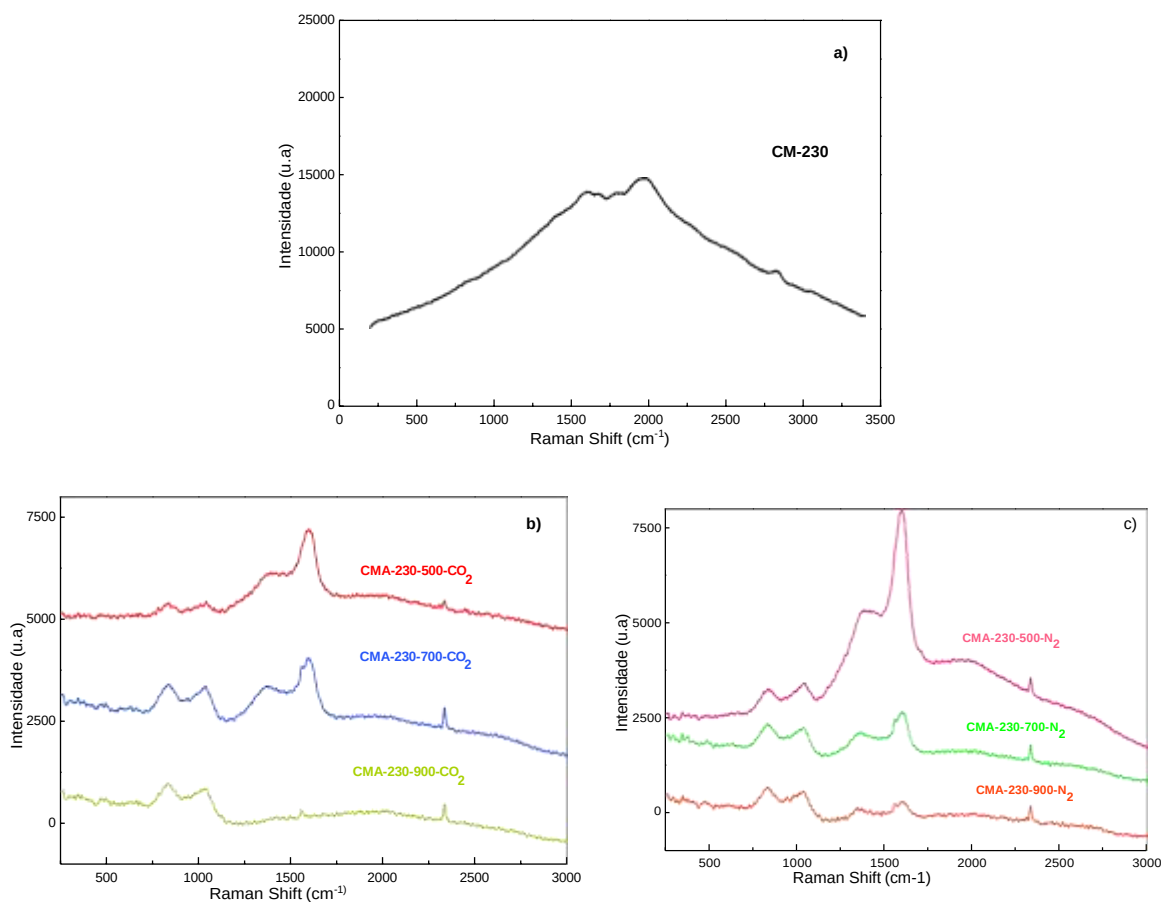


Figura 4. Espectros Raman dos CM e CMA. a) CM-230; b) CMA-230-60-500,700 e 900 °C ativados em CO₂; c) CMA-230-60-500,700 e 900 °C ativados em N₂. Fonte:Elaborado pelo autor.

Para quantificar os grupos ácidos presentes na superfície dos carvões ativados CM e CMA, conduzimos o experimento de titulação Boehm. Observou-se que nenhum dos materiais apresentava grupos fenólicos. Segundo os resultados obtidos, a superfície dos carvões ativados CM e CMA é predominantemente composta por grupos ácidos, sendo principalmente grupos ácido carboxílico ($2,67 \text{ mmol g}^{-1}$) e lactônicos ($3,40 \text{ mmol g}^{-1}$). O ponto zero de carga (PZC), teve a média entre eles $\text{pH}_{\text{zpc}} = 7,0 \pm 0,2$.

Capítulo 5. Conclusão geral

Capítulo destinado a conclusão geral
deste trabalho.

Esse estudo demonstrou a eficácia do uso de CMA, derivado do BCA e ativado fisicamente por CO₂, na adsorção dos corantes R19 e AM. A ativação física dos carvões a 500, 700 e 900°C em atmosferas de CO₂ e também em N₂ resultou em materiais com maior capacidade de adsorção do que o CM para ambos os corantes. A ativação com CO₂ foi mais eficiente a 700°C, criando uma estrutura porosa e aumentando a área superficial dos CM. A ativação com N₂ também se mostrou eficaz, destacando-se para essa atmosfera, a temperatura de 900°C que produziu materiais que demonstraram a maior capacidade adsorptiva desse estudo.

As caracterizações realizadas, incluindo BET, FTIR e DRX, confirmaram a formação de uma estrutura porosa com alta área superficial, a presença do modo estiramento Fe-O e a presença da fase carbetto de ferro (Fe₃C, ICDS 064689) , da maguemita (γ -Fe₂O₃, ICDS 079196) e/ou de magnetita (Fe₃O₄, ICDS 028664). Além disso, as micrografias e análises por EDS demonstraram claramente a presença de partículas de óxido de ferro na matriz carbonácea. A presença da propriedade magnética foi confirmada em todos os materiais produzidos, utilizando-se um ímã para essa observação.

O uso do bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo agrícola abundante, como matéria-prima para a produção dos adsorventes promoveu uma abordagem sustentável e economicamente viável para a remediação de poluentes em efluentes industriais. Em conclusão, o desenvolvimento de CMA a partir do BCA ativados fisicamente com CO₂ se mostrou promissora e sustentável para a gestão de resíduos e tratamento de efluentes, oferecendo soluções práticas e para desafios atuais no tratamento de poluentes.

Referências Bibliográficas dos Capítulos 1, 2 e 4

ABDOLLAHZADEH, Hossein *et al.* Efficiency of activated carbon prepared from scrap tires magnetized by Fe₃O₄ nanoparticles: characterisation and its application for removal of reactive blue19 from aquatic solutions. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1745199>, [s. l.], v. 102, n. 8, p. 1911–1925, 2020. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067319.2020.1745199>. Acesso em: 9 jul. 2022.

ABILIO, Thais Eduarda *et al.* Hexavalent chromium removal from water: adsorption properties of in natura and magnetic nanomodified sugarcane bagasse. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 28, n. 19, p. 24816–24829, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-11726-8>. Acesso em: 4 out. 2023.

ALZAHRANI, Eman. Gum Arabic-Coated Magnetic Nanoparticles For Methylene Blue Removal. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, [s. l.], v. 03, n. 08, p. 15118–15129, 2014. Disponível em: http://www.ijirset.com/upload/2014/august/9_Gum.pdf. Acesso em: 9 jul. 2022.

AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 2017, p. 1–11, 2017. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/3039817/>. Acesso em: 7 nov. 2023.

BARASARATHI, Jayanthi; ABDULLAH, Palsan Sannasi; UCHE, Emenike Chijioke. Application of magnetic carbon nanocomposite from agro-waste for the removal of pollutants from water and wastewater. **Chemosphere**, [s. l.], v. 305, p. 135384, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004565352201877X>. Acesso em: 22 fev. 2023.

BENKHAYA, Said; M' RABET, Souad; EL HARFI, Ahmed. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 115, p. 107891, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387700320300587>. Acesso em: 29 nov. 2023.

CAZETTA, André L. *et al.* Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 1058–1068, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.5b01141>. Acesso em: 20 nov. 2023.

CHANG, Chiung Fen; CHANG, Ching Yuan; TSAI, Wen Tien. Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO₂ and Steam. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 232, n. 1, p. 45–49, 2000. Disponível em: Acesso em: 24 mar. 2024.

CHEN, Tao *et al.* Facile synthesis of low-cost biomass-based γ -Fe₂O₃/C for efficient adsorption and catalytic degradation of methylene blue in aqueous solution. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 336–343, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ra/c6ra24900k>. Acesso em: 18 jun. 2022.

DEBORD, Jean *et al.* Yesterday, Today, and Tomorrow. Evolution of a Sleeping Beauty: The Freundlich Isotherm. **Langmuir**, [s. l.], v. 39, n. 8, p. 3062–3071, 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.langmuir.2c03105>. Acesso em: 16 jun. 2024.

DEMARCHI, Carla Albertina *et al.* Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon from termite feces for the adsorption of Cr(VI) from aqueous

solutions. **Powder Technology**, [s. l.], v. 354, p. 432–441, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591019304632>. Acesso em: 13 mar. 2022.

DEVI VENKATACHALAM, Chitra *et al.* A critical review of the production, activation, and morphological characteristic study on functionalized biochar. **Journal of Energy Storage**, [s. l.], v. 67, p. 107525, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107525>. Acesso em: 5 dez. 2023.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709006147>. Acesso em: 20 nov. 2023.

FUERTES, Antonio B.; TARTAJ, Pedro. A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 1675–1679, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm052695e>. Acesso em: 23 maio 2022.

GAO, Hejun; DU, Jia; LIAO, Yunwen. Removal of chromium(VI) and orange II from aqueous solution using magnetic polyetherimide/sugarcane bagasse. **Cellulose**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 3285–3297, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-019-02301-7>. Acesso em: 13 mar. 2022.

GOERTZEN, Sarah L. *et al.* Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. **Carbon**, [s. l.], v. 48, n. 4, p. 1252–1261, 2010. Disponível em: Acesso em: 24 mar. 2024.

HIEN TRAN, T. *et al.* A sustainable, low-cost carbonaceous hydrochar adsorbent for methylene blue adsorption derived from corncobs. **Environmental Research**, [s. l.], v. 212, p. 113178, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935122005059>. Acesso em: 25 jun. 2022.

HU, Bo *et al.* Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 22, n. 7, p. 813–828, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.200902812>. Acesso em: 24 jun. 2022.

IFTEKHAR, Sidra *et al.* Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 204, p. 413–430, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653518306957>. Acesso em: 16 jun. 2024.

KATARIA, Navish; GARG, V.K. Application of EDTA modified Fe₃O₄/sawdust carbon nanocomposites to ameliorate methylene blue and brilliant green dye laden water. **Environmental Research**, [s. l.], v. 172, p. 43–54, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935119300751>. Acesso em: 9 jul. 2022.

KUMAR, Neeraj *et al.* A review on sustainable mesoporous activated carbon as adsorbent for efficient removal of hazardous dyes from industrial wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 54, p. 104054, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714423005743>. Acesso em: 24 nov. 2023.

KUMAR, Kuldeep *et al.* Biomass waste-derived carbon materials for sustainable remediation of polluted environment: A comprehensive review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 345, p. 140419, 2023. Disponível em: Acesso em: 24 mar. 2024.

KUMAR, Ashwani *et al.* Multivariable modeling, optimization and experimental study of

Cr(VI) removal from aqueous solution using peanut shell biochar. **Environmental Research**, [s. l.], v. 215, p. 114287, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935122016140>. Acesso em: 24 abr. 2023.

KUSHWAH, A.; REINA, T.R.; SHORT, M. Modelling approaches for biomass gasifiers: A comprehensive overview. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 834, p. 155243, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969722023361>. Acesso em: 1 maio 2023.

LAN, Dawei *et al.* Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives. **Chemosphere**, [s. l.], v. 293, p. 133464, 2022. Disponível em: Acesso em: 16 jun. 2024.

LANGMUIR, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02268a002>. Acesso em: 16 jun. 2024.

LARANJA, Márcio J *et al.* Valorisation of sugar cane bagasse using hydrothermal carbonisation in the preparation of magnetic carbon nanocomposite in a single-step synthesis applied to chromium adsorption. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.7074>.

LI, Yingchun *et al.* A green adsorbent derived from banana peel for highly effective removal of heavy metal ions from water. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 51, p. 45041–45048, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ra/c6ra07460j>. Acesso em: 22 jun. 2022.

LI, Yao *et al.* N-doped porous carbon with magnetic particles formed in situ for enhanced Cr(VI) removal. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 4188–4197, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135413001760>. Acesso em: 22 jun. 2022.

MASHKOOR, Fouzia; NASAR, Abu. Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 500, p. 166408, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030488531933063X>. Acesso em: 13 mar. 2022.

MIRZAEI, Ehsan; SARTAJ, Majid. Activated carbon-based magnetic composite as an adsorbent for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase: Characterization, adsorption kinetics and isotherm studies. **Journal of Hazardous Materials Advances**, [s. l.], v. 6, p. 100083, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2772416622000390>. Acesso em: 7 nov. 2023.

NEE KOO, Khong *et al.* Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles: A short review. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 23–31, 2019. Disponível em: <https://mjfas.utm.my/index.php/mjfas/article/view/1224>. Acesso em: 18 jun. 2022.

NEGM, Nabel A. *et al.* An insight into recent developments in sustainable biofuel production using activated carbon catalyst produced via valorization of agricultural biomass: Challenges, and environmental prospective. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 209, p. 117991, 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669023017569>. Acesso em: 7 abr. 2024.

PALLARÉS, Javier; GONZÁLEZ-CENCERRADO, Ana; ARAUZO, Inmaculada.

Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 115, p. 64–73, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953418301041>. Acesso em: 3 abr. 2022.

PRASANNAMEHA, G.; SENTHIL KUMAR, P.; SHANKAR, Vignesh. Facile route for synthesis of Fe₀/Fe₃C/ γ -Fe₂O₃ carbon composite using hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse and its use as effective adsorbent for sulfamethoxazole removal. **Chemosphere**, [s. l.], v. 289, p. 133214, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653521036882>. Acesso em: 25 jun. 2022.

RATTANACHUESKUL, Natthan et al. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 226, p. 164–172, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852416316832>. Acesso em: 18 jun. 2022.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. Controlled Gasification of Carbon and Pore Structure Development. **Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity**, [s. l.], p. 533–571, 1991. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-011-3310-4_26. Acesso em: 29 maio 2024.

SAYGILI, Hasan. Hydrothermal synthesis of magnetic nanocomposite from biowaste matrix by a green and one-step route: Characterization and pollutant removal ability. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 278, p. 242–247, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852419301270>. Acesso em: 29 out. 2023.

SHARMA, Atul et al. Recent advances in magnetic composites as adsorbents for wastewater remediation. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 306, p. 114483, 2022. Disponível em: Acesso em: 21 jun. 2024.

SIERRA, Irene et al. Production of magnetic sewage sludge biochar: investigation of the activation mechanism and effect of the activating agent and temperature. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], p. 1–18, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-022-02372-w>. Acesso em: 5 jul. 2022.

SILVA, Taís L. et al. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 303, p. 467–476, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894716308166>. Acesso em: 5 jul. 2022.

SOLAYMAN, H.M. et al. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 109610, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343723003494>. Acesso em: 24 nov. 2023.

SOMASHEKARA, Divyashree; MULKY, Lavanya. Sequestration of Contaminants from Wastewater: A Review of Adsorption Processes. **ChemBioEng Reviews**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 491–509, 2023. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cben.202200050>. Acesso em: 16 jun. 2024.

TAN, Xiao-fei et al. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 227, p. 359–372, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852416317618>. Acesso em: 18 maio 2022.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 74, p. 25–48, 2017. Disponível em: Acesso em: 16 jun. 2024.

TUZEN, Mustafa; SARI, Ahmet; SALEH, Tawfik A. Response surface optimization, kinetic and thermodynamic studies for effective removal of rhodamine B by magnetic AC/CeO₂ nanocomposite. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 206, p. 170–177, 2018. Disponível em: Acesso em: 19 jul. 2022.

VIEIRA, Laís Helena Sousa *et al.* Strategic design of magnetic carbonaceous nanocomposites and its application as multifunctional adsorbent. **Carbon**, [s. l.], v. 161, p. 758–771, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622320301081>. Acesso em: 13 mar. 2022.

WANG, Liuwei *et al.* Green immobilization of toxic metals using alkaline enhanced rice husk biochar: Effects of pyrolysis temperature and KOH concentration. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 720, p. 137584, 2020. Disponível em: Acesso em: 19 jul. 2022.

WANG, Shengsen *et al.* Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 175, p. 391–395, 2015. Disponível em: Acesso em: 22 jun. 2022.

WU, Long *et al.* Production of activated carbon from walnut shell by CO₂ activation in a fluidized bed reactor and its adsorption performance of copper ion. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 1676–1688, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10163-018-0730-9>. Acesso em: 20 jul. 2022.

XIA, Jinsong; MAHANDRA, Harshit; GHAREMAN, Ahmad. Efficient Gold Recovery from Cyanide Solution Using Magnetic Activated Carbon. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 13, n. 40, p. 47642–47649, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.1c13920>. Acesso em: 23 maio 2022.

YAO, Xinxin *et al.* Magnetic activated biochar nanocomposites derived from wakame and its application in methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 302, p. 122842, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852420301115>. Acesso em: 19 jul. 2022.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 1193–1226, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-018-2130-z>. Acesso em: 30 jun. 2022.

ZHANG, T *et al.* Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO activation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 105, n. 1–2, p. 53–59, 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894704003080>. Acesso em: 9 abr. 2022.

ZHANG, Zhengyong; KONG, Jilie. Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 193, p. 325–329, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389411009149>. Acesso em: 9 jul. 2022.

ZHAO, Yueling *et al.* Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II): Performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 375, p. 122011, 2019. Disponível em: Acesso em: 22 jun. 2022.

ZHOU, Xiaohui *et al.* Efficient removal of lead from aqueous solution by urea-functionalized magnetic biochar: Preparation, characterization and mechanism study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 91, p. 457–467, 2018. Disponível em: Acesso em: 24 mar. 2024.

ZHU, Xiangdong *et al.* Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 154, p. 209–214, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852413018361>. Acesso em: 12 nov. 2023.