



SÁVIA DEL VALE TERRA NADALETI

**SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO DE RESINA FENÓLICA
POR ATIVAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA COM COBRE E CO₂**

**LAVRAS – MG
2025**

SÁVIA DEL VALE TERRA NADALETI

**SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO DE RESINA FENÓLICA POR ATIVAÇÃO
FÍSICO-QUÍMICA COM COBRE E CO₂**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Ambiental, para a obtenção do título de Doutora.

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

Dra. Pricila Maria Batista Chagas
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2025**

Ficha catalográfica elaborada pela Catalogação da Biblioteca Universitária da UFLA

Nadaleti, Sávvia Del Vale Terra.

Síntese de carvão ativado de resina fenólica por ativação físico-química com cobre e CO₂ / Sávvia Del Vale Terra Nadaleti. - 2025.

108 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Coorientador(a): Pricila Maria Batista Chagas.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2025.

Bibliografia.

1. Carvão microporoso. 2. Catálise de CO₂ por cobre. 3. Adsorção. I. Guerreiro, Mário César. II. Chagas, Pricila Maria Batista. III. Título.

SÁVIA DEL VALE TERRA NADALETI

**SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO DE RESINA FENÓLICA POR ATIVAÇÃO
FÍSICO-QUÍMICA COM COBRE E CO₂**

**SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON FROM PHENOLIC RESIN BY
PHYSICOCHEMICAL ACTIVATION WITH COPPER AND CO₂**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Ambiental, para a obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 17 de Fevereiro de 2025
Dr. Mário César Guerreiro UFLA
Dra. Pricila Maria Batista Chagas EPAMIG
Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho UFLA
Dra. Cristiane Alves Pereira UFLA
Dra. Fabiane Carvalho Ballotin UFLA
Dra. Eliane Cristina de Resende IFMG

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

Dra. Pricila Maria Batista Chagas
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2025**

*Ao meu marido, Denis, que sempre me apoiou
e incentivou a concluir mais esta etapa, sendo
meu alicerce.*

*Ao meu filho, Caio, que mesmo sem entender,
me deu as forças necessárias para concluir
este trabalho com êxito.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por toda a força de vontade e saúde que me deu, fazendo com que fosse possível chegar até aqui e alcançar meus objetivos.

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Química (DQI), ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica e a todo corpo docente, pela oportunidade e por proporcionar a obtenção do título de doutora.

Ao meu orientador, Dr. Mário César Guerreiro, por toda amizade, compreensão, oportunidade e por todos os ensinamentos que me fizeram crescer profissionalmente.

A minha coorientadora, Dr. Pricila Maria Batista Chagas, pela amizade, disposição e por todos os conhecimentos transmitidos.

A todos os funcionários do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), principalmente à Lidiany (CAPQ), Franciane (CAPQ) e Joalis (Laboratório de Novos Materiais) por toda a ajuda nos experimentos e caracterizações realizadas e por todo conhecimento e conselhos transmitidos.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Instituto de Recursos Naturais (IRN) da Universidade Federal de Itajubá, por todo apoio na realização de caracterizações vinculadas a este trabalho.

A todos os colegas de departamento, em especial a Aline, Paloma e Rafael, por toda ajuda, amizade e por terem tornado a caminhada mais leve!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Muito Obrigada!

*“É justo que muito custe o que muito vale”
(Santa Teresa de Jesus)*

RESUMO

As resinas fenólicas são plásticos nomeados como termofixos ou termorrígidos. Por se tratarem de plásticos rígidos, são utilizados em diversos segmentos. No entanto, os resíduos gerados não podem ser reciclados e nem possuem uma destinação final correta. Assim, o presente trabalho propõe a síntese de resinas fenólicas para posterior uso como matéria prima na produção de carvão ativado, visto que, são resinas com alto teor de carbono. O uso de resina fenólica sintética para essa finalidade, tem como intuito a otimização de parâmetros reacionais de ativação. A otimização abordada servirá para implementações futuras de reaproveitamento de resíduos de baquelite (resina fenólica), para geração de carvão ativado. O trabalho proposto evidencia a síntese de carvões ativados derivados de resina fenólica sintética, aplicando um novo método de ativação físico-química, baseado no uso de cobre (Cu) e dióxido de carbono (CO₂). Os carvões foram caracterizados por FTIR, PXRf, Microscopia Raman, FE-SEM e medida de Fisissorção de N₂. Neste estudo, foram otimizados parâmetros de síntese e ativação, resultando na obtenção de carvões com diferentes proporções de Cu (CA; CA-Cu/0,2%; CA-Cu/0,4%; CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%). Por meio dos resultados foi verificado que menores teores de Cu favoreceram maiores rendimentos e menores *Burn-off* de carvão ativado. As descobertas revelam ainda que a área superficial específica aumenta até um valor ótimo (CA-Cu/0,4%), segundo índice de azul de metileno (*S_{AM}*). As caracterizações por FTIR e Microscopia Raman evidenciam poucas bandas referentes a grupos funcionais e que a estrutura dos carvões ativados são predominantemente amorfas, respectivamente. A análise de PXRf foi capaz de confirmar a quantidade de Cu introduzida nos carvões ativados. A partir das imagens de microscopia foi identificado que quanto maior a porcentagem de Cu introduzida no carvão, maior é a evolução da formação de poros. Ademais, a análise de medida de fisissorção de N₂ constatou a formação de carvões com áreas superficiais (*S_{BET}*) de ~1700 m² g⁻¹, usando ativação físico-química (Cu + CO₂). Já com o método físico (CO₂) obteve-se área de 1117 m² g⁻¹ (CA). Os testes isotérmicos, usando azul de metileno (AM) evidenciaram que a adsorção dos materiais segue o modelo de Langmuir, apresentando o maior valor de *q_m* para CA-Cu/0,4% (815 mg g⁻¹), quando comparado ao CA (205 mg g⁻¹). Já o modelo cinético que melhor descreve o processo foi o de pseudo segunda ordem. A remoção de Cu da estrutura carbonácea do material CA-Cu/0,4% mostra que o Cu possui participação ativa no processo de adsorção. Além disso, os testes de regeneração de CA-Cu/0,4% mostraram que o material pode ser reutilizado por até três ciclos. Portanto, a metodologia desenvolvida mostra que o Cu é capaz de contribuir de forma sinérgica no processo de produção de carvões ativados de elevada área superficial usando CO₂. Dessa forma, favorece o desenvolvimento de materiais versáteis, reutilizáveis e de grande valor agregado. Ademais, o presente estudo gerou uma patente que foi depositada junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) e a produção de um artigo completo que caracteriza os materiais desenvolvidos, bem como mostra sua aplicação.

Palavras-chave: Carvão microporoso; Catálise de CO₂ por cobre; Adsorção; Área superficial específica.

ABSTRACT

Phenolic resins are plastics referred to as thermosets or thermorigid. Being rigid plastics, they are used in various industries. However, the waste generated cannot be recycled nor properly disposed of. Therefore, this study proposes the synthesis of phenolic resins for later use as raw material in the production of activated carbon, as they are resins with a high carbon content. The use of synthetic phenolic resin for this purpose aims to optimize reaction parameters for activation. The optimization discussed will serve for future implementations of recycling waste from Bakelite (phenolic resin) for the generation of activated carbon. The proposed work highlights the synthesis of activated carbons derived from synthetic phenolic resin, applying a new physicochemical activation method, based on the use of copper (Cu) and carbon dioxide (CO₂). The carbons were characterized by FTIR, PXRF, Raman Microscopy, FE-SEM, and N₂ Physisorption measurements. In this study, synthesis and activation parameters were optimized, resulting in the production of carbons with different proportions of Cu (CA; CA-Cu/0.2%; CA-Cu/0.4%; CA-Cu/0.8% and CA-Cu/2.5%). The results showed that lower Cu contents favored higher yields and lower activated carbon *Burn-off*. The findings further revealed that the specific surface area increases up to an optimal value (CA-Cu/0.4%), according to the methylene blue index (S_{AM}). The FTIR and Raman Microscopy characterizations indicated few bands related to functional groups, and that the structure of the activated carbons is predominantly amorphous. The PXRF analysis was able to confirm the amount of Cu introduced into the activated carbons. Microscopic images showed that the higher the percentage of Cu introduced into the carbon, the greater the pore formation. Moreover, the N₂ physisorption measurements indicated the formation of carbons with surface areas (S_{BET}) of $\sim 1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, using physicochemical activation (Cu + CO₂). Using the physical method (CO₂), a surface area of $1117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CA) was obtained. Isothermal tests, using methylene blue (MB), showed that the adsorption of the materials follows the Langmuir model, presenting the highest q_m value for CA-Cu/0.4% (815 mg g^{-1}), compared to CA (205 mg g^{-1}). The kinetic model that best describes the process was pseudo-second order. The removal of Cu from the carbonaceous structure of the CA-Cu/0.4% material shows that Cu plays an active role in the adsorption process. Additionally, regeneration tests of CA-Cu/0.4% showed that the material can be reused for up to three cycles. Therefore, the developed methodology demonstrates that Cu can contribute synergistically to the production of activated carbons with high surface area using CO₂. Thus, it promotes the development of versatile, reusable materials with high added value. Furthermore, this study generated a patent that was filed with the National Institute of Industrial Property (INPI) and resulted in the production of a full article that characterizes the developed materials and shows their application.

Keywords: Microporous carbon; CO₂ catalysis by copper; Adsorption; Specific surface area.

INDICADORES DE IMPACTO

O estudo visou o desenvolvimento de uma nova metodologia de ativação físico-química do carvão, usando cobre (Cu) e dióxido de carbono (CO₂), para a produção de carvões ativados de alta área superficial específica, derivados de resina fenólica sintética. A difusão do estudo foi feita por meio de depósito de patente, junto ao INPI, e a produção de artigo científico. A metodologia desenvolvida supri muitas das desvantagens observadas em processos industriais de ativação química e física de carvões, como o uso excessivo de reagentes químicos, poluição secundária e produção de carvões ativados de baixa área superficial específica. Isso torna o produto mais sustentável, economicamente mais viável e com grande valor agregado. Além disso, tal metodologia pode ser aplicada em pesquisas futuras para a destinação final de resíduos de resina fenólica (baquelite). Dados atuais mostram que são gerados milhões de toneladas anualmente desse resíduo, sendo que não possuem uma destinação final correta e não podem ser reciclados.

IMPACT INDICATORS

The study aimed to develop a new physico-chemical activation methodology for charcoal, using copper (Cu) and carbon dioxide (CO₂), for the production of activated carbons with high specific surface area, derived from synthetic phenolic resin. The dissemination of the study was done through patent filing with INPI and the production of a scientific article. The developed methodology addresses many of the disadvantages observed in industrial chemical and physical activation processes of charcoal, such as excessive use of chemical reagents, secondary pollution, and the production of activated carbons with low specific surface area. This makes the product more sustainable, economically viable, and with high added value. Furthermore, this methodology can be applied in future research for the proper disposal of phenolic resin waste (Bakelite). Current data show that millions of tons of this waste are generated annually, with no correct disposal method and no recycling options.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1- Representação esquemática da estrutura tridimensional (A) e estrutura bidimensional de um carvão poroso (B).....	18
Figura 2 - Preparação de resinas tipo resol e tipo novolaca.	20
Figura 3 - Mecanismo de formação do fenol-hidroximetil.....	22
Figura 4 - Formação de derivados de dimetilol e trimetilol fenol.	23
Figura 5 - Reações de condensação no processo de formação de pré-polímero de resinas tipo resol.	24
Figura 6 - Síntese de resinas termoplásticas do tipo novolaca.	25
Figura 7 - Isômeros obtidos na reação de condensação de resinas novolacas.....	25
Figura 8 - Reação de cura de resinas tipo resol.	26
Figura 9 - Formação dos intermediários iniciais (benzoxazinas e benzilaminas).	27
Figura 10 - Formação de ligações metilênicas.	28
Figura 11 - Etapas de transferência de massa por adsorção.	36
Figura 12 - Estrutura e dimensões principais da molécula de AM.....	37

SEGUNDA PARTE

Figura 1 - Espectros FTIR das resinas fenólicas RFS, RFS-Cu/0,2%, RFS-Cu/0,4%, RFS-Cu/0,8% e RFS-Cu/2,5%.	61
Figura 2 - Espectros de Raman A) Carvões C, C-Cu/0,2%, C-Cu/0,4%, C-Cu/0,8% e C-Cu/2,5% B) Carvões ativados CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%.....	63
Figura 3 - FE-SEM (A) C (B) C-Cu/0,2% (C) C-Cu/0,4% (D) C-Cu/0,8% (E) C-Cu/2,5% (F) CA (G) CA-Cu/0,2% (H) CA-Cu/0,4% (I) CA-Cu/0,8% (J) CA-Cu/2,5%.	65
Figura 4 - Medida de fisissorção de N ₂ de CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5% A) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e B) Distribuição de poros.....	66
Figura 5 - Isotermas de adsorção obtidas para CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%, nas concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 e 1250 mg L ⁻¹ de AM à 25 ± 2°C.	68
Figura 6 - Cinética de adsorção obtidas para CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%, nas concentrações de 250 mg L ⁻¹ e 750 mg L ⁻¹ de AM à 25 ± 2°C.....	71
Figura 7 - Estudo de adsorção A) Isotermas de adsorção de CA-Cu/0,4% e CA-sem cobre, nas concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 e 1250 mg L ⁻¹ de AM à 25 ± 2°C B) Cinética de adsorção de CA-Cu/0,4% e CA-sem cobre, na concentração de 750 mg L ⁻¹ de AM.....	74
Figura 8 - Ilustração da possível interação entre a superfície de CA-Cu/0,4% e o corante AM, incluindo atração eletrostática, interações de ligação de hidrogênio e interações π-π.....	76

Figura 9 - Estudo de reuso do material CA-Cu/0,4% usando forno mufla A) Curva TG/DTG do CA-Cu/0,4%, B) Ciclos de reuso do material CA-Cu/0,4% C) FE-SEM de CA-Cu/0,4% e D) FE-SEM de CA-Cu/0,4%-pós reuso..... 78

LISTA DE TABELAS

SEGUNDA PARTE

Tabela 1 - Condições experimentais usadas para a obtenção das amostras de carvão ativado.	53
Tabela 2 - Rendimentos, área e densidades aparentes dos carvões ativados CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%. (Condições = Pirólise: 700°C/2h/0,3 L min ⁻¹ de N ₂ / Ativação: 900°C/1:30h/0,3 L min ⁻¹ de CO ₂).	58
Tabela 3 - Porcentagem de cobre obtida por PXRF e porcentagem de cobre teórico dos materiais obtidos.	62
Tabela 4 - Parâmetros obtidos por meio dos Espectros de Raman das amostras, usando ajuste de Lorentz: números de onda das bandas D e G, razão de área integrada (AD/AG) e tamanho do cristal no plano.	64
Tabela 5 - Área superficial específica e estrutura de poros das amostras de carvão ativado.....	67
Tabela 6 - Parâmetros calculados pelos ajustes não lineares das isotermas de Freundlich, Langmuir e Temkin para o processo de adsorção de AM em CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%.	69
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de adsorção calculados para CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%, através de modelos cinéticos de regressão não linear.	72
Tabela 8 - Acompanhamento da remoção de cobre por PXRF, após tratamento ácido do material CA-Cu/0,4%.	74

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE.....	15
1. INTRODUÇÃO GERAL	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1 Carvão Ativado.....	17
2.1.2 Resinas fenólicas	19
2.1.3 Resina tipo Resol	21
2.1.4 Resina tipo Novolaca	24
2.1.5 Reações de cura de resinas tipo Resol e tipo Novolaca	26
2.2 Obtenção de carvão ativado	28
2.2.1 Ativação Física	29
2.2.2 Ativação Química	30
2.2.3 Ativação Físico-Química	31
2.2.3.1 Ativação físico-química por CO ₂ + Cu	32
2.3 Processo de Adsorção.....	34
2.3.1 Azul de metileno	36
REFERÊNCIAS	39
SEGUNDA PARTE.....	45
MANUSCRITO ATIVAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE CARVÃO DERIVADO DE RESINA FENÓLICA: POTENCIAL INOVADOR PARA O DESENVOLVIMENTO DE CARVÕES DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL	46
1. INTRODUÇÃO	48
2. MATERIAL E MÉTODOS	51
2.1 Síntese	51
2.1.1 Produtos químicos e reagentes	51
2.1.2 Síntese de resina fenólica sintética modificada com Cu (RFS-Cu).....	51
2.1.3 Carbonização (Pirólise).....	52
2.1.4 Ativação físico-química.....	53
2.1.5 <i>Burn-off</i> e Rendimento.....	53
2.1.6 Cálculo da área superficial pelo índice de azul de metileno (S _{AM}).....	54
2.1.7 Densidade Aparente (<i>d_{ap}</i>).....	54
2.2 Caracterizações.....	54
2.3 Testes de adsorção	55

2.3.1	Isotermas de adsorção.....	55
2.3.2	Cinética de adsorção	56
2.3.3	Remoção de Cu	56
2.3.4	Reuso do material por tratamento térmico.....	56
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1	Síntese.....	57
3.2	Caracterizações.....	60
3.2.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	60
3.2.2	Espectrometria de Fluorescência de Raio x Portátil (PXRF).....	62
3.2.3	Microscopia Raman.....	63
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FE-SEM)	65
3.2.5	Medida de Fisissorção de N ₂	66
3.3	Testes de adsorção	67
3.3.1	Isotermas de adsorção	67
3.3.2	Cinética de adsorção.....	70
3.3.3	Influência do Cu na adsorção de AM	73
3.3.4	Mecanismo de adsorção	75
3.3.5	Regeneração de CA-Cu/0,4%	77
4.	CONCLUSÕES	78
	REFERÊNCIAS	80
	TERCEIRA PARTE	88
1.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
	APÊNDICE A – Material Suplementar (SEGUNDA PARTE)	90
	APÊNDICE B – Protocolo de depósito de patente (TERCEIRA PARTE)	103

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO GERAL

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso com grande capacidade adsorptiva e área superficial específica altamente desenvolvida, apresentando grupos funcionais de superfície, o que o torna extremamente útil para diversas aplicações, incluindo processos de adsorção de poluentes orgânicos para o tratamento de efluentes (Ergun *et al.*, 2025). Diversos tipos de precursores ricos em carbono podem ser convertidos em carvão ativado. A escolha do precursor deve levar em consideração alguns fatores, como custo, disponibilidade, facilidade de ativação, reutilização, conteúdo inorgânico e rendimento de carvão.

Nesse sentido, as resinas fenólicas, também conhecidas como resinas fenol formaldeído, se destacam como materiais de alto rendimento de carvão. Esse tipo de resina é um plástico termofixo ou termorrígido que está em desenvolvimento há mais de cem anos desde que foi sintetizada pela primeira vez. Como um material excelente e muito maduro no campo da ciência dos polímeros, ele possui excelentes propriedades físicas e químicas e tem aplicações muito importantes em vários campos em todo o mundo (Jia *et al.*, 2025). São essenciais em setores como aeroespacial, construção, materiais de construção, automotivo, e energia, desempenhando um papel fundamental em nossas vidas diárias (Zhang *et al.*, 2025).

Para se ter uma ideia, até 2020, a produção de resina fenólica na China era de cerca de 1,43 milhões de toneladas. A demanda por resina fenólica deve aumentar de forma constante nos próximos três anos, com uma taxa de crescimento anual composta de consumo de 5,3%. Essa expansão contínua da escala da indústria de resina fenólica ocorre devido a avanços na tecnologia de produção e melhoria da qualidade do produto. Em 2025, o consumo de resina fenólica deve atingir 1,85 milhões de toneladas. Assim a geração de resíduos se torna eminente (Zhu *et al.*, 2024).

Os resíduos de resina fenólica (baquelite), como outros resíduos plásticos, têm um impacto significativo no meio ambiente, incluindo poluição visual, poluição do solo e danos ecológicos. Por apresentar uma estrutura em rede, esse tipo de resina é muito estável e resistente, sendo de difícil reciclagem em comparação a resinas termoplásticas (Zhu *et al.*, 2024). Assim, sua destinação final como precursor de carvão ativado se torna um estudo promissor.

Além da escolha de um precursor adequado, pesquisas atuais estão voltadas para o desenvolvimento de novas metodologias eficazes e de baixo custo para a produção de carvões ativados. Os carvões ativados são obtidos, principalmente, por meio de processos de

carbonização e ativação, que podem ser realizados mais convencionalmente por métodos físicos, químicos. Entretanto, existem desvantagens associadas a tais técnicas, como o alto custo energético e obtenção de carvões ativados de baixa área superficial específica, no caso da ativação física e o uso exarcebado de reagentes químicos, no caso da ativação química, embora produza carvões ativados com superfícies mais desenvolvidas.

Portanto, a combinação de ambos os métodos, intitulado ativação físico-química, se torna atrativo para o desenvolvimento de carvões ativados de superfícies mais desenvolvidas, utilizando menores quantidades de reagentes químicos e, conseqüentemente, diminuindo custos operacionais. Assim, este trabalho retrata o desenvolvimento de uma nova metodologia de ativação físico-química, fazendo-se uso concomitante de dióxido de carbono (CO₂) e Cobre (Cu), para obtenção de carvões ativados de alta área superficial, provenientes de resinas fenólicas sintéticas.

A metodologia aqui desenvolvida, retrata a otimização de parâmetros reacionais de ativação que podem ser empregadas em pesquisas futuras para destinação final de plásticos termofixos, como a baquelite. Portanto, o uso de resinas fenólicas sintéticas se torna importante nesse momento, devido a padronização da estrutura do material a ser trabalhado. Assim, pesquisas futuras poderão ser direcionadas para a produção de um produto de valor agregado e de interesse industrial, como o carvão ativado derivado de baquelite, e ao mesmo tempo, contribuir para redução do impacto ambiental, auxiliando na eliminação de tais plásticos persistentes no meio ambiente.

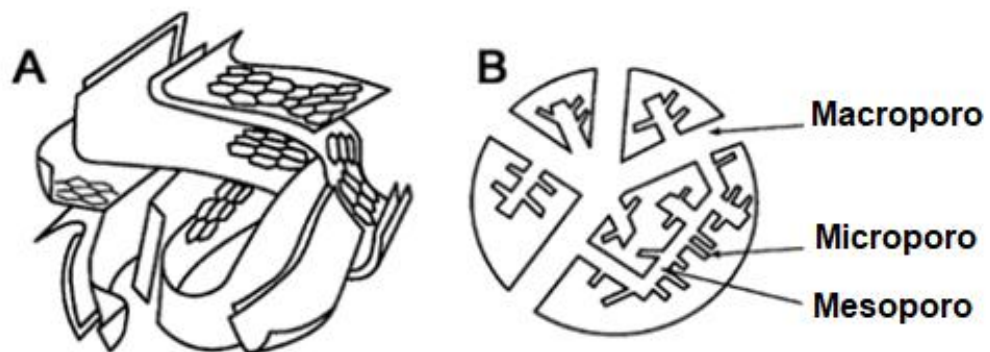
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Carvão Ativado

Carvão ativado ou carbono poroso é um material à base de carbono que possui uma alta área de superfície e estrutura interna porosa. Trata-se de materiais interessantes com excelentes propriedades, como elevado volume de microporos, distribuição de tamanho de poros controlável, resistência mecânica, alta pureza, resistência ao desgaste, excelente durabilidade, baixo teor de cinzas e umidade. Devido às qualidades acima mencionadas, os carvões ativados são comumente utilizados em muitas aplicações, como suportes de catalisadores, purificação de sangue, supercapacitores e remoção de contaminantes por adsorção (Ergun *et al.*, 2025).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) divide os diferentes tamanhos de poros em três classes, com cada divisão relativa a um regime específico de tamanho de poros: microporoso (< 2nm), mesoporoso (2-50 nm) e macroporoso (> 50 nm) (Lee; Kim; Hyeon, 2006; Canales-flores; Prieto-garcía, 2016). Os microporos têm sido classicamente utilizados em aplicações de adsorção em fase líquida e gasosa. Em contrapartida, os mesoporos são particularmente adequados para aplicações em fase líquida, incluindo catálise heterogênea ou separação cromatográfica. Já os macroporos fornecem propriedades de fluxo/transferência/difusão de massa no material. No entanto, normalmente, em um material sintético, haverá contribuições para a porosidade de todos os três tipos de tamanhos de poros, como mostrado na Figura 1 (White, 2015).

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura tridimensional (A) e estrutura bidimensional de um carvão poroso (B).



Fonte: Adaptado de White (2015).

Uma grande variedade de precursores pode ser utilizado para obtenção de carvão ativado, gerando características estruturais distintas. Para atingir a qualidade desejada de um carvão ativado, é necessária a seleção de um precursor adequado. Ele pode ser preparado a partir de materiais precursores como resina de piche, resina de poliestireno, resina de fenol-formaldeído, poliacrilonitrila, materiais lignocelulósicos e carboidratos. A escolha dos precursores usados para a preparação de carvão ativado depende de muitos parâmetros que incluem disponibilidade e custo (Hassan *et al.*, 2020; Tripathi, 2018; Singh, Lal, 2008).

Dentre os precursores citados acima, as resinas de fenol-formaldeído possuem como vantagem o alto teor de carbono (~68,9%), com baixo teor de impurezas minerais e cinzas. Curiosamente, o carvão ativado produzido a partir dessas resinas mostram diferentes estruturas de poros, variando de estruturas mesoporosas à estruturas microporosas, dependendo das condições de processamento aplicadas (Hassan *et al.*, 2020; Tripathi, 2018; Singh, Lal, 2008).

Na literatura existem várias aplicações de carvões ativados derivados de resinas fenólicas. Andrews *et al.* (2022) aplicaram carvão ativado derivado de resina fenólica em reações eletroquímicas de armazenamento de hidrogênio. Dong *et al.* (2021) sintetizaram carvão ativado modificado com ferro, derivado de resina fenólica e aplicaram na configuração de capacitores elétricos de dupla camada. Saraswat *et al.* (2012) usaram carvão ativado modificado com níquel, derivado de resina fenólica, na remoção de vitamina B-12. Yue *et al.* (2018) empregaram carvão ativado derivado de resina fenólica, dopado com nitrogênio, como adsorvente de CO₂. Já Sharma *et al.* (2010) aplicaram carvão ativado modificado com ferro, derivado de resina fenólica, na remoção de arsênio.

2.1.2 Resinas fenólicas

O estudo das resinas fenólicas começou, propriamente dito, em 1905, devido aos trabalhos de Leo H. Baekeland (1863–1944). A combinação de seu intenso trabalho e uma compreensão muito boa das investigações de seus colegas químicos o levou à descoberta de um material que ele chamou de baquelite (resina fenol-formaldeído). Foi em 13 de julho de 1907 que Leo H. Baekeland solicitou a patente do processamento desse produto que teve enorme influência no desenvolvimento da tecnologia. A baquelite foi o primeiro plástico sintético e, como tal, foi um grande contribuidor para a entrada da humanidade na “era do plástico” (Zhu *et al.*, 2024).

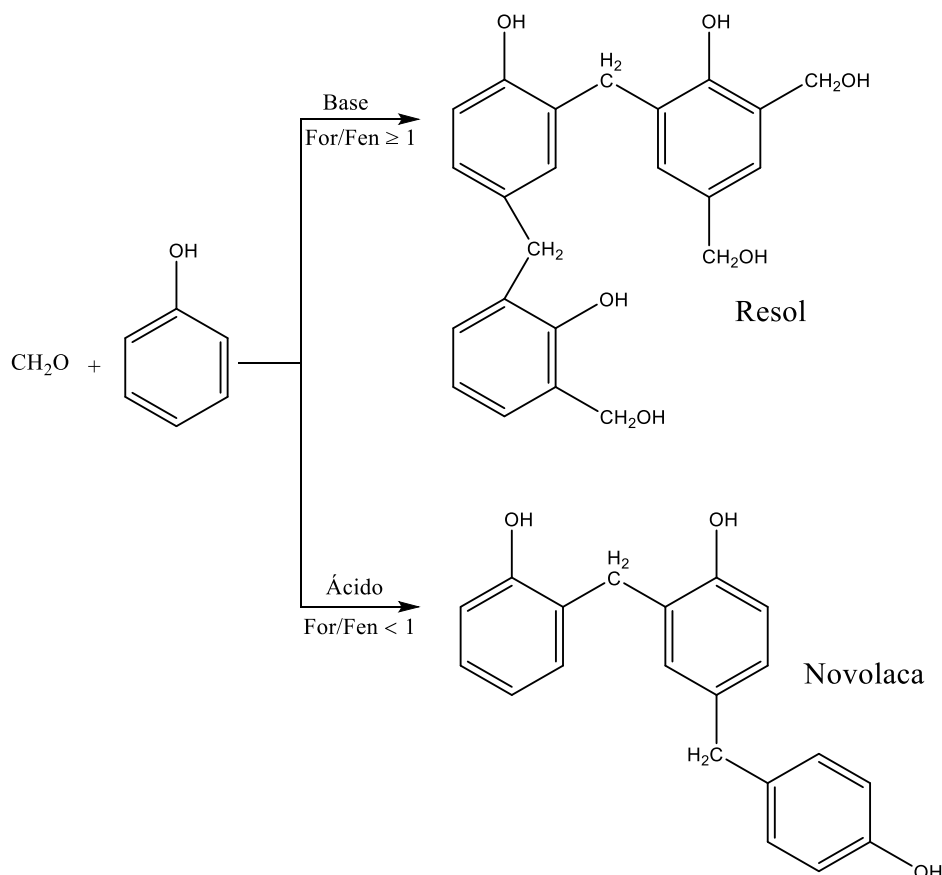
Baekeland foi o primeiro a ter uma ampla visão geral das diferentes reações e, portanto, percebeu plenamente o potencial e o valor das resinas fenólicas. Ele dividiu a formação do termoendurecível fenol-formaldeído em três fases distintas, que estão relacionadas a três produtos diferentes A, B e C. O produto A era solúvel em vários solventes e podia ser fundido. O produto B era obtido pelo aquecimento de A e era um sólido que não podia ser derretido, mas amolecia quando aquecido e podia ser moldado sob pressão. Já o produto C era obtido aquecendo B sob pressão com ou sem molde. Ele não podia ser fundido nem dissolvido e degradava-se a temperaturas superiores a 300 °C (Crespy; Bozonnet; Meier, 2008; Hirano; Asami, 2012; Asim *et al.*, 2018).

Hoje, a reação entre fenol e formaldeído pode ser dividida em três etapas: 1) adição de formaldeído ao fenol, 2) síntese de um pré-polímero e 3) reticulação do pré-polímero. As resinas fenol-formaldeído são produzidas por meio de uma reação de condensação entre fenóis e aldeídos ou vários de seus derivados. A resina preparada é classificada em dois tipos, entre

resina fenólica termoplástica (Novolaca) e resina fenólica termofixa (Resol). A estrutura do pré-polímero vai depender do valor de pH da reação, da temperatura de síntese e da concentração do catalisador (Crespy; Bozonnet; Meier, 2008; Borges, 2004; Xu *et al.*, 2019).

A reação do formaldeído com o fenol pode levar a um resol reativo ao calor ou a um novolaca estável, a depender do modo de catálise e da razão molar entre formaldeído e fenol (For/Fen). A razão molar de formaldeído para fenol com ácido e base tem uma contribuição diferente. Na presença de base e com uma razão For/Fen ≥ 1 são obtidas resinas fenólicas do tipo resol e para razões For/Fen < 1 , na presença de ácido, são obtidas resinas do tipo novolaca, como mostrado na Figura 2 (Gardziella; Pilato; Knop, 2000; Asim *et al.*, 2018).

Figura 2 - Preparação de resinas tipo resol e tipo novolaca.



Fonte: Da autora (2025).

O processo de polimerização da resina novolaca é realizado na presença de um catalisador ácido, como ácido oxálico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fórmico. Na proporção de fenol e formaldeído, o formaldeído é usado em proporção comparativamente

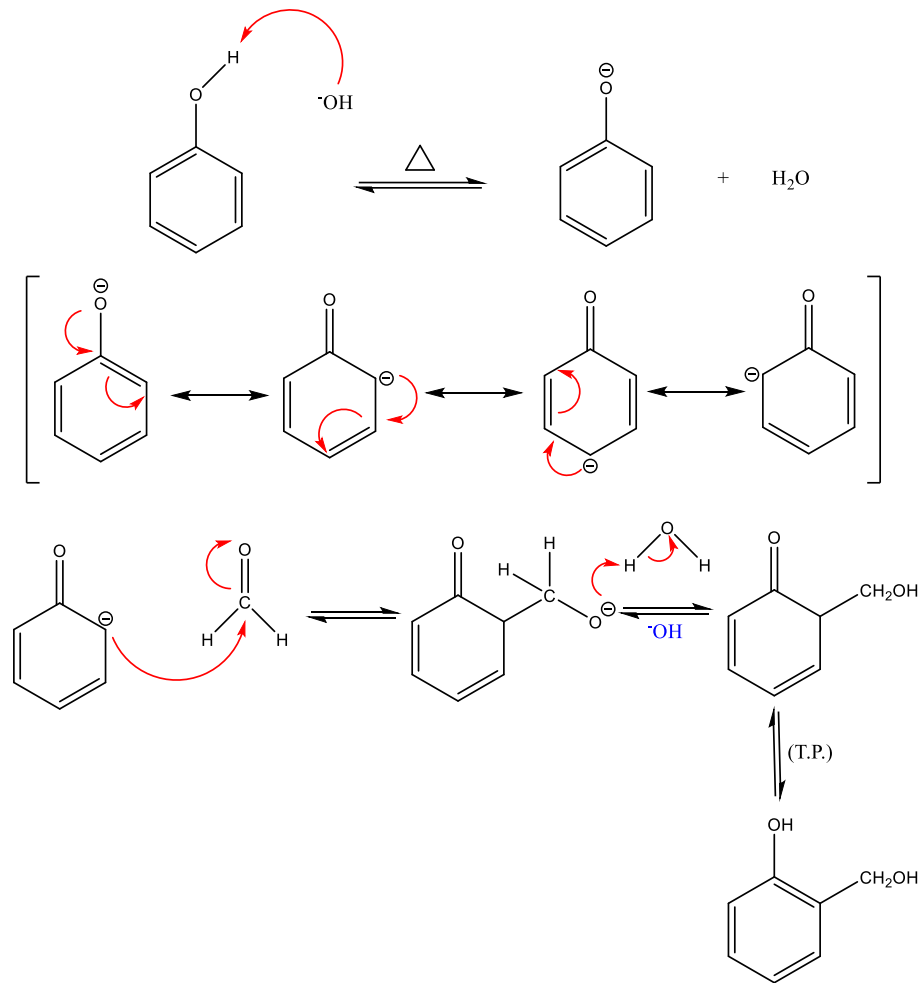
baixa, para retardar o processo de gel. Essa reação é conduzida em temperatura de aproximadamente 100°C, sob refluxo, por um período de cerca de 90 min (Gardziella; Pilato; Knop, 2000; Asim *et al.*, 2018).

Já na síntese da resina resol, os catalisadores mais comuns incluem hidróxidos de metais alcalinos, carbonato de sódio, hidróxidos de metais alcalinos-terrosos, amônia e vários tipos de aminas. Assim como na síntese das resinas novolacas, as resinas do tipo resol são sintetizadas usando um sistema em refluxo. A temperatura reacional inicialmente é cerca de 60°C, que se mantém por um período de 30 min e depois é aumentada para aproximadamente 100°C, permitindo que a reação aconteça por mais 15 min. Para esse tipo de resina, o tempo de gelificação é de aproximadamente 65 min a 100°C sob vácuo (Gardziella; Pilato; Knop, 2000).

2.1.3 Resina tipo Resol

O processo de síntese da resina fenólica termofixa resol é dividida em duas etapas: reação de hidroximetilação e reação de condensação. Na hidroximetilação, sob condições alcalinas, o fenol reage com o catalisador básico mediante aquecimento para formar o ânion fenolato, que é estabilizado por deslocamento de carga, sendo que as maiores densidades de carga se encontram nas posições *orto* e *para* do anel fenólico. Sua forma de ressonância sugere que o ânion fenolato é um reagente nucleofílico que pode atacar o grupo carbonila do formaldeído para formar fenol-hidroximetil, devido a introdução de grupos metilóis (-CH₂OH) (Xu *et al.*, 2019; M; K; S, 2019; Wanderley, 2010). As etapas do mecanismo podem ser vistas na Figura 3.

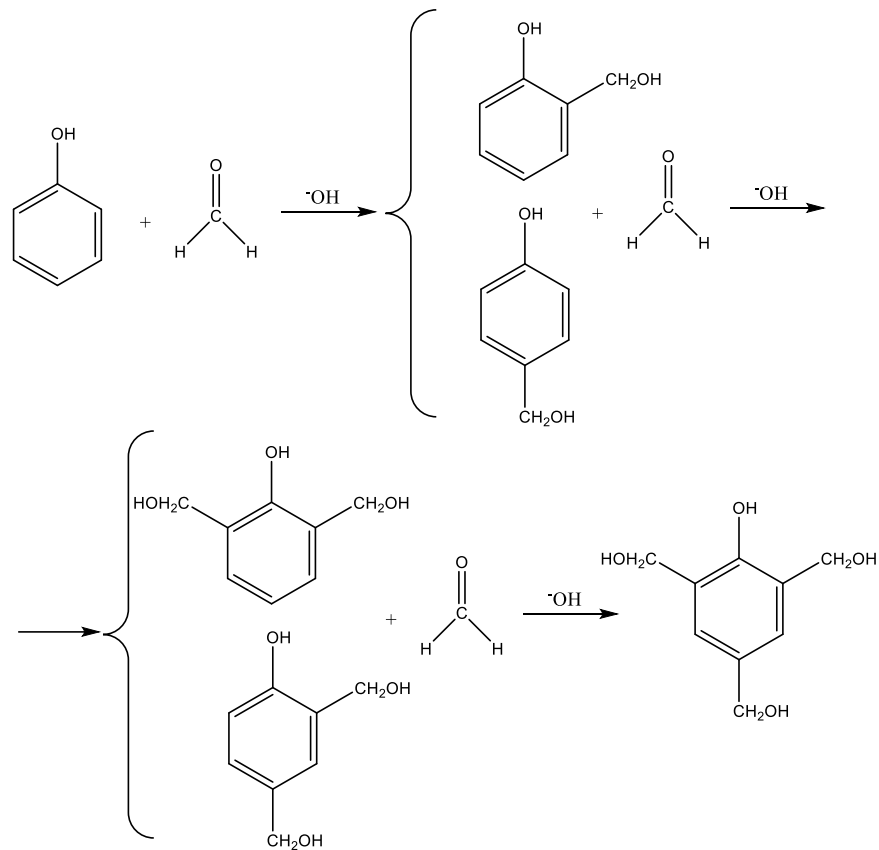
Figura 3 - Mecanismo de formação do fenol-hidroximetil.



Fonte: Da autora (2025).

As posições *orto* e *para* no núcleo do fenol são ativadas pelo grupo hidroxila fenólico, produzindo *orto*- ou *para*- fenol-hidroximetil quando reagido com formaldeído. O metilol fenol pode continuar a reagir com formaldeído para formar dimetilol fenol e trimetilol fenol, uma vez que há excesso de formaldeído presente no meio reacional, como mostrado na Figura 4 (Xu *et al.*, 2019).

Figura 4 - Formação de derivados de dimetilol e trimetilol fenol.

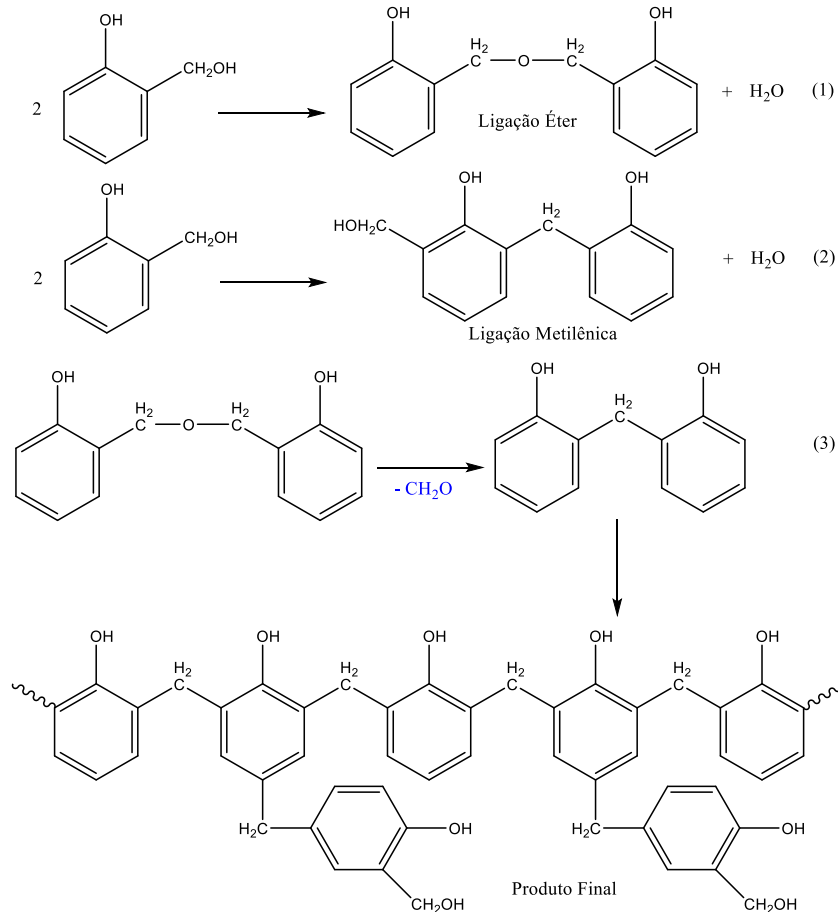


Fonte: Da autora (2025).

Depois destas etapas, ocorrem as reações de condensação, como mostrado na Figura 5 (reações 1 e 2). Acredita-se que a reação acontece a partir dos íons carbônio formados nos grupos metilol substituintes. Uma ligação do tipo éter é formada quando um íon carbônio reage com um grupo metilol de uma molécula de fenol substituída, enquanto uma ligação metilênica é formada se a reação ocorre em uma posição não substituída de uma molécula de fenol (independente dela ser substituída ou não). Preferencialmente, espera-se que uma ligação do tipo éter ocorra quando há poucas posições *orto* e *para* livres disponíveis para o ataque pelos íons carbônio. Com isso, é possível observar que existe uma competição entre as ligações metilênicas e as de éter (Wanderley, 2010).

Outra reação que ocorre, consiste na quebra das ligações éter para formar ligações metilênicas com a perda de formaldeído (reação 3). O formaldeído formado como resultado dessa reação e o formaldeído já presente na resina causam mais substituições nas posições ativas dos fenóis. A condensação de ligações cruzadas se dá quando as moléculas de fenol se condensam em mais de duas posições (Wanderley, 2010).

Figura 5 - Reações de condensação no processo de formação de pré-polímero de resinas tipo resol.



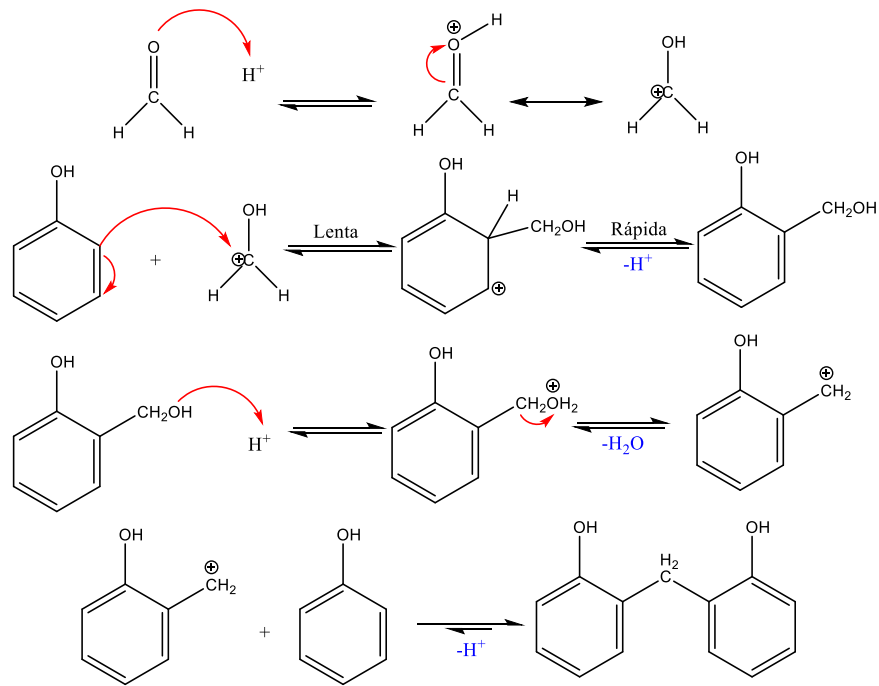
Fonte: Da autora (2025).

Dessa forma, o produto final da reação entre o fenol e o formaldeído, sob catálise básica, é uma mistura complexa de fenóis mono e polinucleares ligados entre si, geralmente, por ligações metilênicas (Wanderley, 2010).

2.1.4 Resina tipo Novolaca

A resina fenólica termoplástica novolaca tem uma estrutura linear e as condições de reação são ácidas (pH 0,5–1,5). Em meio ácido, a reação entre o fenol-hidroximetil e o átomo de hidrogênio no anel do fenol é mais rápida do que entre o aldeído e o fenol (Xu *et al.*, 2019; Wanderley, 2010). A síntese da resina fenólica termoplástica é mostrada na Figura 6.

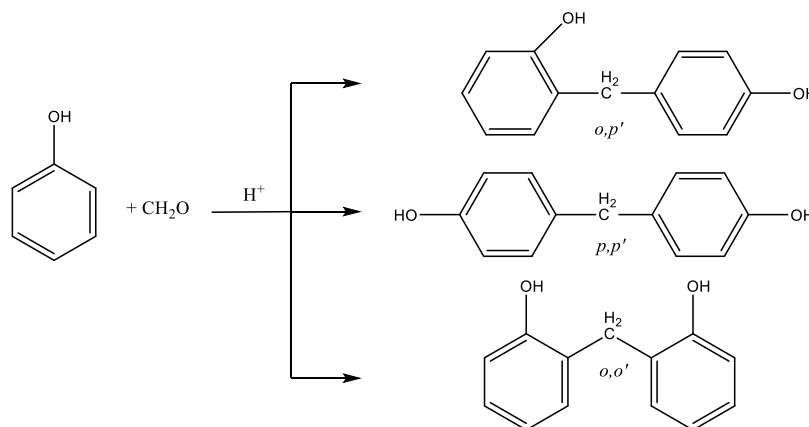
Figura 6 - Síntese de resinas termoplásticas do tipo novolaca.



Fonte: Da autora (2025).

Essa síntese gera três possíveis isômeros (Figura 7), sendo que as proporções nos quais eles são formados, depende do pH do meio reacional. O isômero *o,p'* predomina, seguido do *p,p'* e *o,o'* (Gardziella; Pilato; Knop, 2000; Wanderley, 2010).

Figura 7 - Isômeros obtidos na reação de condensação de resinas novolacas.



Fonte: Da autora (2025).

A resina fenólica termoplástica compreende principalmente em cadeias de metileno e grupos hidroxila fenólicos, não contém ligações hidroximetil e éter e tem baixa solubilidade em

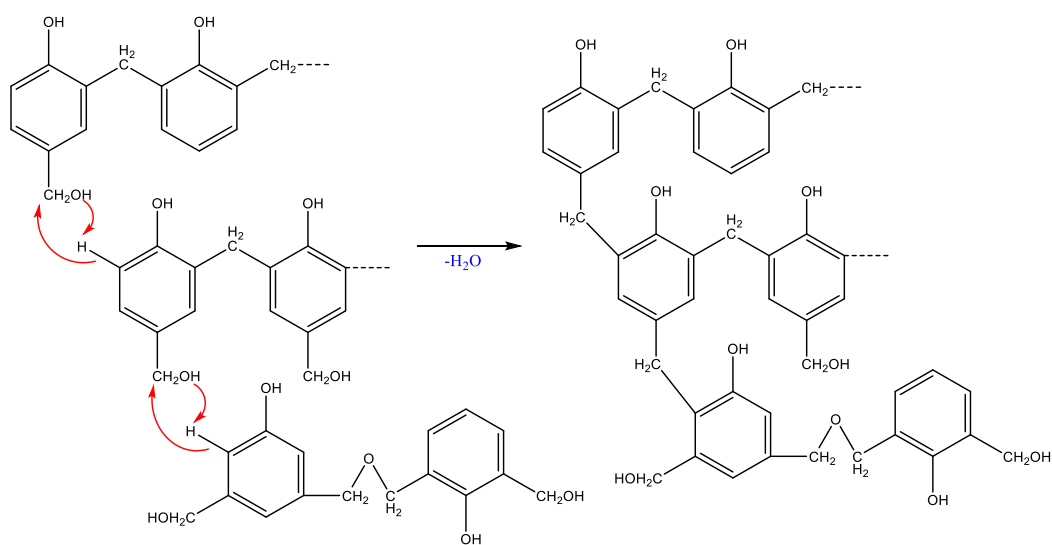
água, com sua massa molecular relativa variando de 500 a 900 (Xu *et al.*, 2019; Wanderley, 2010).

2.1.5 Reações de cura de resinas tipo Resol e tipo Novolaca

As resinas fenólicas do tipo resol e do tipo novolaca são curadas em temperaturas que variam entre 130°C a 170°C, a depender do tipo de agente de cura empregado. A resina resol é um termofixo contendo metilol (-CH₂OH) solúvel em água. O material termofixo final pode iniciar o processo de cura apenas aquecendo o resol em um molde, acima de seu ponto de gel. As resinas resol formadas possuem grupos metilol e hidroxila reativos. Quando o resol atinge a temperatura, passa a formar cadeias moleculares maiores e reticula com o metileno sem o uso ou adição de um agente de cura, transformando-se em um material insolúvel e infusível (Asim *et al.*, 2018; Borges, 2004).

A reação de reticulação da resina fenol-formaldeído é uma reação de condensação típica, uma vez que a água é liberada como subproduto (Asim *et al.*, 2018). Nessa reação, o carbono eletrofílico dos grupos metilol livres interagem com o anel aromático de uma cadeia vizinha provocando o entrecruzamento de uma reação de substituição eletrofílica (Figura 8) (Wanderley *et al.*, 2010).

Figura 8 - Reação de cura de resinas tipo resol.

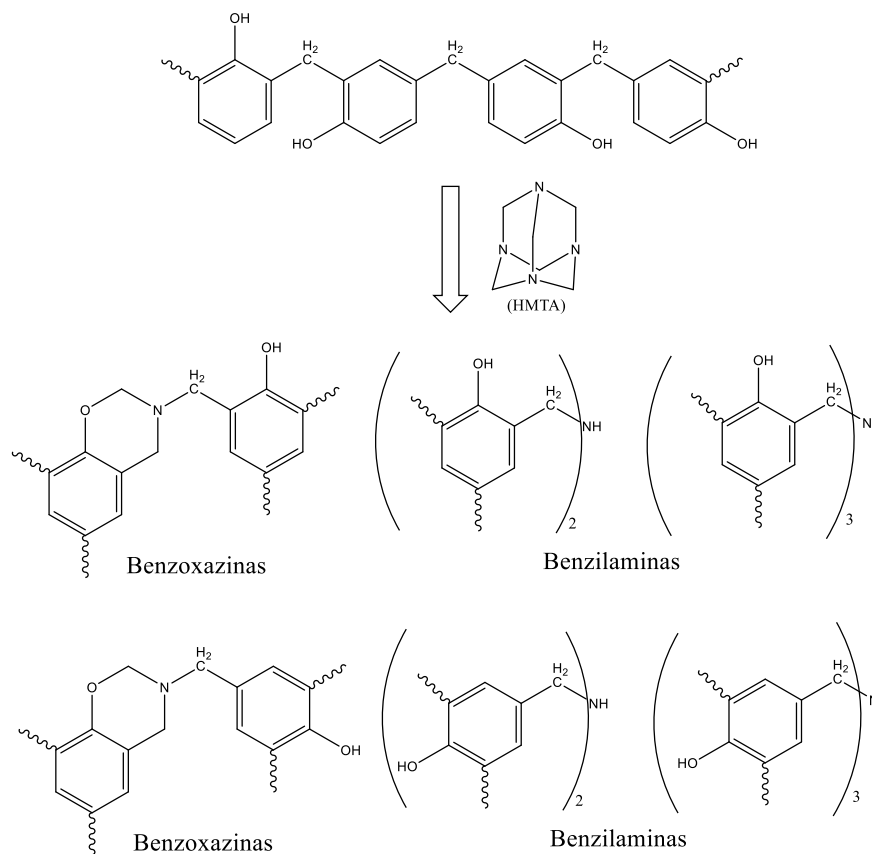


Fonte: Da autora (2025).

Já a cura de resinas do tipo novolaca requer a adição de um agente reticulante, geralmente o hexametilenotetramina (HMTA), com calor. Entretanto, outros agentes de cura como a uréia, melanina, resinas epóxi e resinas fenólicas do tipo resol, também podem ser empregadas. Devido à ausência de grupos reativos do tipo metilol, as resinas novolacas não são capazes de promover reação de reticulação apenas com a presença de calor. Assim, quando misturados com compostos capazes de formar ligações metilênicas, como o HMTA (8%-10%), e garantindo que existam posições reativas livres no anel aromático (posições *orto* e *para*), o processo de reticulação se inicia com o processo de cura em que se torna um material infusível e insolúvel (Borges, 2004; Wanderley, 2010; Shudo *et al.*, 2015).

O mecanismo mais aceito é o abordado por Gardziella, Pilato e Knop (2000). Inicialmente, os autores propõem a formação de intermediários benzoxazinas e benzilaminas, onde a quantidade relativa de cada intermediário é função do número de posições *orto* e *para* disponíveis (Figura 9).

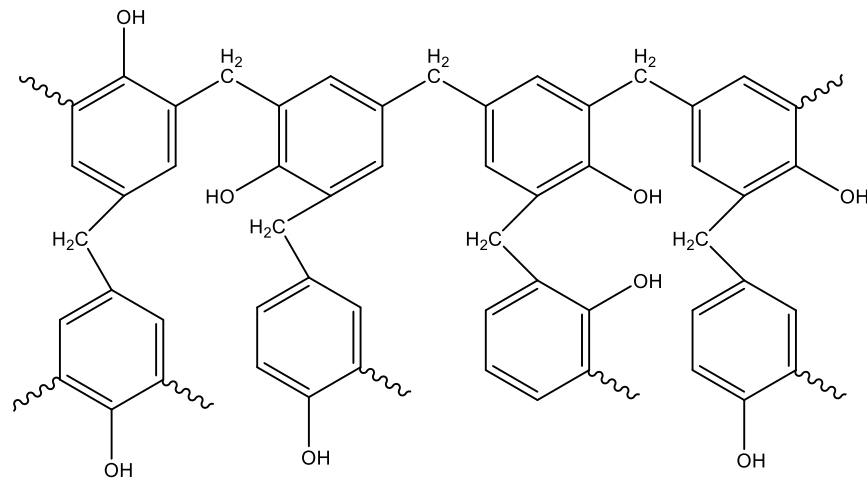
Figura 9 - Formação dos intermediários iniciais (benzoxazinas e benzilaminas).



Fonte: Da autora (2025).

Depois disso, ocorre a decomposição, oxidação e/ou reações subsequentes dos intermediários iniciais com estruturas fenólicas, amínicas, imínicas, benzaldeídos e outras possíveis presentes, formando ligações metilênicas (Figura 10).

Figura 10 - Formação de ligações metilênicas.



Fonte: Da autora (2025).

Acredita-se que a estrutura química da resina novolaca com o término da cura é controlada pela quantidade inicial de HMTA adicionada à resina e pela razão de posições *orto/para* disponíveis no polímero.

2.2 Obtenção de carvão ativado

O processo utilizado para a obtenção de carvão ativado inclui o tratamento térmico dos precursores por meio da etapa de carbonização e ativação. A carbonização é um processo em que os precursores são submetidos a um tratamento térmico (pirólise) para aumentar a porcentagem de carbono nos precursores na presença de gases inertes como o N_2 . Durante este processo, voláteis de baixo peso molecular, como compostos contendo enxofre, aromáticos leves e gás hidrogênio, são removidos e resultam em material carbonáceo fixo (Tripathi, 2018; White, 2015).

A otimização adequada dos parâmetros de carbonização é muito importante para obtenção de carvão ativado de qualidade. Esses parâmetros incluem a temperatura de carbonização, taxa de aquecimento, presença de gases inertes e sua taxa de fluxo, bem como o tempo de carbonização. Geralmente, temperaturas acima de 700 °C resultam em rendimento

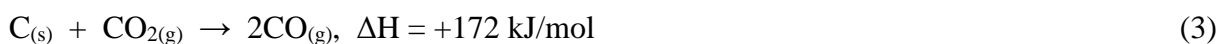
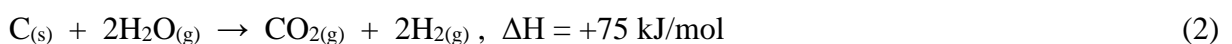
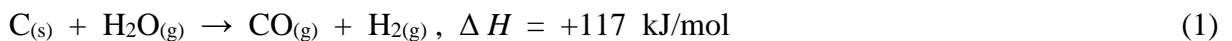
reduzido com melhor qualidade do produto final, devido a reações mais completas de decomposição e maior remoção de impurezas (Sakintuna; Yurum, 2005; Egun *et al.*, 2022; Alharbi *et al.*, 2022).

Por outro lado, o processo de ativação pode ser feito por dois métodos distintos, por meio de ativação física ou ativação química de materiais carbonizados ou pela combinação de ambos os métodos (Saleem *et al.*, 2019).

2.2.1 Ativação Física

Na ativação física, os materiais carbonizados são submetidos à ativação física a cerca de 700°C–900 °C na presença de gases oxidantes, ou seja, ar, vapor d’água ou dióxido de carbono ou combinação dos dois. Durante o processo de carbonização, os materiais resultantes têm menor área superficial com capacidade de adsorção muito pequena devido à presença de carbono desorganizado (carbono amorfo) nos poros, aparentemente como resultado da deposição de substâncias de alcatrão. Assim, esses gases oxidantes removem produtos de alcatrão, criam novos poros e aumentam o diâmetro dos poros em altas temperaturas onde ocorre a perda de peso (Tripathi, 2018; White, 2015; Sakintuna; Yurum, 2005; Egun *et al.*, 2022; Alharbi *et al.*, 2022).

Este processo de ativação desenvolve a porosidade do carvão e o torna adequado para fins de adsorção (Mohamed; Mohammadi; Darzi, 2010). As reações que podem ocorrer sob tais condições para extrair átomos de carbono da estrutura carbonácea são resumidas nas Equações 1-3:



Todas essas reações são endotérmicas, portanto, energia externa é necessária para fornecer a alta temperatura de ativação, que é acima de 800 °C. Durante o processo de ativação, o vapor ou CO₂ reagem com o carbono para produzir CO, CO₂ ou H₂. Este processo é denominado “*Burn-off*”. *Burn-off* é definido como as diferenças de peso entre o carvão e o carvão ativado divididas pelo peso do carvão original, ambos os pesos em base seca (Mohamed; Mohammadi; Darzi, 2010). A Equação 4 é usada para calcular o teor de *Burn-off* dos carvões ativados:

$$\text{Burn-off \%} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (4)$$

Em que W_0 é o peso do carvão original e W_1 se refere à massa do carvão ativado.

Nos estágios iniciais do processo de ativação, o CO_2 desenvolve microporos estreitos, enquanto o vapor alarga os microporos iniciais do carvão. A altas temperaturas, o vapor gera carvões ativados que exibem maior volume de mesoporos e macroporos do que aqueles preparados por CO_2 . Como resultado, o CO_2 cria carvões ativados com maior volume de microporos e distribuição de tamanho de microporos mais estreita do que aqueles ativados por vapor (Sajjadi; Chen; Egiebor, 2019).

Comparada com a ativação química, a ativação física geralmente tem as características de altas temperaturas e longos tempos de ativação, rendimentos relativamente baixos, redução da densidade de compactação, pequenos tamanhos de poros e gera carvões com superfícies menos desenvolvidas. No entanto, a produção de carvão ativado por método físico é um processo simples e limpo que evita corrosão de equipamentos e reduz a poluição ambiental. Além disso, o carvão ativado produzido não requer lavagem e pode ser usado diretamente. Portanto, a ativação física é mais viável e amplamente usada para produção industrial (Hu; Srinivasan; Ni, 2001; Yin *et al.*, 2020).

2.2.2 Ativação Química

Na ativação química, tanto a carbonização quanto a ativação ocorrem simultaneamente em uma única etapa para o processo de preparação do carvão ativado. Essa ativação é realizada com agentes químicos como ZnCl_2 , H_2SO_4 , KOH , NH_3 e H_3PO_4 em temperaturas menores que as usadas no processo de ativação física, a depender do agente ativador (500–700 °C) (Tripathi, 2018; White, 2015; Sakintuna; Yurum, 2005; Egun *et al.*, 2022; Alharbi *et al.*, 2022). A ativação química oferece várias vantagens como, altos rendimentos de carvão ativado, processos de temperatura relativamente baixa e altas proporções de mesoporos no carvão ativado resultante. Assim, o carvão ativado gerado possui menor custo energético e menor tempo de ativação, quando comparado com a ativação física (Tripathi, 2018; Yin *et al.*, 2020; Chew *et al.*, 2023).

Um dos principais papéis do agente ativador é facilitar a desidratação da estrutura carbonácea, o que influenciará na subsequente decomposição pirolítica do material, reduzindo assim a produção de alcatrão e voláteis, aumentando o rendimento. Da mesma forma, o agente ativador penetra no interior dos canais da estrutura, durante a ativação do material, causando

sua expansão, o que afetará a geração de uma estrutura porosa mais ou menos desenvolvida (Alcañiz-Monge; Román-Martínez; Lillo-Ródenas, 2022).

Nesse tipo de ativação, é necessário um contato entre o precursor e o agente ativador. Assim, ao usar uma solução do agente ativador, o precursor e a solução do agente ativador são misturados por agitação (impregnação) por um período de até 24 h, em temperaturas variando de 60–150 °C, dependendo do ativante e do precursor escolhido. O agente ativador sólido também pode ser misturado com o precursor por meio de mistura física. Como o ativador químico desempenha um papel importante no desenvolvimento da porosidade, a relação de massa entre ele e o precursor é um fator crucial, que determina o resultado da ativação (Alcañiz-Monge; Román-Martínez; Lillo-Ródenas, 2022).

Assim, no processo de ativação química, a distribuição do tamanho dos poros e a área superficial específica são determinadas pelo grau de impregnação, que é a razão entre a massa do agente químico e a matéria-prima (Mohamed; Mohammadi; Darzi, 2010). A estratégia da ativação química é geralmente aplicada para produzir carvões ativados com altas áreas superficiais específicas, variando de 1000 a 3000 m² g⁻¹. No entanto, a produção de carvões ativados por métodos químicos é limitada à escala de laboratório devido ao seu alto custo de produção compilado ao uso de altas proporções de agente de ativação/precursor (normalmente variando de 1 a 5, às vezes até 10), e ao alto custo do ativador (especialmente KOH) (Yin *et al.*, 2020).

2.2.3 Ativação Físico-Química

A ativação físico-química é a combinação de processos de ativação física e química, podendo ocorrer em uma ou duas etapas. Em uma etapa, após a pirólise, o material carbonáceo sofre ativação física e química simultaneamente para adquirir propriedades específicas, principalmente mesoporosas. Na ativação físico-química de duas etapas, normalmente começa com um processo químico, resultando em materiais altamente microporosos, que são então tratados com um oxidante físico. Esta segunda etapa leva a um aumento do volume dos poros. O sequenciamento desses processos decorre dos mecanismos dos distintos tipos de ativação e é influenciado pelas propriedades do precursor de carbono (Barczak *et al.*, 2023).

A ativação por meio de métodos físicos-químicos pode aumentar o volume dos poros e a área de superfície, o que, por sua vez, aumenta sua capacidade de sorção (Shakoor *et al.*, 2019). Além disso, um método combinado de ativação físico-química pode ser empregado para reduzir o uso de agentes ativadores químicos, ao mesmo tempo em que melhora a eficiência da

ativação física. A ativação física pode atingir áreas de superfície específicas muito altas, mas envolve processos complexos e efeitos de ativação variáveis, dependendo dos materiais usados. Por outro lado, o método de ativação química tem um processo de implementação mais simples e melhores efeitos de ativação, desenvolvendo carvões ativados com área superficial específica maior. No entanto, a ativação química inevitavelmente leva a vários problemas ambientais, particularmente devido ao uso excessivo de agentes ativadores e à liberação potencial de reagentes durante o processo de purificação (Zhang *et al.*, 2024).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que utilizaram o método físico-químico para ativar carvão em uma etapa usando Cu + Vapor d'água (Qinghan; Ling; Huaihe, 2005), Ni + Vapor d'água (Saraswat *et al.*, 2012), Fe + CO₂ (Sharma *et al.*, 2010), KOH + Vapor d'água (Adlak *et al.*, 2021), ZnCl₂ + CO₂ (Balou; Balak; Priye, 2020), KOH + CO₂ (Cuong; How, 2022; Cuong *et al.*, 2019), H₃PO₄ + CO₂ (Botomé *et al.*, 2017). Entretanto, outros trabalhos optaram pelo uso da ativação físico-química em duas etapas, usando CO₂ seguido de KOH (Barczak *et al.*, 2023), CO₂ seguido de NaOH (Moliner *et al.*, 2022), KOH seguido de CO₂ (Patel *et al.*, 2023; Hou *et al.*, 2022; Igalavithana *et al.*, 2020).

A maioria dos trabalhos citados acima afirmam melhorias no desenvolvimento de área do carvão ativado. Entretanto, pesquisas como o de Qinghan, Ling e Huaihe (2005), demonstram desvantagens do uso concomitante de Cu + Vapor d'água, relatando uma diminuição de área superficial do carvão ativado obtido por meio de resina fenólica. No entanto, acredita-se que o cobre pode atuar como um catalisador de reações envolvendo CO₂ na produção de carvões ativados de elevadas áreas superficiais. Em reações de reforma a vapor do etanol, o cobre possui atuação como catalisador, o que indica que ele possui atuação em sistemas redutores. Assim, em contato com CO₂ ele poderia facilitar a reação de Boudouard, reduzindo as barreiras energéticas de redução de CO₂ em CO, produzindo intermediários mais reativos que podem reagir com o carbono do carvão e desenvolver poros em sua estrutura.

2.2.3.1 Ativação físico-química por CO₂ + Cu

No processo de ativação física, a porosidade é produzida principalmente por meio da gaseificação do carbono (Alcañiz-Monge; Román-Martínez; Lillo-Ródenas, 2022). O mecanismo de ativação do carvão com CO₂ envolve a reação de Boudouard (Equação 3). Neste processo, o CO₂ sofre quimissorção dissociativa na superfície do carbono para formar um óxido de superfície e monóxido de carbono, conforme mostrado na Equação 5. O óxido de superfície,

C(O), é subsequentemente dessorvido da superfície, desenvolvendo ainda mais a estrutura de poros (Equação 6). O CO no produto gasoso também pode ser adsorvido no sítio ativo do carbono, retardando a gaseificação (Equação 7) (Sajjadi; Chen; Egiebor, 2019).



Termodinamicamente, a reação de Boudouard é endotérmica e, devido à sua grande entalpia positiva (~172 kJ/mol a 298 K), o equilíbrio da reação de Boudouard não favorece a produção de CO até temperaturas de 700°C. Assim, temperaturas elevadas promovem a reação direta, removendo átomos de carbono no carvão, o que resulta no aumento do rendimento da queima (Sajjadi; Chen; Egiebor, 2019).

Tanto do ponto de vista tecnológico quanto econômico, maior reatividade do carvão e menor temperatura de reação são desejadas. Dessa forma, essas demandas podem ser reduzidas empregando catalisadores para acelerar as reações de gaseificação, o que é um meio prospectivo para atingir uma taxa de reação adequada e reatividades do carvão, mitigando assim as condições severas dos gaseificadores e reduzindo os altos custos do processo (He *et al.*, 2020). Os elementos de transição, metais alcalinos e alcalino-terrosos, como Fe, K e Ca, são bem reconhecidos como catalisadores eficazes para promover a reação de Boudouard de vários combustíveis de carbono (An *et al.*, 2018).

Na literatura são relatados o uso de diversos catalisadores aplicados na reação de Boudouard, como Ni, Co e Fe (Beldova *et al.*, 2023), Ca, K, Ni e Zn (He *et al.*, 2020), K (Qiu *et al.*, 2022), Na (Zhang *et al.*, 2015), Ni (Osaki; Mori, 2006; Zhao *et al.*, 2024), Na, K, Ca, Mg, Cu, Pb, Zn (Struis *et al.*, 2002). Este último, relata que os metais Cu e Pb diminuíram a reatividade do carvão em cerca de 15%, usando temperatura de 800°C.

No entanto, segundo Botomé *et al.* (2017) e Li *et al.* (2010), o cobre na matriz carbonácea, aumenta a capacidade de adsorção de CO₂. Esse fator, em tese, pode auxiliar a redução do CO₂, que possui alta estabilidade, através de processos de transferência de elétrons, como já relatado para o uso de outros metais de transição, visto que, por se tratar de um metal de transição com orbitais d não preenchidos, forma facilmente ligações químicas ao aceitar ou fornecer elétrons para configurações mais estáveis, concedendo-lhe forte atividade de superfície e a capacidade de adsorver vários produtos químicos em sua superfície (Zhao *et al.*, 2024).

De acordo com Wu, Chen, Qian, 2022, o cobre atua na redução do CO₂. Ele é capaz de ativar o CO₂, produzindo espécies intermediárias de reação, como *CO₂, *CO e *O. A molécula de CO₂ é linear e sua quimissorção em superfícies catalíticas geralmente implica uma transferência de carga e uma curvatura da molécula, o que facilita a adição de H ou a dissociação direta em CO* e O*. Já a quebra de uma ligação C=O do CO₂ pode ocorrer por meio da dissociação direta, formando *CO₂ (Jensen *et al.*, 2024).

O *CO é o intermediário-chave inicial para redução posterior, e a seletividade é determinada pela energia de ligação do *CO. Se a energia de ligação for muito fraca, o *CO será desorvido da superfície do catalisador para gerar CO. Se o catalisador ligar o *CO muito fortemente, os locais cataliticamente ativos são envenenados. Portanto, somente os catalisadores com a energia de ligação moderada para *CO, como o caso do cobre, podem produzir produtos de redução (Wu; Chen; Qian, 2022).

Embora tenha sido sugerido que o carvão impregnado com cobre é capaz de reduzir a temperatura de reação e aumentar o número de sítios ativos sem alterar o principal mecanismo cinético, também foi proposto que o catalisador altera a identidade e a reatividade dos intermediários de superfície (Lahijani *et al.*, 2015).

Além disso, as espécies químicas envolvidas na catálise são muito importantes. He *et al.*, 2020, testaram o metal Ni como catalisador da reação de gaseificação (800 a 1100°C) e relataram que os átomos de carbono do carvão não são capazes de suportar totalmente a reação de redução de NiO, conduzindo à coexistência de Ni/NiO. Assim, os átomos de Ni e NiO trabalharam sinergicamente como catalisadores na reação. Nesse sentido, segundo Goldstein e Mitchell (2011) a formação de Cu metálico não começa até cerca de 873 K. Pouca formação de Cu metálico ocorre em temperaturas menores que 1273 K.

Portanto, é provável que em altas temperaturas, ocorra a coexistência entre Cu/CuO, sendo estes os possíveis responsáveis pela catálise da reação.

2.3 Processo de Adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície no qual o adsorbato é transferido para a superfície do adsorvente (Wang; Guo, 2020a). Muitos adsorventes, incluindo zeólitas, materiais à base de sílica, estruturas metal-orgânicas, materiais poliméricos, compósitos argilosos-orgânicos e carvões (carvão ativado, biochar, carvão grafítico, xerogéis de carbono, nanopartículas de carbono) foram extensivamente investigados para adsorção (Li *et al.*, 2022).

Materiais à base de carbono, especialmente o carvão ativado, estão entre os adsorventes industriais mais comuns devido à estrutura de poros internos bem desenvolvida, alta área de superfície e alto teor de grupos funcionais. (Heidarinejad *et al.*, 2018).

A adsorção é uma operação unitária indispensável em aplicações industriais, como separação e purificação, catálise industrial e controle de poluição. Nas últimas décadas, a tecnologia de adsorção tem sido amplamente aplicada para o tratamento de água e esgoto, por se tratar de um sistema mais econômico, eficiente, simples e ecologicamente correto (Wang; Guo, 2020a).

No tratamento de água e esgoto, o adsorvente e a água a ser tratada são colocados em contato por um período limitado. A eficiência de remoção dos contaminantes depende em grande parte da taxa de transporte de massa. Existem quatro etapas sucessivas relacionadas ao processo de adsorção em adsorventes porosos: transporte em massa, difusão de filme, difusão intrapartícula e fixação adsorptiva. A difusão de filme ou intrapartícula, ou em combinação, é a etapa mais limitante da taxa de adsorção (Hu *et al.*, 2023).

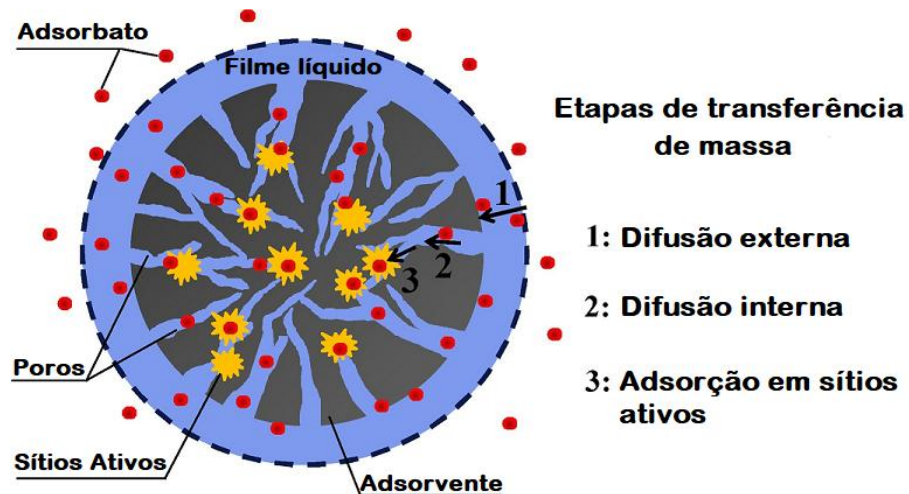
O conhecimento dos mecanismos de adsorção é de grande importância para projetar os adsorventes e os sistemas de adsorção. Os mecanismos incluem principalmente adsorção química correspondente à formação de ligações químicas, adsorção física relacionada à força de van der Waals e a troca iônica. A modelagem de dados de adsorção por modelos isotérmicos é o mais conveniente e amplamente utilizado (Wang; Guo, 2020a). Em tal sistema, todo o progresso de adsorção é determinado por vários fatores experimentais, como pH, temperatura, concentração inicial de adsorbato, natureza do adsorvente e íons coexistentes na adsorção (Hu *et al.*, 2023).

Além disso, os modelos isotérmicos de adsorção podem fornecer informações da capacidade máxima de adsorção, o que é significativo na avaliação do desempenho dos adsorventes. Uma variedade de isotermas tem sido aplicada em sistemas de adsorção, como os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin, e Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Wang; Guo, 2020a).

Ademais, conhecer a cinética de adsorção é essencial para o projeto dos sistemas de adsorção. A cinética de transferência de massa de adsorção inclui três etapas, conforme mostrado na Figura 11. A primeira etapa é a difusão externa. Nesta etapa, o adsorbato é transferido através do filme líquido ao redor do adsorvente. A diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente é a força motriz da difusão externa. O segundo passo é a

difusão interna. A difusão interna descreve a difusão do adsorbato nos poros do adsorvente. O terceiro passo é a adsorção do adsorbato nos sítios ativos do adsorvente (Wang; Guo, 2020b).

Figura 11 - Etapas de transferência de massa por adsorção.



Fonte: Adaptado de Wang e Guo (2020b).

Vários modelos cinéticos de adsorção, como o de pseudo primeira ordem (PFO), pseudo segunda ordem (PSO), ordem mista (MO), Elovich e a equação de Ritchie foram desenvolvidos para descrever o processo cinético de adsorção. Além do mais, outros modelos, como os modelos de difusão intrapartícula de Boyd e Weber e Morris, são importantes, pois assumem que a difusão do adsorbato dentro do adsorvente é o passo mais lento. Já a difusão do adsorbato no filme líquido ao redor do adsorvente e a adsorção nos sítios ativos são instantâneas (Wang; Guo, 2020b).

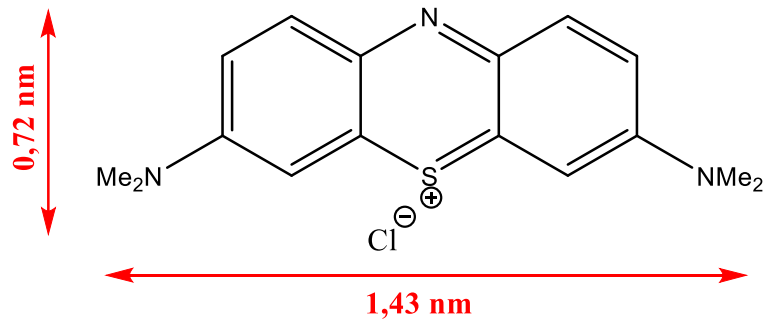
2.3.1 Azul de metileno

A complexidade dos efluentes industriais é uma questão importante que influencia a qualidade da água potável devido à presença de poluentes orgânicos, como corantes sintéticos. Os corantes sintéticos são uma das principais fontes de poluição da água devido ao tingimento de fibras têxteis, papéis, couros, plásticos, elastômeros e produtos farmacêuticos. A produção global anual de corantes em 2019 atingiu quase 700.000 toneladas e levou à disponibilidade de 100.000 corantes no comércio. As indústrias têxteis geram efluentes altamente poluídos devido às grandes quantidades de água usadas nos processos de tingimento. Cerca de 10 a 15% dos

corantes são liberados no ambiente aquático receptor durante o processo têxtil, criando contaminantes altamente coloridos que são indesejáveis ao ambiente (Benjelloun *et al.*, 2021).

Os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química e são compostos por grupos de átomos responsáveis pela cor, chamados de “cromóforos”. Exemplos de grupos cromóforos são antraquinona, grupo metínico, grupo carbonila e outros. A estrutura química da maioria dos corantes existentes é bastante complexa e isso os torna resistentes à digestão aeróbica e, em muitos casos, permanecem estáveis quando expostos à luz, calor e agentes oxidantes. Entre os corantes básicos, o azul de metileno (AM) é o corante solúvel em água mais comum, amplamente utilizado para tingir algodão, madeira e couro (Figura 12). Também é amplamente utilizado para fins medicinais em sua forma purificada sem zinco. O AM não é altamente tóxico para seres humanos e animais. Apesar disso, pode causar aumento da frequência cardíaca, náuseas e vômitos, quando inalado, e irritação ocular/pele e efeitos sistêmicos por contato acidental, incluindo cianose (Meili *et al.*, 2019).

Figura 12 - Estrutura e dimensões principais da molécula de AM.



Fonte: Da autora (2025).

Como um grande composto aromático heterocíclico é amplamente utilizado para avaliar a estrutura e a capacidade de adsorção de carvões ativados, atuando como composto modelo para adsorção de compostos orgânicos de tamanho médio de soluções aquosas, uma vez que a superfície disponível de um adsorvente para uma molécula como AM é limitada devido ao efeito de peneiramento molecular. De fato, a molécula de AM tem largura de 0,72 nm e comprimento de 1,43 nm. Dessa forma, teoricamente, ele só poderia entrar nos maiores microporos e mesoporos (Li *et al.*, 2022).

Além disso, o AM pode ser usado para estimar a área superficial (S_{AM}) de carvões ativados (Equação 8), com base na área superficial de AM (S°_{AM}) e no número de azul de metileno (AM_N), definido como a quantidade máxima de corante adsorvida por 1 g de

adsorvente. Portanto, é a concentração máxima de corante na fase sólida, também descrita na literatura como q_m (Nunes; Guerreiro, 2011).

$$S_{AM} = 1000 \times S^{\circ}_{AM} \times q_m \quad (8)$$

No entanto, para se ter a confirmação exata da área superficial de carvões é necessário a realização de análise de medida de fisissorção de N₂. A molécula de N₂ tem uma seção transversal molecular (0,364 nm) muito menor do que a molécula de AM. Logo, ele pode entrar não apenas nos mesoporos, mas também nos microporos (Zhang *et al.*, 2022). Conseqüentemente, a área de superfície, estimada pelas isotermas de adsorção de N₂, mostra valores mais altos do que a área de superfície, estimada pelas isotermas de Langmuir (Stavropoulos; Zabaniotou, 2005).

Portanto, objetivou-se com este trabalho a realização das sínteses das resinas fenólicas sintéticas do tipo novolaca, para serem usadas como precursoras na preparação de carvões ativados de alta área superficial específica, utilizando uma nova metodologia de ativação físico-química, baseado em Cu (ativador químico) e CO₂ (ativador físico). O Cu foi inserido na estrutura da resina para auxiliar no processo de ativação com o CO₂. O uso de resinas fenólicas sintéticas foi feito com intuito de otimizar parâmetros do processo de ativação, como tempo, temperatura, fluxo de CO₂ e porcentagem (m/m) de Cu, para padronização da estrutura do material a ser trabalhado.

Um estudo mais aprofundado é dado para a otimização da porcentagem do ativador químico, sendo este um dos objetivos principais do presente trabalho. O intuito desse estudo foi a produção de carvões ativados de alta área superficial específica usando baixas porcentagens de Cu. Diferentes porcentagens de Cu foram testadas (0,0%; 0,2%; 0,4%; 0,8% e 2,5%). Os carvões ativados obtidos foram caracterizados por técnicas distintas e aplicados em processos adsorptivos utilizando a molécula de azul de metileno como molécula modelo.

Objetivou-se ainda com essa otimização, fornecer parâmetros para estudos futuros que visem a produção de carvão ativado derivado de resíduos de baquelite, para obtenção de produto de valor agregado. A baquelite atualmente não possui uma destinação final correta e por se tratar de um plástico termofixo, não pode ser reciclada. Assim, milhões de toneladas desse resíduo são gerados anualmente, causando poluição visual e ambiental e danos ecológicos. Portanto, é de grande importância que hajam pesquisas direcionadas para tais problemáticas, como o caso do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- ADLAK, K. *et al.* Physicochemical activation and palletisation of Azadirachta indica wood carbons for increased biomethane adsorbed energy storage. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 155, p. 105102, maio 2021.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. del C.; LILLO-RÓDENAS, M. Á. Chemical Activation of Lignocellulosic Precursors and Residues: what else to consider?. **Molecules**, v. 27, n. 5, p. 1630, 1 mar. 2022.
- ALHARBI, H. A. *et al.* Recent methods in the production of activated carbon from date palm residues for the adsorption of textile dyes: a review. **Frontiers In Environmental Science**, v. 10, p. 1-24, 12 out. 2022.
- AN, W. *et al.* Inherently Catalyzed Boudouard Reaction of Bamboo Biochar for Solid Oxide Fuel Cells with Improved Performance. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 4, p. 4559-4568, 5 jan. 2018.
- ANDREWS, J. *et al.* Electrochemical storage reactions of hydrogen in activated carbon from phenolic resin. **Catalysis Today**, v. 397-399, p. 155-164, ago. 2022.
- ASIM, M. *et al.* A Review on Phenolic Resin and its Composites. **Current Analytical Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 185-197, 7 maio 2018.
- BALOU, S.; BABAK, S. E.; PRIYE, A. Synergistic Effect of Nitrogen Doping and Ultra-Microporosity on the Performance of Biomass and Microalgae-Derived Activated Carbons for CO₂ Capture. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 38, p. 42711-42722, 26 ago. 2020.
- BARCZAK, B. *et al.* Exploring synergistic effects in physical-chemical activation of Acorus calamus for water treatment solutions. **Journal Of Environmental Management**, v. 347, p. 119000, dez. 2023.
- BELDOVA, D. A. *et al.* CO₂-Assisted Sugar Cane Gasification Using Transition Metal Catalysis: an impact of metal loading on the catalytic behavior. **Materials**, v. 16, n. 16, p. 5662, 17 ago. 2023.
- BENJELLOUN, M. *et al.* Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: their application to dye types. **Arabian Journal Of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103031, abr. 2021.
- BORGES, S. G. **Síntese e caracterização de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca aplicáveis no processo de pultrusão**. 2004. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- BOTOMÉ, M. L. *et al.* Preparation and characterization of a metal-rich activated carbon from CCA-treated wood for CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 614-621, ago. 2017.

CANALES-FLORES, R. A.; PRIETO-GARCÍA, F. Activation Methods of Carbonaceous Materials Obtained from Agricultural Waste. **Chemistry & Biodiversity**, v. 13, n. 3, p. 261-268, mar. 2016.

CHEW, T. W. *et al.* A Review of Bio-Based Activated Carbon Properties Produced from Different Activating Chemicals during Chemicals Activation Process on Biomass and Its Potential for Malaysia. **Materials**, v. 16, n. 23, p. 7365, 27 nov. 2023.

CRESPY, D.; BOZONNET, M.; MEIER, M. 100 Years of Bakelite, the Material of a 1000 Uses. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 18, p. 3322-3328, 14 abr. 2008.

CUONG, D. V.; HOU, C. Engineered biochar prepared using a self-template coupled with physicochemical activation for highly efficient adsorption of crystal violet. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 139, p. 104533, out. 2022.

CUONG, D. V. *et al.* Meso/micropore-controlled hierarchical porous carbon derived from activated biochar as a high-performance adsorbent for copper removal. **Science Of The Total Environment**, v. 692, p. 844-853, nov. 2019.

DONG, X. *et al.* Hierarchically Fe-doped porous carbon derived from phenolic resin for high performance supercapacitor. **Ceramics International**, v. 47, n. 5, p. 5998-6009, mar. 2021.

EGUN, I. L. *et al.* Molten Salt Carbonization and Activation of Biomass to Functional Biocarbon. **Advanced Sustainable Systems**, p. 2200294, 8 set. 2022.

ERGUN, M. E. *et al.* Utilization of orange peel waste for activated carbon production and its application in particleboard for formaldehyde emission reduction. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, p. 1-15, 15 jan. 2025.

GARDZIELLA, A.; PILATO, L. A.; KNOP, A. **Phenolic Resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology**. 2. ed. New York: Springer, 2000. 584 p.

GOLDSTEIN, E. A.; MITCHELL, R. E. Chemical kinetics of copper oxide reduction with carbon monoxide. **Proceedings Of The Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 2803-2810, 2011.

HASSAN, M. F. *et al.* Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A comparative review. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 145, p. 104715, jan. 2020.

HE, Y. *et al.* Kinetics and Mechanisms of Metal Chlorides Catalysis for Coal Char Gasification with CO₂. **Catalysts**, v. 10, n. 6, p. 715, 26 jun. 2020.

HEIDARINEJAD, Z. *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393-415, 4 jan. 2020.

HIRANO, K.; ASAMI, M. Phenolic resins—100years of progress and their future. **Reactive And Functional Polymers**, v. 73, n. 2, p. 256-269, fev. 2013.

HOU, S. *et al.* Activated carbon prepared from waste tire pyrolysis carbon black via CO₂/KOH activation used as supercapacitor electrode. **Science China Technological Sciences**, v. 65, n. 10, p. 2337-2347, 30 maio 2022.

HU, Q. *et al.* A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: curve characteristics, site energy distribution and common controversies. **Journal Of Environmental Management**, v. 329, p. 117104, mar. 2023.

HU, Z.; SRINIVASAN, M.P.; NI, Y. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 877-886, maio 2001.

IGALAVITHANA, A. D. *et al.* Gasification biochar from biowaste (food waste and wood waste) for effective CO₂ adsorption. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 391, p. 121147, jun. 2020.

JENSEN, S. *et al.* Role of Cu Oxide and Cu Adatoms in the Reactivity of CO₂ on Cu(110). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 63, n. 33, p. 1-11, 16 jul. 2024.

JIA, Y. *et al.* The Preparation of an Environmentally Friendly Novel Daidzein-Modified Lignin Phenolic Resin with High Performance and Its Application in Friction Materials. **Polymers**, v. 17, n. 1, p. 94, 1 jan. 2025.

LAHIJANI, P. *et al.* Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 615-632, jan. 2015.

LEE, J.; KIM, J.; HYEON, T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. **Advanced Materials**, v. 18, n. 16, p. 2073-2094, 18 ago. 2006.

LI, F. *et al.* Adsorption of carbon dioxide by coconut activated carbon modified with Cu/Ce. **Journal Of Rare Earths**, v. 28, p. 334-337, dez. 2010.

LI, H. *et al.* Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbons: mechanism and porosity dependence. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 436, p. 129174, ago. 2022.

M, A. F.; K, A. R.; S, H. W. Synthesis and thermal properties of some phenolic resins. **Innovaciencia Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales**, v. 7, n. 1, p. 1-15, 25 out. 2019.

MEILI, L. *et al.* Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: experimental investigation and phenomenological modelling. **Progress In Biophysics And Molecular Biology**, v. 141, p. 60-71, jan. 2019.

MOHAMED, A. R.; MOHAMMADI, M.; DARZI, G. N. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 6, p. 1591-1599, ago. 2010.

MOLINER, C. *et al.* Production, Activation and CO₂ Uptake Capacity of a Carbonaceous Microporous Material from Palm Oil Residues. **Energies**, v. 15, n. 23, p. 9160, 2 dez. 2022.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. **Química Nova (Impresso)**, v. 34, p. 472-476, 2011.

OSAKI, T.; MORI, T. Kinetics of the reverse-Boudouard reaction over supported nickel catalysts. **Reaction Kinetics And Catalysis Letters**, v. 89, n. 2, p. 333-339, ago. 2006.

PATEL, H. *et al.* Effect of physicochemical activation on CO₂ adsorption of activated porous carbon derived from pine sawdust. **Carbon Capture Science & Technology**, v. 8, p. 100128, set. 2023.

QINGHAN, M.; LING, L.; HUAIHE, S. Copper-doped mesoporous activated carbons as electrode material for electrochemical capacitors. **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 1, p. 63-67, 8 out. 2005.

QIU, Q. *et al.* Catalytic Kinetics and Mechanisms of KCl with Different Concentrations on Gasification of Coal Char. **Processes**, v. 10, n. 7, p. 1357, 12 jul. 2022.

REN, F. *et al.* Acetylene hydrochlorination to vinyl chloride monomer on Au(I) centers stabilized by pyrrole N in active carbon. **Journal Of Catalysis**, v. 442, p. 115918, fev. 2025.

SAJJADI, B.; CHEN, W.; EGIEBOR, N. O. A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. **Reviews In Chemical Engineering**, v. 35, n. 6, p. 735-776, 26 jul. 2019.

SAKINTUNA, B.; YÜRÜM, Y. Templated Porous Carbons: a review article. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 9, p. 2893-2902, 16 mar. 2005.

SALEEM, J. *et al.* Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. **Biomass Conversion And Biorefinery**, v. 9, n. 4, p. 775-802, 9 ago. 2019

SARASWAT, R. *et al.* Development of novel in situ nickel-doped, phenolic resin-based micro–nano-activated carbon adsorbents for the removal of vitamin B-12. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 250-260, jul. 2012.

SHAKOOR, M. B. *et al.* A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water. **International Journal Of Phytoremediation**, v. 22, n. 2, p. 111-126, 5 nov. 2019.

SHARMA, A. *et al.* Iron doped phenolic resin based activated carbon micro and nanoparticles by milling: synthesis, characterization and application in arsenic removal. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 11, p. 3591-3601, jun. 2010.

SHUDO, Y. *et al.* Dynamic light scattering study of the curing mechanisms of novolac-type phenolic resins. **Polymer Journal**, v. 47, n. 6, p. 428-433, 18 mar. 2015.

- SINGH, A.; LAL, D. Microporous activated carbon spheres prepared from resole-type crosslinked phenolic beads by physical activation. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 110, n. 5, p. 3283-3291, 5 dez. 2008.
- STAVROPOULOS, G.G.; ZABANIOTOU, A.A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1-2, p. 79-85, jul. 2005.
- STRUIS, R P. W. J. *et al.* Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part II: metal catalysis as a function of conversion. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 17, p. 3593-3602, set. 2002.
- TRIPATHI, N. K. Porous carbon spheres: recent developments and applications. **Aims Materials Science**, v. 5, n. 5, p. 1016-1052, 2018.
- WANDERLEY, Beatriz Lobo. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de fenol-formaldeído reforçados com argila montmorilonita**. 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- WANG, J.; GUO, X.. Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, nov. 2020a.
- WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, maio 2020b.
- WHITE R. J. CAPÍTULO 1: A busca por carbonos porosos funcionais de precursores sustentáveis, em **Materiais de Carbono Porosos de Precursores Sustentáveis**, 2015, pp. 3-49.
- WU, B.; CHEN, J.; QIAN, L. Recent Advances in Heterogeneous Electroreduction of CO₂ on Copper-Based Catalysts. **Catalysts**, v. 12, n. 8, p. 860, 4 ago. 2022.
- XU, Y. *et al.* Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin. **Rsc Advances**, v. 9, n. 50, p. 28924-28935, 2019.
- YIN, J. *et al.* Synthesis Strategies of Porous Carbon for Supercapacitor Applications. **Small Methods**, v. 4, n. 3, p. 1-31, 12 fev. 2020.
- YUE, L. *et al.* Enhanced CO₂ Adsorption on Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from Commercial Phenolic Resin. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 2, p. 2081-2088, 9 jan. 2018.
- ZHANG, A. *et al.* Valorization of fruit waste by biochar production via thermochemical conversion: a mini-review. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 182, p. 106688, set. 2024.
- ZHANG, B. *et al.* Influence of pore structure of granular activated carbon prepared from anthracite on the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, v. 39, n. 3, p. 724-735, 9 jan. 2022.

ZHANG, F. *et al.* Catalytic CO₂ gasification of a Powder River Basin coal. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 107-116, fev. 2015.

ZHANG, Y. *et al.* A comprehensive review on modified phenolic resin composites for enhanced performance across various applications. **Polymer Composites**, p. 1-39, 23 jan. 2025.

ZHAO, X. *et al.* The role of reverse Boudouard reaction during integrated CO₂ capture and utilisation via dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 491, p. 151668, jul. 2024.

ZHU, B. *et al.* An Overview of Recycling Phenolic Resin. **Polymers**, v. 16, n. 9, p. 1255, 30 abr. 2024.

SEGUNDA PARTE

MANUSCRITO ATIVAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE CARVÃO DERIVADO DE RESINA FENÓLICA: POTENCIAL INOVADOR PARA O DESENVOLVIMENTO DE CARVÕES DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL

Sávia Del Vale Terra Nadaleti¹, Pricila Maria Batista Chagas², Mário César Guerreiro¹

¹ Laboratório de Catálise Ambiental e Novos Materiais, Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CEP 37200-202, Lavras, MG, Brasil.

² Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais, CEP 37200-202, Lavras, MG, Brasil.

RESUMO

O presente trabalho propõe a síntese de resinas fenólicas para posterior uso como matéria prima na produção de carvão ativado, visto que, são resinas com alto teor de carbono. O uso de resina fenólica sintética para essa finalidade, tem como intuito fornecer parâmetros otimizados de ativação. Tais parâmetros podem auxiliar estudos futuros que visem a produção de carvão ativado derivado de resíduos de baquelite, para obtenção de produto de valor agregado. A baquelite atualmente não possui uma destinação final correta e por se tratar de um plástico termofixo, não pode ser reciclada. Assim, a metodologia desenvolvida é de grande importância para pesquisas seguintes. Nesse estudo, foi realizada a produção de carvões ativados a partir de resina fenólica sintetizada, aplicando um novo método de ativação físico-química, baseado no uso sequencial de cobre (Cu) e dióxido de carbono (CO₂). O Cu foi inserido durante a etapa de síntese das resinas fenólicas, por meio de mistura física. Foram obtidos parâmetros otimizados de síntese e carvões com diferentes proporções de Cu (0,0%; 0,2%; 0,4%; 0,8% e 2,5% m/m). Os resultados evidenciaram que menores teores de Cu favoreceram maiores rendimentos e menores *Burn-off* de carvão ativado. As descobertas revelam ainda que a área superficial específica aumenta até um valor ótimo (CA-Cu/0,4%), segundo índice de azul de metileno (S_{AM}). Além disso, carvões ativados de alta área superficial puderam ser obtidos por meio da redução do tempo de ativação. Os carvões foram caracterizados por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Espectrometria de Fluorescência de Raio x Portátil (PXRF), Microscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FE-SEM) e medida de Fisissorção de N₂. As isotermas de adsorção constataram a formação de carvões com áreas específicas (S_{BET}) de $\sim 1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, usando ativação físico-química. Já com o método físico, apenas CO₂, obteve-se área de $1117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CA). Os testes isotérmicos, usando azul de metileno (AM) evidenciaram que a adsorção dos materiais segue o modelo de Langmuir, apresentando o maior valor de q_m para CA-Cu/0,4% (815 mg g^{-1}) quando comparado ao CA (205 mg g^{-1}). Já o modelo cinético que melhor se adequou foi o de pseudo segunda ordem. A remoção de Cu da estrutura carbonácea do material CA-Cu/0,4% mostra que o Cu possui participação ativa no processo de adsorção. Além disso, os testes de regeneração de CA-Cu/0,4% mostraram que o material pode ser reutilizado por até três ciclos. Portanto, a metodologia desenvolvida mostra que o Cu é capaz de catalisar a ativação com CO₂ na produção de carvões ativados de elevadas áreas superficiais, favorecendo o desenvolvimento de materiais versáteis, reutilizáveis e de grande valor agregado.

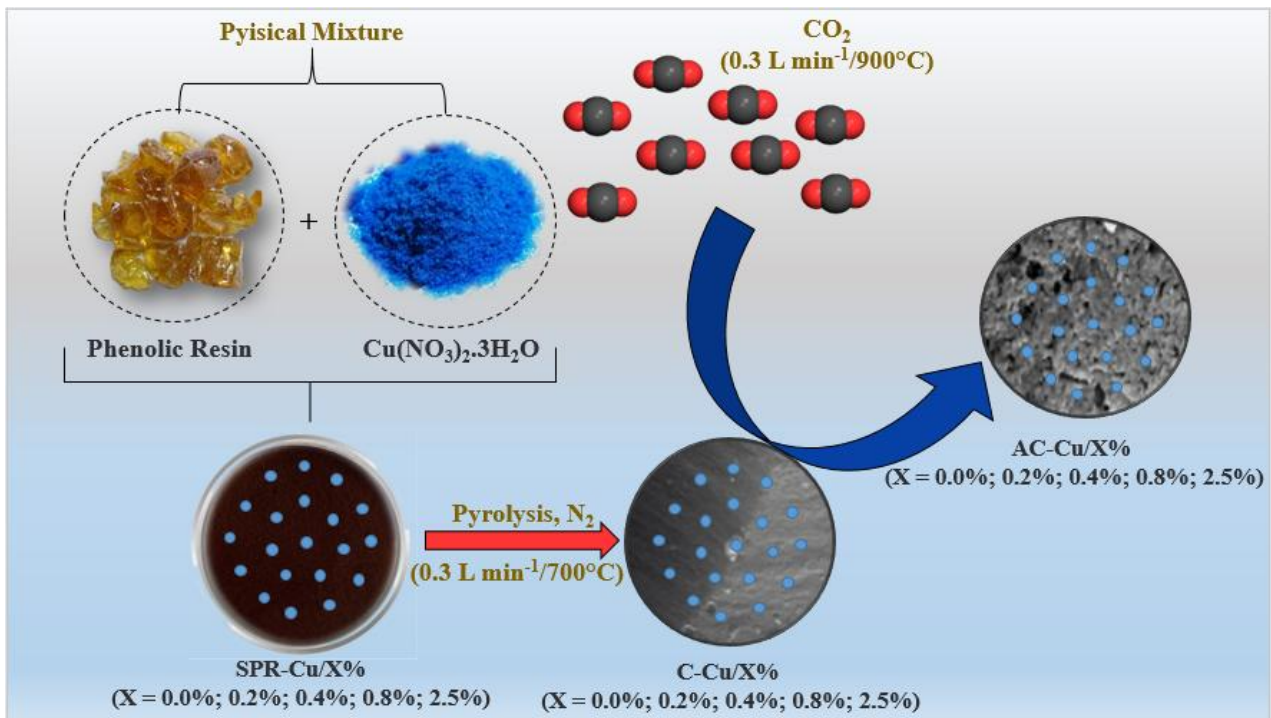
Palavras-chave: Carvão microporoso. Catálise de CO₂ por cobre. Adsorção. Área superficial específica.

ABSTRACT

This study proposes the synthesis of phenolic resins for later use as raw material in the production of activated carbon, as they are resins with a high carbon content. The use of synthetic phenolic resin for this purpose aims to provide optimized activation parameters. These parameters can assist future studies aimed at producing activated carbon derived from Bakelite waste, to obtain a value-added product. Currently, Bakelite has no proper final disposal method, and as a thermoset plastic, it cannot be recycled. Thus, the developed methodology is of great importance for subsequent research. In this study, activated carbons were produced from synthesized phenolic resin, applying a new physicochemical activation method based on the sequential use of copper (Cu) and carbon dioxide (CO₂). Cu was incorporated during the synthesis stage of the phenolic resins through physical mixing. Optimized synthesis parameters were obtained, resulting in carbons with different Cu proportions (0.0%, 0.2%, 0.4%, 0.8%, and 2.5% m/m). The results showed that lower Cu contents favored higher yields and lower burn-off in activated carbon. The findings also revealed that the specific surface area increased up to an optimal value (AC-Cu/0.4%), according to the methylene blue index (S_{MB}). Furthermore, high surface area activated carbons were obtained by reducing the activation time. The carbons were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (PXRF), Raman Microscopy, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), and Nitrogen Physisorption measurements. The adsorption isotherms confirmed the formation of carbons with specific surface areas (S_{BET}) of ~1700 m²/g using physicochemical activation. With the physical method (only CO₂), a surface area of 1117 m²/g (AC) was obtained. Isothermal tests using methylene blue (MB) showed that the adsorption of the materials followed the Langmuir model, with the highest q_m value for AC-Cu/0.4% (815 mg/g) compared to AC (205 mg/g). The kinetic model that best fit was the pseudo-second-order model. The removal of Cu from the carbon structure of the AC-Cu/0.4% material indicates that Cu plays an active role in the adsorption process. Additionally, regeneration tests of AC-Cu/0.4% showed that the material can be reused for up to three cycles. Therefore, the developed methodology demonstrates that Cu can catalyze activation with CO₂ in the production of activated carbons with high surface areas, promoting the development of versatile, reusable materials with high added value.

Keywords: Microporous carbon. CO₂ catalysis by copper. Adsorption. Specific surface area.

GRAPHICAL ABSTRACT



1. INTRODUÇÃO

Com uma enorme capacidade em remover adsorbatos de fases líquidas e gasosas, o carvão ativado é um dos materiais amplamente utilizados em uma variedade de campos, incluindo medicina, filtração, purificação, armazenamento de energia, suporte de catalisador e adsorção. Em geral, os produtos comerciais de carvão ativado são preparados a partir de precursores carbonáceos como casca de coco, madeira, cascas de turfa, carvão antracito e betuminoso, linhita, cascas de azeitonas e amêndoas (Tsai; Jing, 2021; Heidarinejad *et al.*, 2018).

No entanto, carvões ativados também podem ser obtidos a partir de outros materiais precursores, como resina de piche, resina de poliestireno, resina de fenol-formaldeído, poliácridonitrila, materiais lignocelulósicos e carboidratos. Dentre eles, as resinas de fenol-formaldeído possuem como vantagem o alto teor de carbono (~68,9%), com baixo teor de impurezas minerais e cinzas, sendo este um pré-requisito para servir como matéria prima na produção de carvão ativado (Hassan *et al.*, 2020; Tripathi, 2018; Singh; Lal, 2008; Tadda *et al.*, 2016).

Esse tipo de resina é um plástico termofixo ou termorrígido que está em desenvolvimento há mais de cem anos desde que foi sintetizada pela primeira vez. Como um

excelente material no campo da ciência dos polímeros, ele possui excelentes propriedades físicas e químicas e tem aplicações muito importantes em vários campos em todo o mundo (Jia *et al.*, 2025). São essenciais em setores como aeroespacial, construção, materiais de construção, automotivo, e energia, desempenhando um papel fundamental em nossas vidas (Zhang *et al.*, 2025).

Para se ter uma ideia, até 2020, a produção de resina fenólica na China era de cerca de 1,43 milhões de toneladas. A demanda por resina fenólica deve aumentar de forma constante nos próximos três anos, com uma taxa de crescimento anual composta de consumo de 5,3%. Essa expansão contínua da escala da indústria de resina fenólica ocorre devido a avanços na tecnologia de produção e melhoria da qualidade do produto. Em 2025, o consumo de resina fenólica deve atingir 1,85 milhões de toneladas. Assim a geração de resíduos se torna eminente (Zhu *et al.*, 2024).

Os resíduos de resina fenólica (baquelite), como outros resíduos plásticos, têm um impacto significativo no meio ambiente, incluindo poluição visual e ambiental e danos ecológicos. Por apresentar uma estrutura em rede, esse tipo de resina é muito estável e resistente, sendo de difícil reciclagem em comparação a resinas termoplásticas (Zhu *et al.*, 2024). Assim, sua destinação final como precursor de carvão ativado se torna um estudo promissor.

A obtenção do carvão ativado pode ser através da ativação direta do precursor bruto seco ou através de um processo de duas etapas, incluindo carbonização inicial e em seguida a ativação. Características como resistência térmica e pequenos diâmetros de poros são importantes para se obter carvões com uma maior superfície de exposição e, portanto, maior capacidade de adsorção. Essas propriedades do carvão ativado dependem, principalmente, do processo de ativação, normalmente voltado para métodos químicos (KOH, ZnCl₂, H₃PO₄) ou físicos (CO₂, H₂O) e pela combinação de ambos (Heidarinejad *et al.*, 2018; Jiang *et al.*, 2023; Barczak *et al.*, 2023).

Na ativação química, as variáveis que afetam as características do carvão ativado final são o grau de impregnação e a relação em massa dos agentes químicos com o precursor seco. Comparado com a ativação física, esse processo necessita de menor temperatura de ativação (500-700°C) e menor tempo de processamento, além de produzir carvões ativados com estruturas mais porosas e maiores áreas superficiais específicas (~3000 m² g⁻¹). Contudo, sua produção é restrita a escala laboratorial, devido ao alto custo de produção, pois requer altas proporções de agente ativante/precursor (normalmente variando de 5 à 10 vezes). Outra desvantagem do processo é a necessidade de uma etapa de lavagem repetida e longa, visando

eliminar o agente ativador gasto da mistura final no fim do processo de ativação, pois, gera poluição ambiental secundária (Heidarinejad *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2020; Yin *et al.*, 2020; Barczak *et al.*, 2023).

No método físico, é possível produzir carvões ativados com estrutura microporosa controlada, por meio de ajuste de parâmetros. Ademais, trata-se de um método barato e considerado uma abordagem verde por evitar a incorporação de impurezas provenientes do agente ativador, além de apresentar baixos efeitos corrosivos nas instalações de produção, como é o caso da ativação química, que é mais adequado para aplicação industrial. Porém, no processo de ativação física do carvão, são necessárias altas temperaturas (700-900°C) e longos tempos do processo, sendo obtidos baixos rendimentos, poros pequenos e baixa área superficial específica ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Heidarinejad *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2023; Yin *et al.*, 2020; Barczak *et al.*, 2023).

Embora a ativação física seja a mais viável e amplamente utilizada na produção industrial, ainda são necessários esforços para otimizar o processo e suprir suas desvantagens. Nesse sentido, a combinação de métodos químicos e físicos também podem desempenhar um papel crucial nas preparações de carvões ativados com áreas superficiais e volume de poros desejados. O objetivo é reduzir o uso de produtos químicos nocivos usando um agente oxidante (Adlak *et al.*, 2021). Na literatura são reportados diversos trabalhos que fizeram uso da ativação físico-química com a combinação de Cu + Vapor d'água (Qinghan; Ling; Huaihe, 2005), Ni + Vapor d'água (Saraswat *et al.*, 2012), Fe + CO₂ (Sharma *et al.*, 2010), KOH + Vapor d'água (Adlak *et al.*, 2021), ZnCl₂ + CO₂ (Balou; Balak; Priye, 2020), KOH + CO₂ (Cuong; How, 2022; Cuong *et al.*, 2019), H₃PO₄ + CO₂ (Botomé *et al.*, 2017).

Em alguns desses estudos, a combinação de ativadores físicos e químicos, intitulada como ativação físico-química, gerou áreas superficiais específicas elevadas ($\sim 2300\text{-}2400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Cuong; How, 2022; Cuong *et al.*, 2019). No entanto, um problema muito recorrente na utilização de tais ativadores químicos, como já mencionado anteriormente, se refere ao uso de grandes quantidades dos mesmos, de modo a garantir uma ativação mais eficiente. Isso acarreta custos elevados na produção em escala industrial e, além disso, requer processos adicionais de lavagem e neutralização, aumentando a complexidade e os custos do tratamento de resíduos. Isso exige um cuidado maior, para evitar danos ambientais e cumprir com as regulamentações ambientais.

Nesse sentido, objetivou-se com esse trabalho a obtenção de carvão ativado, derivado de resina fenólica sintética, por meio de uma nova metodologia de ativação físico-química, usando Cu + CO₂. O Cu foi inserido na estrutura da resina para auxiliar no processo de ativação

com o CO₂. O uso de resinas fenólicas sintéticas foi feito com intuito de otimizar parâmetros do processo de ativação, como tempo, temperatura, fluxo de CO₂ e porcentagem (m/m) de Cu, para padronização da estrutura do material a ser trabalhado. Tal método foi desenvolvido com o propósito de produzir carvões com altas áreas superficiais usando baixas proporções do agente ativador químico e, assim, reduzir custos operacionais de produção.

Os parâmetros foram otimizados por meio de testes adsorptivos usando AM como molécula alvo. Além disso, foram realizadas caracterizações específicas dos carvões ativados obtidos e avaliada a influência do Cu no processo adsorptivo, por meio de testes de remoção de Cu. Por fim, testes de regeneração de carvão ativado, também foram conduzidos.

Objetivou-se ainda com essa otimização, fornecer parâmetros para estudos futuros que visem a produção de carvão ativado derivado de resíduos de baquelite, para obtenção de produto de valor agregado. A baquelite atualmente não possui uma destinação final correta e por se tratar de um plástico termofixo, não pode ser reciclada. Portanto, é de grande importância que hajam pesquisas direcionadas para tais problemáticas, como o caso do presente trabalho.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese

2.1.1 Produtos químicos e reagentes

Fenol (Dinâmica), formaldeído 37% (Dinâmica), ácido oxálico (Vetec), hexametilenotetramina (Dinâmica), nitrato de cobre trihidratado ACS (LabSynth), gás nitrogênio 99,5% (N₂), gás dióxido de carbono 99,5% (CO₂) e azul de metileno ACS (LabSynth).

2.1.2 Síntese de resina fenólica sintética modificada com Cu (RFS-Cu)

Foram sintetizadas resinas do tipo novolaca, com base em uma metodologia modificada (Borges, 2004). A síntese da resina novolaca pura foi conduzida por meio de uma reação de condensação entre formaldeído e fenol (Razão molar de 0,82), na presença de ácido oxálico. O esquema reacional encontra-se na Figura S1 (APÊNDICE A). Inicialmente foram adicionados 0,16 mol de fenol em um balão de fundo redondo com dois gargalos. Este, por sua vez, foi mantido sob agitação magnética constante, mergulhado em um banho de óleo previamente

aquecido ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) até completa fusão do fenol. Em seguida 1,4 mmols de ácido oxálico ($\sim 10\%$ m/m em relação a massa de fenol utilizada) foram adicionados ao balão, para se obter um pH igual a 1. Depois disso, 0,13 mol de formaldeído foram adicionados ao balão e o sistema foi mantido sob refluxo, a 95°C , pela inserção de um condensador em um dos gargalos. Ao outro gargalho um termômetro foi acoplado para monitoramento da temperatura. Após o sistema atingir a temperatura desejada (95°C) foram contabilizados cerca de 1 h e 20 min de reação. Neste instante, a reação foi cessada e o produto reacional foi transferido para uma forma de silicone, previamente tarada.

Logo depois, a resina obtida foi levada a uma estufa a vácuo acoplada a uma bomba a vácuo de 760 mmHg, para secagem. A temperatura foi aumentada gradualmente, cerca de 10°C a cada 5 min, até atingir a temperatura final de 130°C , que foi mantida por 20 min, até se obter uma coloração transparente da resina, um indicativo da evaporação residual de água e fenol. Posteriormente, a resina obtida foi pesada e 10% (m/m) de hexametilenotetramina (HMTA - agente de cura, responsável por promover a reticulação das cadeias de polímeros da resina fenólica) foram homogeneizados, com um bastão de vidro, junto a 0,0% (m/m), 0,2% (m/m), 0,4% (m/m), 0,8% (m/m) ou 2,5% (m/m) de Cu, usando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como sal precursor desse metal. Em seguida, as resinas foram levadas para uma estufa a 150°C , por 48h, para ocorrer à reação de cura. Decorrido esse tempo, as resinas foram moídas em moinho de bolas de câmara fechada, até se obter partículas menores (Figura S2 – APÊNDICE A). O material foi passado por uma peneira de abertura de $150\ \mu\text{m}$ e malha mesh de 100, para garantir que a granulometria do sólido moído fosse homogênea.

As resinas obtidas foram denominadas como RFS, RFS-Cu/0,2%, RFS-Cu/0,4%, RFS-Cu/0,8% e RFS-Cu/2,5%.

2.1.3 Carbonização (Pirólise)

O procedimento de carbonização foi realizado com base na adaptação de método já existente (Sharma *et al.*, 2010; Gaur; Sharma; Verma, 2006). Para isso, cerca de 5g de resina, distribuídas em duas barquetas de porcelana foram submetidas a um aquecimento em forno industrial a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\ \text{min}^{-1}$ em temperatura de 700°C , sob fluxo de $0,3\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ de nitrogênio (N_2). A temperatura de 700°C foi estipulada com base na análise térmica de termogravimetria (TG), que foi realizada preliminarmente para as resinas obtidas (Figuras S3 e S4 – APÊNDICE A). A carbonização foi conduzida por um período de 120 min. Após esse tempo, as amostras foram resfriadas e o carvão obtido foi então passado por uma peneira

de abertura de 150 μm e malha mesh de 100, para garantir que sua granulometria fosse homogênea.

Os carvões obtidos foram denominados como C, C-Cu/0,2%, C-Cu/0,4%, C-Cu/0,8% e C-Cu/2,5%.

2.1.4 Ativação físico-química

Os carvões ativados foram obtidos por meio de uma ativação físico-química devido à presença de Cu (Agente Químico) na estrutura das resinas e CO_2 (Agente Físico). Para a realização da ativação, cerca de 2g de carvão, obtido na etapa de carbonização, foram submetidos a um forno industrial, onde a ativação foi conduzida sob atmosfera oxidante (CO_2) com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os parâmetros reacionais (temperatura, tempo, fluxo de CO_2 e teores de Cu) foram otimizados de acordo com teste preliminar (Figuras S5, S6, S7 e S8 – APÊNDICE A). Os parâmetros otimizados e a denominação das amostras obtidas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições experimentais usadas para a obtenção das amostras de carvão ativado.

Amostra	Temperatura de ativação ($^\circ\text{C}$)	Tempo de ativação (h)	Fluxo de CO_2 (L min^{-1})	Porcentagem de Cu $\%(\text{m/m})$
CA	900 $^\circ\text{C}$	1:5h	0,3 L min^{-1}	0%
CA-Cu/0,2%	900 $^\circ\text{C}$	1:5h	0,3 L min^{-1}	0,2%
CA-Cu/0,4%	900 $^\circ\text{C}$	1:5h	0,3 L min^{-1}	0,4%
CA-Cu/0,8%	900 $^\circ\text{C}$	1:5h	0,3 L min^{-1}	0,8%
CA-Cu/2,5%	900 $^\circ\text{C}$	1:5h	0,3 L min^{-1}	2,5%

Fonte: Da autora (2025).

2.1.5 Burn-off e Rendimento

O grau de *Burn-off* foi calculado de acordo com a Equação 1. Ele indica o percentual de redução de massa sofrida pelo material, devido ao processo de ativação a partir do material carbonizado. Já o rendimento do carvão, carvão ativado e a partir da resina foram calculados usando a Equação 2.

$$\text{Burn-off } \% (BO) = \frac{m_{\text{carbonizado}} - m_{\text{ativado}}}{m_{\text{carbonizado}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Rendimento}\% = \frac{m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (2)$$

Onde, $m_{\text{carbonizado}}$ (g) é massa de carvão, m_{ativado} (g) é a massa de carvão ativado, m_{final} (g) é a massa de carvão ou massa do carvão ativado e m_{inicial} (g) é a massa da resina ou massa de carvão (Borges *et al.*, 2015).

2.1.6 Cálculo da área superficial pelo índice de azul de metileno (S_{AM})

A área superficial estimada do carvão ativado pode ser calculada por meio da molécula modelo de AM, usando seu diâmetro, conforme a Equação 3.

$$S_{AM} = 1000 \times S^{\circ}_{AM} \times q_m \quad (3)$$

Onde S_{AM} (m^2g^{-1}) é a área do carvão ativado pelo índice de azul de metileno, S°_{AM} é a área superficial do AM ($1,93 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$) e q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção de AM no carvão ativado (Nunes; Guerreiro, 2011).

2.1.7 Densidade Aparente (d_{ap})

A densidade aparente (d_{ap}) dos carvões ativados foi calculada como à razão entre a massa de cada carvão (m_{ativado}) e seu volume (V_{ativado}), levando em consideração a densidade da água ($d_{\text{água}}$) na temperatura do dia da análise e a massa de água correspondente a massa de carvão ativado ($m_{\text{água}}$) (Equação 4) (Yakout; El-deen, 2016).

$$d_{ap(\text{ativado})} = \frac{m_{\text{ativado}}}{V_{\text{ativado}}}, \quad \text{onde } V_{\text{ativado}} = \frac{m_{\text{água}}}{d_{\text{água}}} \quad (4)$$

2.2 Caracterizações

Os grupos funcionais foram determinados por espectroscopia de infravermelho, usando um espectrômetro FTIR (Varian 660) equipado com refletância atenuada total (ATR), Pike Technologies modelo GladiATR, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} (acúmulo de 32 scans). A análise elementar foi realizada por um espectrômetro de fluorescência de raio x portátil (PXRF) da Bruker, modelo Tracer 5g com tubo de Rh, 5-50 kV,

4,5-195 μA . A estrutura dos carvões ativados foi determinada por Espectroscopia Raman, utilizando um sistema de microscopia Raman – Modelo Alpha300 (Wintec) com laser de 785 nm. A caracterização morfológica foi conduzida por microscopia eletrônica de varredura equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (FE-SEM) da marca Tescan, modelo Clara e voltagem de aceleração de 20 kV. Inicialmente, as amostras foram dispersas em metanol e depositadas em *stubs*, previamente envolvidos por papel alumínio, seguida de banho de ouro. As características texturais dos materiais foram obtidas por análise de medida de fisissorção, empregando N_2 como molécula sonda. Foi utilizado um equipamento Quantachrome. As amostras foram previamente degaseificadas a 300°C por 15h. A área superficial foi determinada empregando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

2.3 Testes de adsorção

2.3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas na presença da molécula modelo de AM, nas concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 e 1250 mg L^{-1} . Para tanto, foram pesados cerca de 10 mg dos adsorventes materiais em erlenmeyers de 125 mL aos quais foram adicionados 10 mL de cada uma das soluções de AM. Os erlenmeyers foram levados para um banho termostático à $25 \pm 2^\circ\text{C}$ com agitação, onde foram mantidos por 24h, até que o equilíbrio de adsorção fosse obtido. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas e a concentração residual foi obtida por espectroscopia de UV-visível ($\lambda = 665 \text{ nm}$).

A capacidade de adsorção de AM, por grama de cada material, qe (mg g^{-1}), foi calculada usando a Equação 5:

$$qe = \left(\frac{C_0 - C_e}{m}\right) \cdot v \quad (5)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}), C_e é a concentração na condição de equilíbrio (mg L^{-1}), m é a massa inicial do adsorvente e v é o volume do adsorbato.

2.3.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi conduzida na concentração de equilíbrio de AM, obtida anteriormente (750 mg L^{-1}). Para a realização desse teste foram utilizados 10 erlenmeyers para cada adsorvente, correspondendo aos tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min de adsorção. Em cada erlenmeyer foram pesados cerca de 10 mg de material e adicionados 10 ml de AM (750 mg L^{-1}). Os erlenmeyers foram levados para um banho termostático à $25 \pm 2^\circ\text{C}$ com agitação e alíquotas foram retiradas dos mesmos em seus tempos correspondentes, para serem centrifugadas. Posteriormente, a concentração residual foi obtida por espectroscopia de UV-visível ($\lambda = 665 \text{ nm}$).

A quantidade de AM adsorvido no tempo t , por grama de cada material, qt (mg g^{-1}), foi calculada usando a Equação 6:

$$qt = \left(\frac{C_0 - C_t}{m}\right) \cdot v \quad (6)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}), C_t é a concentração residual em diferentes intervalos de tempo (mg L^{-1}), m é a massa inicial do adsorvente e v é o volume do adsorbato.

2.3.3 Remoção de Cu

A influência do Cu na adsorção do carvão ativado foi realizada por meio de sua remoção do material, com base na metodologia de Destyorini *et al.* (2021), com modificações. Para isso, o material CA-Cu/0,4% foi lavado com HCl (2 mol L^{-1}) utilizando uma proporção de 20 mL da solução para cada 1 g da amostra (Foram feitas 4 lavagens ácidas). A suspensão ficou sob agitação magnética por 24 h para remoção do Cu, e foi sucessivamente lavado com água deionizada até não se observar mudanças no valor de pH. Em seguida, a amostra foi seca a 60°C por 24 h. A constatação da remoção do Cu foi realizada com a análise de PXRF e a influência do Cu na adsorção do AM foi averiguada.

2.3.4 Reuso do material por tratamento térmico

O teste de reuso do material foi realizado baseado na metodologia de Rojas-valencia *et al.* (2020). Inicialmente, o material foi submetido a um processo de adsorção análogo ao descrito no item 2.3.1, porém, utilizando apenas a concentração de AM de 750 mg L^{-1}

(concentração de equilíbrio). Depois disso, o material foi separado do sobrenadante residual por meio de centrifugação, lavado com água deionizada e seco por 24h em estufa a 60°C. Passado esse período, o material resultante foi levado a um forno mufla à 400°C por 30 min, sendo posteriormente reaproveitado em um novo processo de adsorção.

A eficiência de adsorção foi calculada de acordo com a Equação 7:

$$\text{Adsorção}\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (7)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}), C_e é a concentração na condição de equilíbrio (mg L^{-1}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese

Os adsorventes foram obtidos por meio de parâmetros otimizados de temperatura de ativação (900°C), fluxo de CO_2 ($0,3 \text{ L min}^{-1}$) e tempo de ativação (1:30h) (Figuras S5, S6 e S7 – APÊNDICE A). Parâmetros estes, que foram estipulados com base na maior área superficial específica obtida, comparando os valores de área entre CA e CA-Cu/2,5%. Além disso, testes preliminares de variação de porcentagem de cobre foram conduzidos (Figura S8 – APÊNDICE A), o que levou a um estudo mais aprofundado sobre a variação dessas porcentagens de cobre (0,0; 0,2; 0,4; 0,8% e 2,5% m/m), levando em consideração a área superficial específica, *Burn-off*, densidade aparente e rendimento dos carvões, para obtenção de uma porcentagem ótima no processo desenvolvido.

A Tabela 2 apresenta os resultados de rendimento, área superficial específica e densidade aparente dos carvões ativados obtidos, com diferentes porcentagens de Cu, na presença do ativador físico CO_2 , usando parâmetros de reação otimizados (Tabela 1). Por meio dela é possível observar que os rendimentos provenientes do processo de pirólise foram semelhantes dentre todos os carvões obtidos, o que vai de acordo com a Figura S4 (APÊNDICE A) analisando a temperatura de 700°C. No entanto, conforme aumenta-se a porcentagem de Cu de 0% a 2,5%, nota-se uma queda brusca no rendimento de ativação e, conseqüentemente, no rendimento proveniente da resina de origem e aumento do valor de *Burn-off*.

Normalmente, o aumento do grau de *Burn-off* é acompanhado por um aumento do valor de área superficial do carvão ativado (Borges *et al.*, 2015). Esse fato se refere a eficiência da ativação levando em consideração o aumento da área superficial e do volume de poros por grama do carvão queimado na ativação, o que é evidenciado por trabalhos como Borges *et al.* (2016) e Liu *et al.* (2022).

No entanto, como mostrado nos dados da Tabela 2, quando a uma redução na proporção de Cu introduzida na resina, favorece melhores rendimentos de carvões ativados e menores valores de *Burn-off*. O carvão com menor teor de Cu (CA-Cu/0,2%) teve um rendimento de ativação de aproximadamente 48% e um *Burn-off* de aproximadamente 52%, comparado ao carvão CA-Cu/2,5%, que teve um rendimento de 17% e um *Burn-off* de 83%. Entretanto, mesmo o carvão CA-Cu/2,5% apresentando um alto valor de *Burn-off*, sua área superficial diminuiu em relação ao CA-Cu/0,2%. Isso ocorre, devido a atuação do Cu no processo de ativação com CO₂, indicando que não são necessárias o uso de porcentagens elevadas de Cu no processo de ativação para obtenção de carvões ativados de elevadas áreas superficiais específicas.

Tabela 2 - Rendimentos, área e densidades aparentes dos carvões ativados CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%. (Condições = Pirólise: 700°C/2h/0,3 L min⁻¹ de N₂/ Ativação: 900°C/1:30h/0,3 L min⁻¹ de CO₂).

Rendimentos						
Amostra	R* (%)	R** (%)	R*** (%)	Burn-off –BO (%)	S_{AM} (m ² g ⁻¹)	d_{ap}(ativação) (g cm ⁻³)
CA	56,80	75,30	42,77	24,75	395,65	0,80
CA-Cu/0,2%	59,40	48,02	28,52	51,97	1426,27	0,55
CA-Cu/0,4%	58,70	41,90	24,60	58,90	1572,95	0,41
CA-Cu/0,8%	59,74	28,27	16,88	71,74	1455,22	0,31
CA-Cu/2,5%	59,40	17,00	10,10	83,33	1229,41	0,18

*Rendimento pirólise [(m_{carvão}/m_{resina})*100%]/ ** Rendimento ativação [(m_{carvão ativado}/m_{carvão})*100%]/ *** Rendimento a partir da resina [(m_{carvão ativado}/m_{resina})*100%]/ S_{AM} = área pelo índice de azul de metileno/d_{ap} = densidade aparente.

Fonte: Da autora (2025).

Portanto, observa-se que o uso concomitante de Cu e CO₂, possibilita obter carvões ativados com maiores áreas superficiais usando baixas porcentagens de Cu (Tabela 2). Além disso, é possível reduzir o tempo de ativação do processo. De acordo com a etapa de otimização na Figura S6 B) (APÊNDICE A), mesmo reduzindo o tempo de ativação para 30 min, ainda foi obtida uma S_{AM} de ~1000 m² g⁻¹ para CA-Cu/2,5%, com consequente diminuição do *Burn-off*

e aumento do rendimento. Esse fator agrega valor e favorece economicamente o produto desenvolvido.

A promoção da reatividade do carvão pode ser aumentada por meio da inserção de um catalisador junto ao carvão. Esse fator contribui para a maior reatividade de gaseificação usando carvão catalisado, segundo Lahijani *et al.* (2014), que estudaram a conversão de CO₂ de carvão carregado com ferro. Nesse quesito, o Cu também possui esse histórico de catalisador.

O CO₂ é uma molécula simétrica, linear e possui duas ligações C=O com um comprimento de ligação de 116,3 pm, que é menor do que as ligações C-O de outros grupos funcionais. Portanto, as energias de ligação são maiores na molécula de CO₂, e uma maior energia é necessária para dissociar a ligação C=O. Como resultado, a molécula de CO₂ é muito estável e só sofre redução sobre condições severas de reação (alta temperatura, alta pressão e alto potencial) (Chang *et al.*, 2022).

Nesse sentido, o Cu na superfície do carvão, pode potencializar a adsorção de CO₂ e sua posterior redução através de processos de transferência de elétrons. O Cu adsorve CO₂ na sua superfície, onde a molécula de CO₂ pode ser ativada, ou seja, ter suas ligações enfraquecidas ou distorcidas. Este processo pode envolver a ruptura de uma ou duas das ligações C=O do CO₂, em sua superfície, formando intermediários mais reativos, como *CO₂ e *CO, por meio da redução das barreiras de energia associadas a essas reações. Assim, a ativação do CO₂ torna-o mais reativo em relação ao carbono no carvão, acelerando a reação de Boudouard e, possivelmente, outras reações secundárias que resultam na formação de poros no carvão (Chang *et al.*, 2022; Wu; Chen; Qian, 2022; Xiong *et al.*, 2023).

Esse seria um possível mecanismo que justificaria uma ativação físico-química, devido a ação simultânea entre Cu (ativador químico) e CO₂ (ativador físico), que faz com que a reação entre o carbono e o CO₂ seja mais brusca, aumentando o valor de *Burn-off*, conforme se aumenta os teores de Cu no carvão, ou seja, aumentando os sítios ativos no carvão. No entanto, uma ativação excessiva, com perda de massa acima de 70%, faz com que haja um aumento no diâmetro-volume de poros, levando à formação de macroporos, diminuindo assim o volume de microporos e gerando áreas superficiais menores, como o observado em CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5% (Manocha, 2003).

Dessa forma, o valor ideal de Cu introduzido na resina foi 0,4%, sendo este o material ótimo do presente trabalho, apresentando um valor de área de 1572,95 m² g⁻¹ ($S_{AM} \sim 4$ vezes maior em relação a CA). A escolha do material também pode ser baseada nos valores de densidade aparente dos carvões obtidos (d_{ap}). De acordo com Ganjoo *et al.* (2023) a densidade aparente de carvões ativados normalmente varia de 0,4 a 0,5 g cm⁻³, sendo que essa faixa se

associa com melhor qualidade dos carvões ativados, como no caso de CA-Cu/0,4%. Essa faixa de variação das densidades aparentes, está relacionada a uma estrutura porosa mais resistente.

Além disso, de acordo com Parra *et al.* (2002), as densidades aparentes diminuem significativamente de acordo com o grau de ativação, resultando na criação ou ampliação dos poros do carvão, produzindo assim materiais mais porosos. Aqui é observado que com o aumento de Cu nos carvões houve uma diminuição da d_{ap} , indicando um aumento da porosidade. Entretanto, essa diminuição da densidade aparente, mesmo que o carvão apresente alta porosidade e, conseqüentemente, uma área superficial específica alta, como CA-Cu/2,5%, pode indicar uma deterioração da estrutura carbonácea (Budi *et al.*, 2018). Trabalhos como o de Yakout e El-Deen (2016) também observaram essa correlação entre o ativador e a densidade aparente obtida, em que conforme se aumentava o ativador químico, ácido fosfórico, na produção de carvão ativado derivado de caroço de azeitona, constatou-se uma diminuição da d_{ap} .

3.2 Caracterizações

3.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

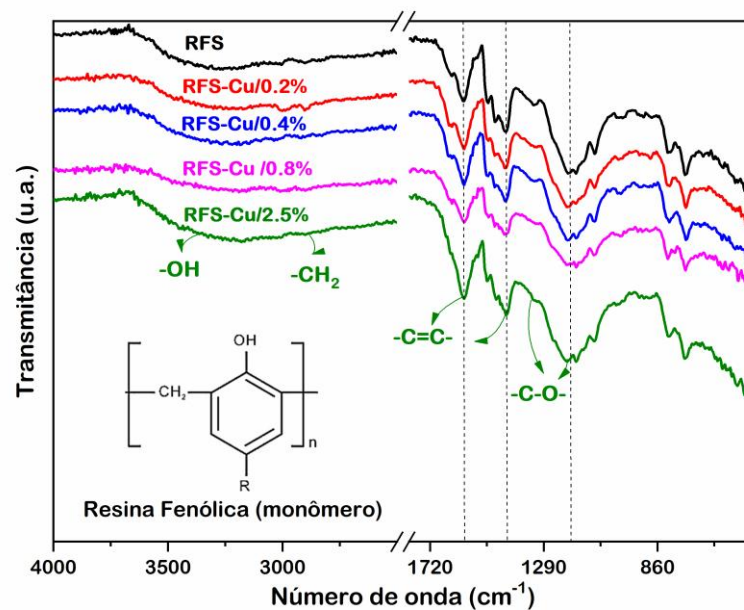
A Figura 1 mostra os espectros na região do infravermelho das resinas fenólicas modificadas com Cu (0%, 0,2%, 0,4%, 0,8%, 2,5%). Analisando os espectros obtidos, nota-se que todos apresentaram semelhanças entre si, evidenciando várias bandas características das resinas fenólicas do tipo novolaca. A banda em 3237 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de grupos -OH ligados ao anel aromático. Já as bandas em 3006 cm^{-1} e 2896 cm^{-1} , são características de estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-H alifáticas (Gupta; Ahmaruzzaman, 2021). Outras bandas como as em 1597 cm^{-1} e 1427 cm^{-1} podem ser atribuídas aos movimentos de estiramento das ligações -C=C- do anel aromático e em 1327 cm^{-1} e 1197 cm^{-1} indicam vibração das ligações -C-O- do fenol (Yang *et al.*, 2019).

Dependendo da posição dos substituintes, a intensidade e a posição dessas bandas podem variar. Ademais, a pequena diferença observada nas bandas de absorção dos espectros, relacionados à intensidade, largura e deslocamento de bandas, podem estar relacionadas à ligação do grupo -C-O- com o metal Cu, que é mais evidenciado para RFS-Cu/2,5% quando comparado com RFS, visto que devido a maior porcentagem de cobre esse deslocamento foi mais visível. Observa-se também, um deslocamento da banda C=C para essa mesma resina, pelos mesmos motivos. Esse fator também foi evidenciado no trabalho de Saraswat *et al.* (2012)

e Liu *et al.* (2018), quando analisaram FTIR de amostras de resina fenólica contendo níquel. Isso, pode se tratar de um indício de modificação estrutural das resinas.

Os espectros de FTIR referentes a C-Cu (0%, 0,2%, 0,4%, 0,8% e 2,5% de Cu) e a CA-Cu (0%, 0,2%, 0,4%, 0,8% e 2,5% de Cu) encontram-se nas Figura S9 A) e B) (APÊNDICE A), respectivamente. Neles, é possível observar que foram formados carvões e carvões ativados com poucos grupos funcionais e que as bandas -C=O e -C-O-/-O-H foram se tornando mais evidentes conforme se aumentava a porcentagem de Cu. A intensidade é aumentada devido a maior polarização das ligações desses grupos funcionais, em decorrência do crescimento da porcentagem de cobre nos carvões ativados.

Figura 1 - Espectros FTIR das resinas fenólicas RFS, RFS-Cu/0,2%, RFS-Cu/0,4%, RFS-Cu/0,8% e RFS-Cu/2,5%.



Fonte: Da autora (2025).

A banda em $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$, geralmente, é atribuída às vibrações de estiramento C=O de cetona, aldeído, lactona ou outros grupos carbonila. Já a banda em $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída tanto ao alongamento -C-O quanto a grupos -O-H de grupos alcoólicos, fenólicos e carboxílicos (Gaur; Sharma; Verma, 2006; Freitas; Ruotolo; Farinas, 2019; Khandaker *et al.*, 2021).

3.2.2 Espectrometria de Fluorescência de Raio x Portátil (PXRF)

A Tabela 3 apresenta os dados referentes a análise elementar, usando o PXRF. Com os dados da análise semi-quantitativa de fluorescência de Raio-X verificou-se que as porcentagens de Cu para as resinas, carvões e carvões ativados estão próximas dos valores teóricos calculados. A pequena variação para maiores valores, se deve em decorrência da presença de carbono e oxigênio na estrutura, que faz com que haja a dispersão e atenuação de raios x (Ravansari; Wilson; Tighe, 2020). Esses valores foram obtidos com base na porcentagem de Cu em relação aos rendimentos encontrados (Tabela 2). Além disso, como o esperado, nota-se o aumento dos valores conforme as resinas passam pelo processo de pirólise, seguida de ativação.

Tabela 3 - Porcentagem de cobre obtida por PXRF e porcentagem de cobre teórico dos materiais obtidos.

Material	%Cu (PXRF)	%Cu (teórico)
RFS	0,0017	0
C	0,0035	0
CA	0,0062	0
RFS-Cu/0,2%	0,24	0,20
C-Cu/0,2%	0,35	0,34
CA-Cu/0,2%	0,72	0,71
RFS-Cu/0,4%	0,44	0,40
C-Cu/0,4%	0,83	0,68
CA-Cu/0,4%	1,92	1,62
RFS-Cu/0,8%	0,95	0,80
C-Cu/0,8%	1,63	1,34
CA-Cu/0,8%	4,98	4,74
RFS-Cu/2,5%	2,82	2,50
C-Cu/2,5%	4,62	4,21
CA-Cu/2,5%	19,22	24,8

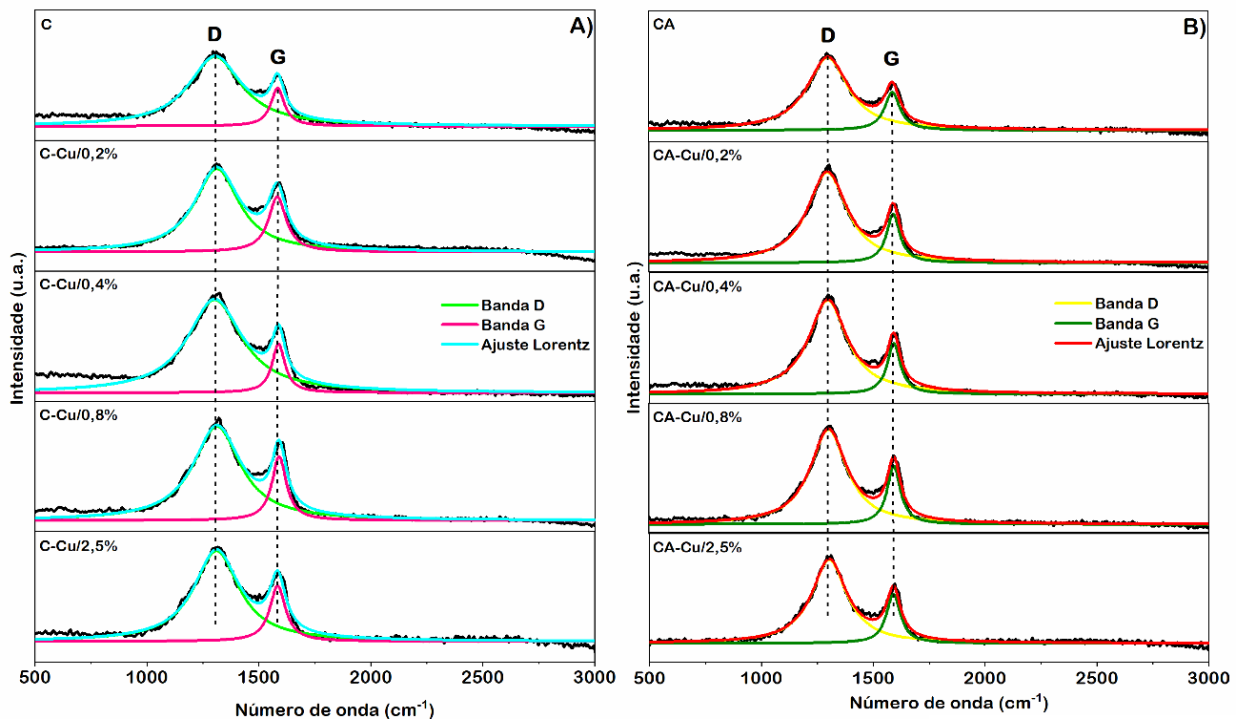
Fonte: Da autora (2025).

Isso ocorre, pois na pirólise, voláteis de baixo peso molecular, como compostos contendo enxofre, aromáticos leves e gás hidrogênio, são removidos resultando em material carbonáceo fixo, que em seguida, pelo processo de ativação, o material carbonáceo resultante sofre uma nova perda de massa, devido a remoção de carbono amorfo dos poros (Tripathi, 2018). Todos esses processos acarretam em perdas de material carbonáceo, aumentando a relação m/m de Cu no carvão ativado final.

3.2.3 Microscopia Raman

A análise Raman foi utilizada para determinar a qualidade do carbono de todas as amostras com número de onda na faixa entre 500 e 3000 cm^{-1} . A Figura 2 mostra os Espectros Raman das amostras de carvões (Figura 2A) e ativados (Figura 2B). Dois picos principais localizados em $\sim 1297\text{-}1311 \text{ cm}^{-1}$ (Banda D) e $\sim 1582\text{-}1593 \text{ cm}^{-1}$ (Banda G), são observados em todas as amostras (Tabela 4). Essas bandas estão relacionadas com a presença de carbono amorfo ou defeitos na estrutura grafítica (átomos de carbono com ligação sp^3) e ao alongamento de ligações C-C no anel hexagonal do carvão ativado (átomo de carbono com ligação sp^2), respectivamente, característicos de materiais carbonáceos (Pech; Maensiri, 2019; Zhang *et al.*, 2023; Schaffner *et al.*, 2022; Andrews *et al.*, 2022).

Figura 2 - Espectros de Raman A) Carvões C, C-Cu/0,2%, C-Cu/0,4%, C-Cu/0,8% e C-Cu/2,5% B) Carvões ativados CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%.



Fonte: Da autora (2025).

Para observação dessas bandas e demais parâmetros, um ajuste de múltiplos Lorentziano (maior valor de R^2 obtido – Tabela 4), foi utilizado (Pech; Maensiri, 2019). A Tabela 4 mostra os valores das razões entre as intensidades das bandas D e G, calculadas com base na área integrada dos picos correspondentes. Estes valores foram utilizados para estimar o grau de desordem (R) e o tamanho do cristal do plano (L_a) (Stojanovska; Kilic, 2019; Chiu;

Lin, 2019; Ahsaine *et al.*, 2018). Analisando a Tabela 4, com os dados organizados conforme se aumenta os teores de Cu, observa-se valores de R para carvões de 7,13; 7,90; 7,96; 4,80 e 4,64. Já para os carvões ativados, os valores de R são em torno de 5,14; 5,42; 5,48; 4,47 e 4,23. Assim, fica evidenciado que a ativação na presença de Cu diminui a razão R, ou seja, produz carvões ativados mais ordenados. Além disso, esse ordenamento também se deve ao fato de que a ativação com CO₂, faz com que o CO₂ reaja com carbono mais amorfo, dessa forma, sobram carbonos mais cristalinos e organizados.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos por meio dos Espectros de Raman das amostras, usando ajuste de Lorentz: números de onda das bandas D e G, razão de área integrada (AD/AG) e tamanho do cristal no plano.

Amostra	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	R=A _D /A _G	La (nm) = 4,4/R	X ²	R ² (Lorentziano)	R ² (Gaussiano)
C	1304,7	1583,7	7,13	0,62	1,96	0,94	0,91
CA	1300,6	1588,8	5,14	0,86	0,53	0,97	0,95
C-Cu/0,2%	1312,6	1582,6	7,90	0,56	2,45	0,98	0,96
CA-Cu/0,2%	1297,1	1591,6	5,42	0,81	1,27	0,98	0,95
C-Cu/0,4%	1302,6	1587,9	7,96	0,55	1,32	0,96	0,93
CA-Cu/0,4%	1297,6	1593,1	5,48	0,80	0,47	0,98	0,95
C-Cu/0,8%	1311,8	1589,7	4,80	0,92	0,77	0,98	0,96
CA-Cu/0,8%	1301,9	1593,3	4,47	0,98	0,28	0,99	0,96
C-Cu/2,5%	1310,5	1584,1	4,64	0,95	0,24	0,98	0,95
CA-Cu/2,5%	1302,8	1589,5	4,23	1,04	0,13	0,98	0,94

Fonte: Da autora (2025).

No entanto, mesmo tratando-se de estruturas mais ordenadas, em relação aos carvões, os valores de R obtidos para os materiais ativados, juntamente com os baixos valores de La (0,80 para 1,04 nm), sugerem a obtenção de estruturas altamente desordenadas, como também evidenciado por Stojanovska e Kilic (2019). Em geral estruturas mais organizadas de carbono possuem valores de R menores e valores de La maiores. Matvienko *et al.* (2022) obtiveram grafite nanoestruturado com valor de R de 1,71 e La de 33 nm. Outro ponto importante observado é que os carvões ativados CA-Cu/0,2% e CA-Cu/0,4% possuem valores de R maiores que CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%.

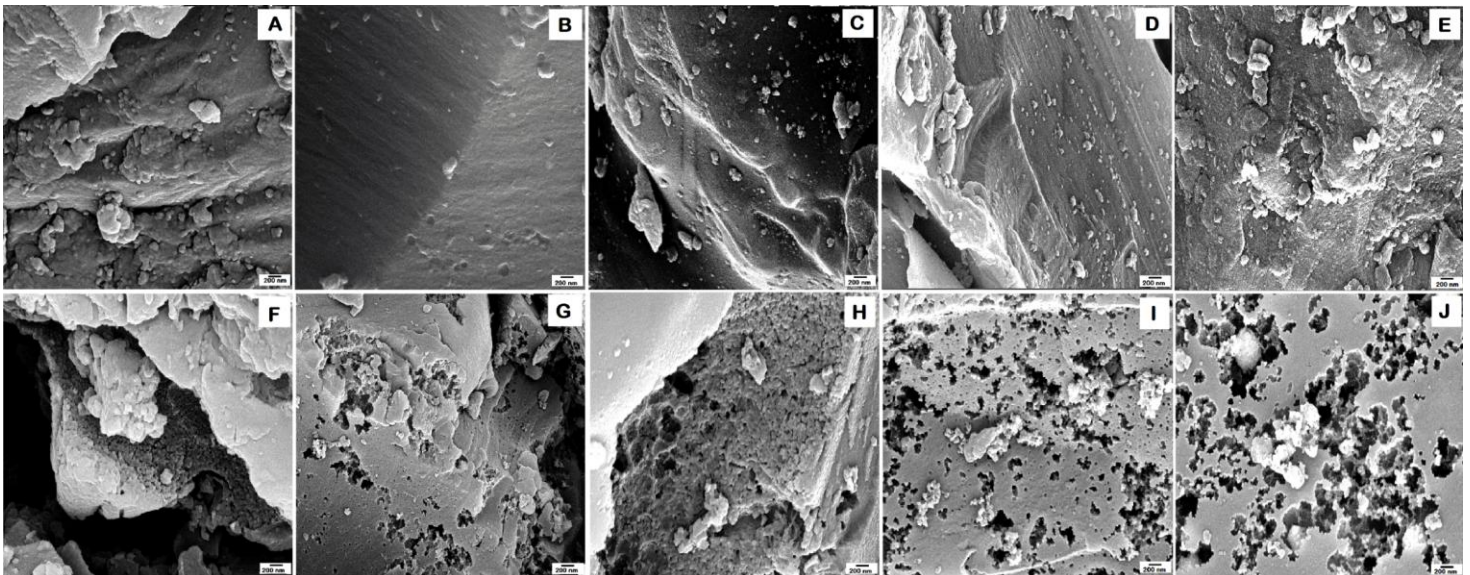
Esse fato indica que os dois primeiros materiais apresentam uma maior intensidade da banda D, o que sugere maior quantidade de defeitos nos carvões. Segundo Chiu e Lin (2019),

o defeito atua como sítio ativo para a realização das reações eletroquímicas e para a adsorção de íons. Isso mostra que o material CA-Cu/0,4% possui alta capacidade adsorptiva, pois apresenta o maior valor de R.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FE-SEM)

A análise de FE-SEM (Figura 3) foi utilizada para investigar a morfologia dos carvões ativados obtidos. Na Figura 3 (A), (B), (C), (D) e (E), correspondentes aos carvões contendo 0%, 0,2%, 0,4%, 0,8% e 2,5% de Cu, respectivamente, notam-se superfícies lisas, sem evidências de formação de poros. Já na Figura 3 (F), (G), (H), (I) e (J), correspondentes aos materiais contendo 0%, 0,2%, 0,4%, 0,8% e 2,5%, respectivamente, após a ativação físico-química com Cu e CO₂, verifica-se a formação de poros. Além disso, é notado que a maior introdução de Cu na composição das resinas favoreceu o aumento da porosidade o que justifica a diminuição das densidades aparentes, obtidas na Tabela 2.

Figura 3 - FE-SEM (A) C (B) C-Cu/0,2% (C) C-Cu/0,4% (D) C-Cu/0,8% (E) C-Cu/2,5 % (F) CA (G) CA-Cu/0,2% (H) CA-Cu/0,4% (I) CA-Cu/0,8% (J) CA-Cu/2,5%.



Fonte: Da autora (2025).

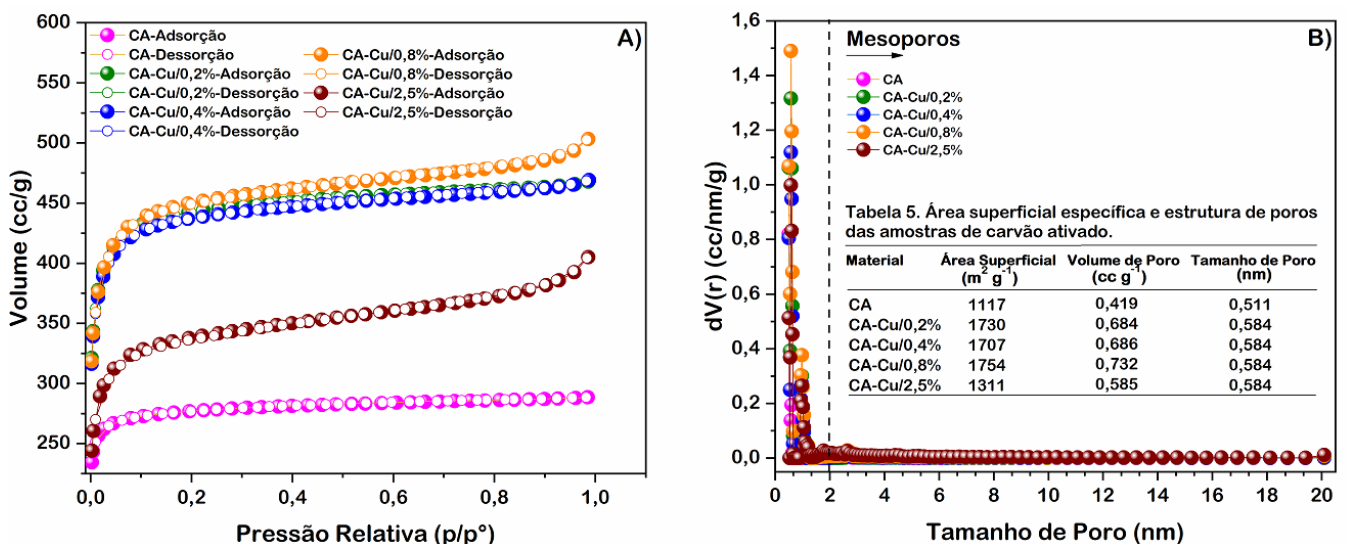
Aqui, o aumento da concentração do ativador químico, Cu, vai de acordo com o efeito do aumento da concentração de outros ativadores químicos reportados na literatura. Yakout e El-Deen (2016) investigaram o efeito da concentração do ativador químico ácido fosfórico e Budi *et al.* (2018) estudaram o efeito da concentração dos ativadores químicos NaOH e KOH.

Em ambos os estudos, foi constatado que o aumento da concentração desses ativadores causou um aumento da quantidade de poros, até mesmo causar um colapso incipiente no carbono.

3.2.5 Medida de Fisissorção de N₂

A Figura 4 mostra os resultados referentes a análise de medida de fisissorção de N₂ dos carvões ativados (CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%). Na Figura 4 A) é observado os dados referentes as isotermas de adsorção/dessorção obtidas para os materiais. De acordo com a classificação da IUPAC, para CA, a isoterma é do tipo I(A) e para os demais materiais, o perfil de isotermas se enquadram na classificação do tipo I(B), não apresentando nenhum tipo de histerese. Outros trabalhos reportados na literatura mostram o mesmo perfil isotérmico obtido para carvões ativados de alta área superficial (Ji; Li, 2021; Sirazi; Aslan, 2021; Luo *et al.*, 2023). As isotermas do tipo I(A) e I(B) são encontradas para materiais microporosos, sendo a diferença entre eles, o tamanho de microporos. As isotermas do tipo I(A) estão relacionadas ao preenchimento de ultramicroporos (poros de largura < 0,7 nm), enquanto as isotermas do tipo I(B) são obtidas pelo preenchimento de supermicroporos (poros de largura 0,7 nm – 2,0 nm) (Cychosz *et al.*, 2017; Thommes *et al.*, 2015).

Figura 4 - Medida de fisissorção de N₂ de CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5% A) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e B) Distribuição de poros.



Fonte: Da autora (2025).

A Figura 4 B) mostra a distribuição de poros dos carvões ativados, confirmando que se trata de materiais microporosos. Além disso, na Tabela 5 foi possível observar que na presença de cobre maiores valores de S_{BET} foram obtidas. Valores estes, que ficaram em torno de ~1700

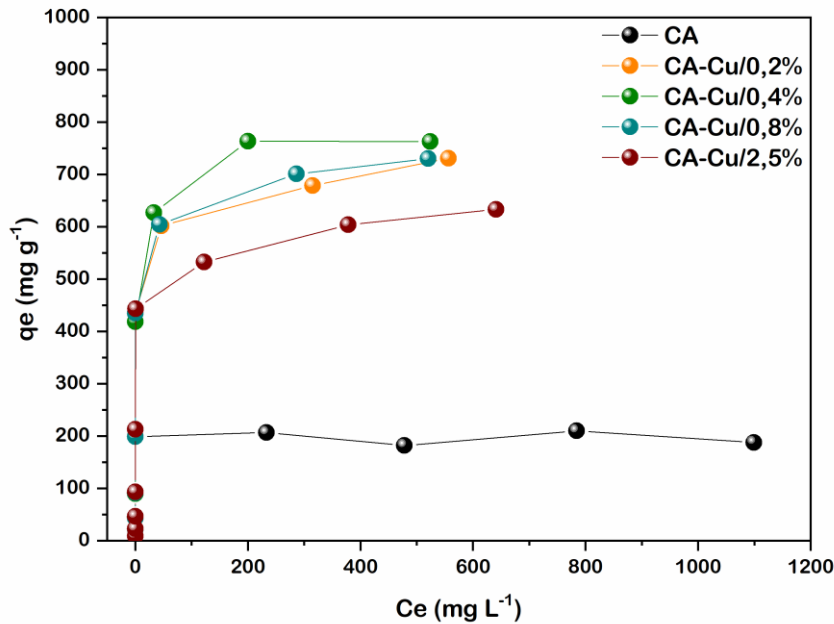
$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4% e CA-Cu/0,8%. Já para CA, que foi produzido apenas por ativação física, esse valor foi inferior ($1117 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$). Ademais, como visto na Tabela 5, o material CA apresentou um tamanho de poro máximo de $\sim 0,6 \text{ nm}$, tendo um tamanho médio de poros em torno de $\sim 0,511$ (Tabela 5). Já os demais materiais apresentaram tamanho de poro máximo próximo a $\sim 1,3 \text{ nm}$, tendo uma média de tamanho de poros equivalente a $\sim 0,584$. Portanto, o grande diferencial entre eles está relacionado ao volume de poros obtidos. Dentre eles, CA apresentou o menor tamanho de poros e o menor volume de poros ($0,419 \text{ cc g}^{-1}$), o que justifica a menor adsorção de N_2 e, conseqüentemente, menor S_{BET} . Já os demais, seguem uma tendência de volume de poros, sendo que $\text{CA-Cu/0,8\%} > \text{CA-Cu/0,2\%} > \text{CA-Cu/0,4\%} > \text{CA-Cu/2,5\%}$. Constatou-se ainda, que o aumento adicional do agente de ativação químico, Cu, para 2,5%, fez com que houvesse um colapso da estrutura de carbono, levando a diminuição do volume de microporos e do valor de S_{BET} ($1311 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), corroborando a diminuição de S_{AM} e d_{ap} na Tabela 2 e o que foi discutido na Figura 3 (Budi *et al.*, 2018).

3.3 Testes de adsorção

3.3.1 Isotermas de adsorção

A Figura 5 mostra os resultados referentes as isotermas de adsorção, obtidas para os carvões ativados. Os parâmetros experimentais de equilíbrio foram processados usando ajuste de três modelos isotérmicos não lineares, calculados por meio do software OriginLab Pro (2018) (Figura S10 – APÊNDICE A), em particular Langmuir, Freudlich e Temkin (Tabela 6) (Wang; Guo, 2020). O modelo de Langmuir se baseia no fato de que a adsorção ocorre em monocamada, em uma superfície estruturalmente homogênea, e que cada sítio adsorvente pode comportar apenas uma molécula adsorvente, sendo cada sítio de adsorção independente e equivalente, não havendo interação entre moléculas de adsorbato adsorvidas em locais vizinhos (Langmuir, 1918). Já o modelo de Freudlich, ao contrário do modelo de Langmuir, considera a heterogeneidade da superfície, em que a mesma pode ser utilizada para adsorção em multicamadas (Freudlich, 1906). Por outro lado, o modelo de Temkin também assume o processo de adsorção como sendo um processo em multicamadas, porém, ele leva em consideração as interações entre adsorvente e adsorbato (Temkin, 1940).

Figura 5 - Isotermas de adsorção obtidas para CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%, nas concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 e 1250 mg L⁻¹ de AM à 25 ± 2°C.



Fonte: Da autora (2025).

De acordo com a Tabela 6, levando em consideração os coeficientes de determinação R^2 e avaliando os menores valores do teste qui-quadrado (χ^2) de cada modelo isotérmico, nota-se que o modelo de Langmuir é o que se ajusta melhor aos perfis das isotermas de adsorção, obtidos para todos os carvões ativados ($R^2 > 0,90$), indicando uma natureza monomolecular de adsorção. Um adequado ajuste aos modelos também é verificado quando os valores de qm (mg g⁻¹) teóricos se aproximam aos valores experimentais. Observando os parâmetros de Langmuir, os valores da constante de Langmuir (K_L) para CA foi a maior dentre todos os materiais, a constante reflete na razão entre a taxa de adsorção e dessorção do material, indicando o quão forte as moléculas de adsorbato se ligam na superfície do adsorvente (Lawtae; Tangsathitkulchai, 2021). Já o parâmetro R_L indica a natureza da adsorção, em que valores de $R_L > 1$, $R_L = 1$ e $0 < R_L < 1$, refletem que a adsorção é desfavorável, linear e favorável, respectivamente. Levando isso em consideração, de acordo com a Tabela 6, todos os materiais apresentaram adsorções favoráveis, visto que todos os valores de R_L foram menores que 1 (Wang; Guo, 2020).

Tabela 5 - Parâmetros calculados pelos ajustes não lineares das isotermas de Freundlich, Langmuir e Temkin para o processo de adsorção de AM em CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%.

Materiais		CA	CA-Cu/0,2%	CA-Cu/0,4%	CA-Cu/0,8%	CA-Cu/2,5%
Modelos isotérmicos	Parâmetros					
Valor experimental	q_m (mg g ⁻¹)	210	731	763	730	633
Freundlich	K_F (L g ⁻¹)	43,46	128,34	137,00	127,13	79,27
$qe = K_F C_e^{1/n_F}$	n_F	4,29	3,46	3,36	3,37	2,96
	χ^2	1,39	22,52	26,90	23,08	7,46
	R^2	0,86	0,78	0,77	0,78	0,91
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	205	739	815	754	637
$qe = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L (L mg ⁻¹)	0,119	0,08	0,07	0,08	0,05
	χ^2	0,30	9,29	8,64	9,30	1,80
$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	R^2	0,97	0,91	0,93	0,91	0,98
	R_L	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03
Temkin	K_T (L g ⁻¹)	2,06	1,04	0,93	0,98	0,81
$qe = \beta \ln(K_T C_e)$	b_T	88,40	20,12	17,70	19,46	23,57
	β (J mol ⁻¹)	28,23	124,01	141,00	128,25	105,86
$\beta = \frac{RT}{b_T}$	χ^2	0,70	12,01	12,60	12,04	2,02
	R^2	0,93	0,88	0,89	0,88	0,98

Fonte: Da autora (2025).

A capacidade máxima de adsorção (q_m) de AM obtida para os carvões ativados segue uma tendência similar as isotermas de adsorção encontradas na análise de medida de fisissorção de N₂ (Figura 4A), sendo CA-Cu/0,4% > CA-Cu/0,8% > CA-Cu/0,2% > CA-Cu/2,5% > CA. O valor de q_m maior para CA-Cu/0,4% (815 mg g⁻¹), pode estar relacionado a sua estrutura carbonácea, como visto pela análise de Raman, e pela diferença de molécula de adsorbato empregado em cada um dos experimentos. A molécula de AM (Largura de 0,72 nm e comprimento de 1,43 nm) e N₂ (0,364 nm) possuem tamanhos diferentes, o que pode ocasionar diferenças na capacidade máxima de adsorção e, conseqüentemente, na área superficial específica obtida por S_{AM} e por S_{BET} , como mostrado na Figura S11 (APÊNDICE A) (Li *et al.*,

2022; Zhang *et al.*, 2022). Embora a adsorção de AM em microporos seja dificultada, devido ao seu tamanho, os dados de adsorção das isotermas vão de acordo com o evidenciado na análise de medida de fisissorção de N₂ (Figura 4B), em que CA apresenta a menor capacidade adsortiva de AM em decorrência de apresentar volume e tamanho de microporos menores, seguido de CA-Cu/2,5%, que apesar de apresentar tamanho médio de poro semelhante aos demais carvões ativados contendo Cu, ele possui um menor volume de poros, dentre eles. Na literatura são reportados vários materiais, que mesmo possuindo apenas microporos em sua estrutura, são capazes de adsorver a molécula de AM (Yu *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2017; El-salamony *et al.*, 2017).

3.3.2 Cinética de adsorção

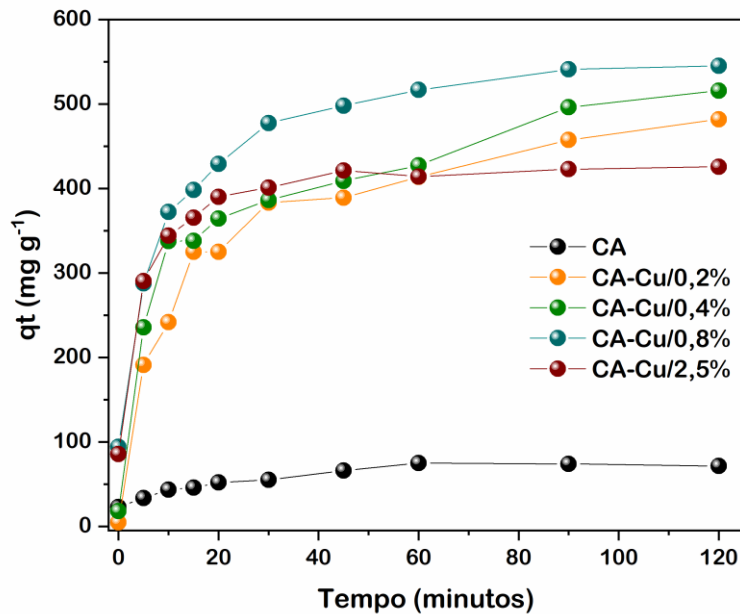
A Figura 6 mostra os resultados referentes as cinéticas de adsorção, obtidas para os carvões ativados. Os parâmetros experimentais, na condição de equilíbrio, foram processados usando ajuste de três modelos de regressão cinética não linear, calculados por meio do software OriginLab Pro (2018) (Figura S12 – APÊNDICE A), em particular, o modelo de pseudo primeira ordem (Lagergren, 1898), modelo de pseudo segunda ordem (Ho; Makay, 1999) e difusão intrapartícula (Weber; Morris, 1963) (Tabela 7). As curvas cinéticas (Figura 6) mostram um rápido aumento das quantidades adsorvidas de AM nos primeiros 30 min, seguido por um aumento lento antes de atingir o equilíbrio, em aproximadamente 120 min.

De acordo com Heidarinejad *et al.* (2018) e Li *et al.* (2022), a maior remoção de AM no início do processo de adsorção, relaciona-se à existência de maior concentração de AM na solução e de mais sítios ativos vagos na superfície adsorvente, durante este período. Após um determinado tempo, as quantidades reduzidas levam a um aumento insignificante na adsorção de AM. Isso mostra que os carvões ativados desenvolvidos, são capazes de fazer rápidas adsorções, quando comparado a outros carvões ativados reportados na literatura (Yadav *et al.*, 2020; Lawtae; Tangsathitkulchai, 2021), sendo que o valor q_t aumenta da seguinte forma: CA-Cu/0,8% > CA-Cu/0,4% > CA-Cu/0,2% > CA-Cu/2,5% > CA.

Por meio dos dados expostos na Tabela 7, o melhor ajuste dos dados cinéticos, foi obtido em decorrência da análise do coeficiente de determinação (R^2) e avaliando os menores valores do teste qui-quadrado (χ^2). De acordo com esse parâmetro, o modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que proporcionou melhor ajuste em relação ao modelo de pseudo primeira ordem, como também relatado por diversos outros trabalhos que desenvolveram carvões ativados (Aloui *et al.*, 2021; Ibrahim; Souleeman; Salloum, 2021; Yadav *et al.*, 2020; Joshiba *et al.*,

2022). Isso implica que a adsorção ocorre predominantemente por quimissorção. Esse modelo assume que a reação química entre o adsorvente e o adsorbato controla a taxa do processo de adsorção, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre eles (Heidarinejad *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2022; Chagas *et al.*, 2019; Madhusa *et al.*, 2023).

Figura 6 - Cinética de adsorção obtidas para CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%, nas concentrações de 250 mg L⁻¹ e 750 mg L⁻¹ de AM à 25 ± 2°C.



Fonte: Da autora (2025).

Os valores obtidos de k_2 (constante de velocidade de pseudo segunda ordem) aumentam conforme se aumenta a porcentagem do metal Cu na superfície do carvão ativado, de 0% a 2,5%, o que indica que a cinética de adsorção foi favorecida pela presença do Cu. Isso também foi evidenciado no trabalho de Chagas (2017), quando avaliou a cinética de adsorção de óxidos de ferro nanoestruturados, estabilizados por quitosana. Além disso, os valores de q_e seguem a mesma tendência que os valores de qt , na Figura 6. Isso pode estar relacionado ao volume de poros encontrado pela análise de medida de fisissorção de N₂, que mostra uma mesma tendência entre os materiais.

Ademais, o modelo de pseudo segunda ordem, assume ainda, que o processo de adsorção inclui difusão do filme líquido externo, processos de adsorção superficial e difusão intrapartícula, e que a taxa de adsorção é determinada pelo número de locais de adsorção

desocupados na superfície adsorvente (Albadarin *et al.*, 2017). Portanto, como pode ser visto na Tabela 7, o modelo de difusão intrapartícula, também foi avaliado.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos de adsorção calculados para CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%, através de modelos cinéticos de regressão não linear.

Modelos cinéticos	Parâmetros	CA	CA-Cu/0,2%	CA-Cu/0,4%	CA-Cu/0,8%	CA-Cu/2,5%
Modelo de pseudo primeira ordem $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	k_1 (min ⁻¹)	0,09	0,08	0,11	0,13	0,21
	q_e (mg g ⁻¹) ± SD	69,63 ±4,34	437 ±16,65	447,89 ±21,44	509,93 ±15,31	409,06 ±6,93
	R^2	0,80	0,95	0,91	0,95	0,97
	χ^2	0,07	1,04	2,10	1,15	0,30
Modelo de pseudo segunda ordem $q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,74.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴	2,82.10 ⁻⁴	3,37.10 ⁻⁴	7,47.10 ⁻⁴
	q_e (mg g ⁻¹) ± SD	76,66 ±4,74	501,63 ±18,45	507,34 ±23,17	561,38 ±7,03	442,03 ±6,10
	R^2	0,88	0,98	0,95	0,99	0,99
	χ^2	0,04	0,52	1,08	0,12	0,13
Modelo de difusão intrapartícula $q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	7,30	59,92	47,85	56,38	43,76
	Estágio I C_i (mg g ⁻¹)	17,34	55,29	138,96	176,12	197,08
	R^2	0,98	0,99	0,95	0,97	0,98
	Estágio II k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	-1,10	22,24	27,11	11,29	4,64
	C_i (mg g ⁻¹) ± SD	83,78	241,45	225,42	426,69	376,78
	R^2	0,91	0,99	0,96	0,93	0,97

Fonte: Da autora (2025).

Esse modelo considera 4 etapas consecutivas: (I) Transferências do soluto da solução para a superfície externa do adsorvente; (II) Transferência através dos poros internos do adsorvente; (III) Difusão do líquido no interior dos poros; (IV) Adsorção e dessorção ocorrendo entre os poluentes e os sítios ativos (Joshiba *et al.*, 2022; Benjelloun *et al.*, 2021). A curva de difusão intrapartícula pode incluir várias sessões em linha reta, com cada seção correspondendo a uma etapa do processo de adsorção. De acordo com a Figura S12 (APÊNDICE A), o modelo de difusão intrapartícula para os materiais propostos, reflete em gráficos com duas porções lineares, distinguindo dois estágios de adsorção, sendo que a linha reta não passa pela origem (0,0), confirmando que a quimissorção e a difusão do filme foram as etapas limitantes da taxa

de adsorção, de acordo com Joshiba *et al.* (2022), Wang e Guo (2020) e Yadav *et al.* (2020). Isso corrobora com o modelo cinético de pseudo segunda ordem.

O primeiro estágio, responsável pela maior parte da adsorção, representa a adsorção gradual na superfície do adsorvente, enquanto o segundo estágio representa a fase de equilíbrio lento, quando o AM ocupa todos os sítios ativos no adsorvente e a adsorção máxima é alcançada. Isso pode ser verificado por meio das constantes de taxa de difusão intrapartícula (Tabela 7), em que k_{id} do estágio 2 diminui em relação a k_{id} do estágio 1 e, também, pela espessura da camada limite, em que houve um aumento de C_i 1 para C_i 2, indicando que houve resistência à difusão externa no último estágio de adsorção (Heidarinejad *et al.*, 2018; Chagas *et al.*, 2019).

3.3.3 Influência do Cu na adsorção de AM

Como forma de verificar a influência do Cu no processo de adsorção do AM, um teste de remoção de Cu da estrutura do carvão ativado, CA-Cu/0,4% (carvão ativado com maior valor de q_m obtido no teste de isotermas de adsorção), foi conduzido. A Figura 7A, mostra a comparação dos resultados referentes as isotermas de adsorção do material na presença de cobre (CA-Cu/0,4%) e após o processo de remoção de cobre (CA-sem cobre). Assim, os ajustes não lineares foram aplicados (Langmuir, Freundlich e Temkin) para ambos os materiais (Figura S13 e Tabela S1 – APÊNDICE A).

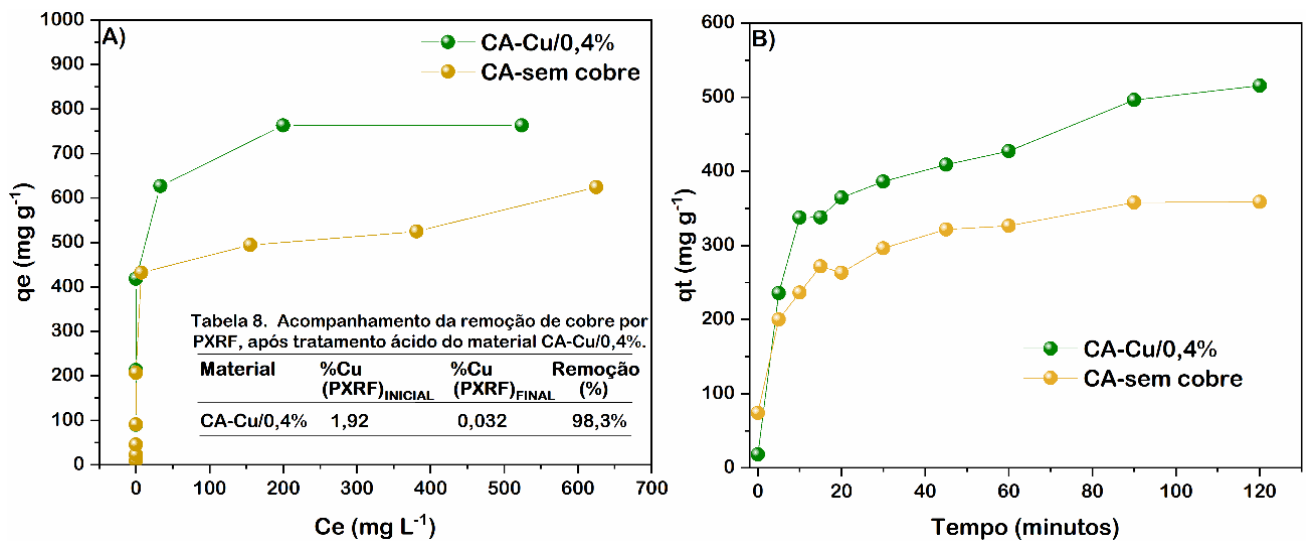
De acordo com o valor de R^2 , o modelo que melhor se ajustou, para ambos os casos, foi o modelo de Langmuir. Através desse modelo foi possível observar uma diminuição de cerca de 30% da capacidade máxima de adsorção (q_m) de AM, devido a remoção de Cu do material. Constatação esta, verificada pela análise de PXRF (Tabela 8), que mostra uma remoção de ~98,3% de Cu. Além disso, de acordo com o valor de R_L , o processo de adsorção ainda se mostra favorável ($0 < R_L < 1$).

Segundo Zhu *et al.* (2021), a introdução de Cu em sistemas fotocatalíticos aumenta a capacidade de adsorção do substrato e o número de sítios ativos. Shu *et al.* (2017) mostraram que a introdução de Cu em carvão ativado, aumentou significativamente a sua capacidade de adsorção. Já Xue *et al.* (2015) observaram que a dopagem de carvão ativado com Cu melhorou a condição físico-química, propriedade e desempenho de adsorção dos carvões produzidos. Por outro lado, Shao *et al.* (2021) apontam que a atração eletrostática e a interação de complexação entre Cu^0/Cu^{2+} e o corante catiônico malaqueta green, são propostas como a principal razão para que o biochar desenvolvido alcançasse excelente capacidade de adsorção.

Portanto, mediante ao que já é documentado pela literatura, o Cu em estruturas carbonáceas pode atuar de diferentes formas, que contribuem no processo de adsorção do carvão. Assim, sua remoção pode alterar a química de superfície do carvão, diminuindo os sítios ativos disponíveis e, conseqüentemente, causando mudanças em sua estrutura porosa, podendo obstruir poros menores ou alterar a distribuição de tamanho de poros. Além disso, sua remoção também pode modificar a carga superficial do carvão ativado, diminuindo as interações eletrostáticas entre o carvão e os poluentes carregados. Todos esses fatores podem explicar a redução da capacidade adsorptiva observada no carvão.

Por outro lado, nota-se que a metodologia empregada é eficiente, sendo possível obter carvões ativados com pequenas quantidades de Cu, o que aumenta ainda mais a versatilidade do material para diversas aplicações.

Figura 7 - Estudo de adsorção A) Isotermas de adsorção de CA-Cu/0,4% e CA-sem cobre, nas concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 e 1250 mg L⁻¹ de AM à 25 ± 2°C B) Cinética de adsorção de CA-Cu/0,4% e CA-sem cobre, na concentração de 750 mg L⁻¹ de AM.



Fonte: Da autora (2025).

Já a Figura 7B mostra a comparação entre os resultados referentes a cinética de adsorção entre CA-Cu/0,4% e CA-sem cobre. Os ajustes não lineares foram aplicados (Pseudo primeira ordem e Pseudo segunda ordem) para ambos os materiais (Figura S13 e Tabela S2 – APÊNDICE A). Como anteriormente, de acordo com o valor de R^2 , o modelo que melhor se ajustou, para ambos os casos, foi o modelo de pseudo segunda ordem. De acordo com o valor de q_e é observado uma redução de 30% na capacidade adsorptiva de AM, isso é referente aos fatores adsorptivos impactados pela ausência do Cu, já discutidos anteriormente.

No entanto, percebe-se um aumento no valor da constante k_2 , mesmo reduzindo a quantidade de Cu no material. Isso pode estar relacionado com a lavagem ácida, usada para remover o Cu. A lavagem ácida pode ocasionar mudanças na estrutura porosa do carvão, assim como, alterar a química de superfície, por meio de formação de grupos funcionais ácidos (Somyanonthanakun *et al.*, 2023; Spencer *et al.*, 2024). Esses fatores podem impactar na taxa de velocidade de adsorção do material, mesmo na ausência de Cu.

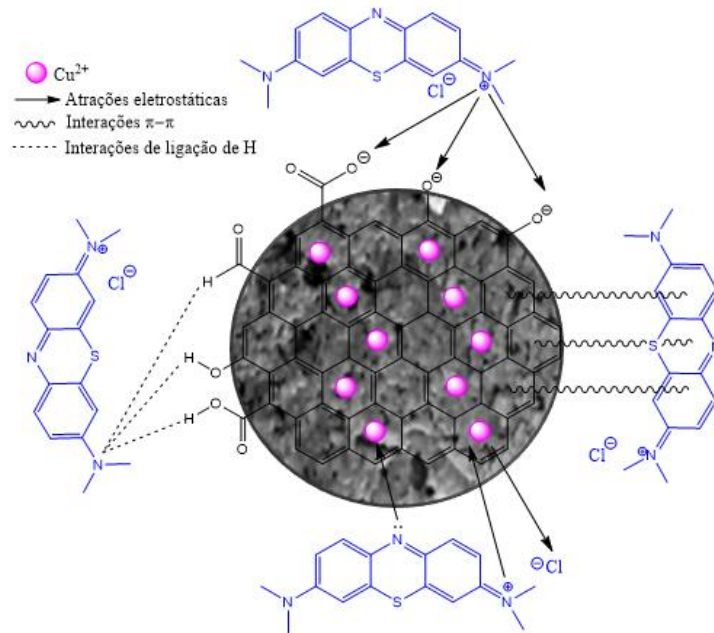
Wang e Zhu (2007) estudaram o efeito do tratamento ácido na adsorção de corantes, como AM, em carvões ativados. Eles observaram um aumento no valor da constante k_2 quando usaram HCl e HNO₃, para lavar o carvão. Já Mahardiani *et al.* (2020) observaram que o tratamento com HNO₃ reduziu o valor de k_2 . De acordo com Somyanonthanakun *et al.* (2023), k_2 pode aumentar ou diminuir, de acordo com a concentração de HNO₃. Portanto, é de se esperar uma alteração em k_2 , devido a lavagem ácida com HCl.

O modelo de difusão intrapartícula também foi aplicado (Figura S13 e Tabela S2 – APÊNDICE A) e mostra perfis análogos aos descritos anteriormente, divididos em dois estágios. O valor de k_{id} do estágio 2 diminui em relação a k_{id} do estágio 1, mostrando que a adsorção inicial é rápida e depois se torna lenta, até atingir o equilíbrio. Da mesma forma, C_i 2 aumenta em relação a C_i 1, indicando resistência a difusão externa no último estágio de adsorção.

3.3.4 Mecanismo de adsorção

Com base na análise de FTIR, Microscopia Raman e nas descobertas cinéticas deste trabalho, uma representação do processo de adsorção usando CA-Cu/0,4% é proposto, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Ilustração da possível interação entre a superfície de CA-Cu/0,4% e o corante AM, incluindo atração eletrostática, interações de ligação de hidrogênio e interações π - π .



Fonte: Da autora (2025).

A composição química do carvão ativado é baseada em átomos de carbono sp^2 e sp^3 (Figura 2) interligados em uma estrutura majoritariamente amorfa e de acordo com a Figura S9 (APÊNDICE A), grupos funcionais como $\text{C}=\text{O}$ (lactonas, cetonas, aldeído), $-\text{OH}$ e $-\text{C}-\text{O}-$ (álcool, fenol, ácido carboxílico) estão presentes.

Devido a atmosfera oxidante (CO_2) em que foi conduzida a ativação do carvão, acredita-se que o cobre se encontra, predominantemente, na sua forma oxidada, CuO . A atração eletrostática e a interação de complexação de superfície entre Cu^{2+} e o corante catiônico AM, são propostas como uma das razões para atingir excelente capacidade de adsorção (Shao *et al.*, 2021). Devido ao efeito de coordenação, a superfície Cu^{2+} é capaz de absorver íons Cl^- , provenientes de AM, para formar uma superfície negativa, e então, a superfície carregada negativamente adsorve os cátions AM positivos (Pei *et al.*, 2016; Shao *et al.*, 2021). Além disso, complexos Cu^{2+} -AM podem ser formados com os átomos de Cu coordenados por um átomo de nitrogênio do anel fenotiazínico do AM (Sabirov; Kadirova, 2023).

Ademais, o processo de adsorção também pode ser conduzido por atrações eletrostáticas entre grupos funcionais oxigenados (grupos ácidos ou carregados negativamente) na superfície do CA-Cu/0,4% e as espécies de corante AM catiônico. A interação de ligação de hidrogênio entre átomos de hidrogênio na superfície do CA-Cu/0,4% e os átomos de nitrogênio no corante AM, é outro fator possível. Na verdade, as ligações de hidrogênio são preferíveis entre grupos

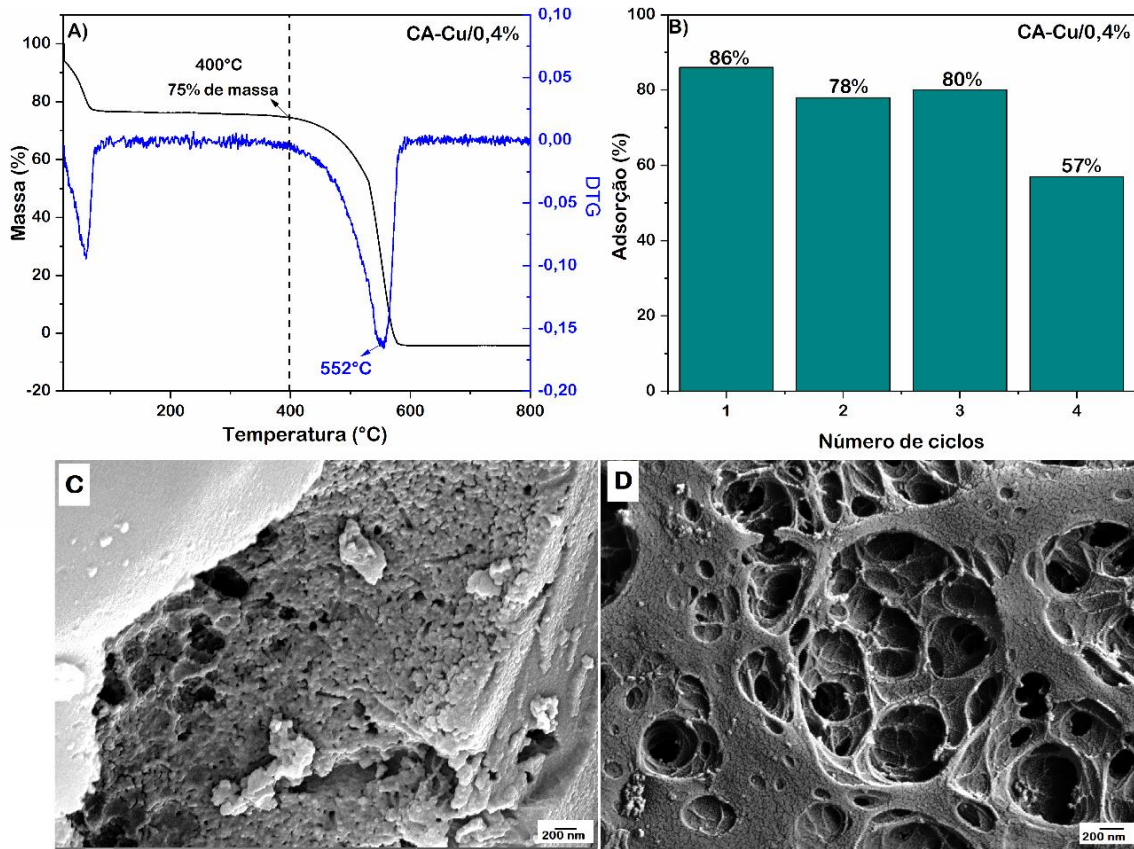
funcionais de oxigênio, como grupos hidroxila (-OH) e carbonila (-C=O) com compostos orgânicos (Jawad *et al.*, 2021). Além do mais, interações doador-aceitador de elétrons π - π podem ocorrer entre o esqueleto hexagonal de CA-Cu/0,4% e anéis aromáticos do corante AM (Jawad *et al.*, 2020).

3.3.5 Regeneração de CA-Cu/0,4%

A reutilização do carvão ativado (CA) é de grande importância tanto do ponto de vista econômico, quanto ambiental, e oferece diversas vantagens, especialmente em processos de purificação, adsorção e filtração. Como forma de verificar a reutilização do material CA-Cu/0,4% para o processo de adsorção, um teste foi conduzido primeiramente pela regeneração da estrutura do material com aumento da temperatura (Figura 9A). A temperatura de limpeza do carvão, por meio da calcinação usando forno mufla, para cada etapa de reuso, foi estipulada de acordo com análise termogravimétrica do material. Conforme a Figura 9A, a temperatura escolhida foi de 400°C, em que não são observadas grandes perdas do carvão ativado. Segundo a Figura 9B, CA-Cu/0,4% mantém um alto poder adsorvente até o terceiro ciclo de reuso, sofrendo uma queda de ~30% na eficiência de adsorção, no quarto ciclo.

Essa queda na eficiência adsorvente do material pode estar relacionada com a deterioração da estrutura carbonácea. As Figuras 9C e 9D, mostram as imagens FE-SEM de CA-Cu/0,4%, antes do reuso e após 4 ciclos de reuso. É possível observar que, após 4 ciclos de reuso, houve um alargamento dos poros, indicando uma danificação da estrutura do carvão. Sendo esse fator, provavelmente, o responsável pela diminuição da capacidade de adsorção do material. Outros trabalhos que realizaram regeneração térmica de carvão ativado, também evidenciaram esse colapso da estrutura carbonácea, por meio de análise microscópica (Ledesma *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2020; Shi *et al.*, 2024).

Figura 9 - Estudo de reuso do material CA-Cu/0,4% usando forno mufla A) Curva TG/DTG do CA-Cu/0,4%, B) Ciclos de reuso do material CA-Cu/0,4% C) FE-SEM de CA-Cu/0,4% e D) FE-SEM de CA-Cu/0,4%-pós reuso.



Fonte: Da autora (2025).

A regeneração de carvão ativado por tratamento térmico, por si só, é uma metodologia já bastante realizada na literatura. No entanto, na maioria dos casos, são utilizados gases inertes para conduzir o processo, o que causa um aumento dos custos de produção (Nasir; Indiran; Zaim, 2020; Cheng; Yang; Hsieh, 2007; Ledesma *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2020; Shi *et al.*, 2024). Com isso, a regeneração por meio de calcinação em forno mufla, mostra-se eficiente para a recuperação de material carbonáceo, como também reportado por Rojas-Valencia *et al.* (2020), em que o AM adsorvido é transformado em CO e CO₂, sendo possível a aplicar o material em outros ciclos de reuso. Isso se torna interessante, visto que, o carvão ativado disponível comercialmente possui custo elevado (Nasir; Indiran; Zaini, 2020).

4. CONCLUSÕES

Por meio dos resultados de síntese dos carvões ativados, aplicando as condições otimizadas do novo processo de ativação físico-química (Fluxo de CO₂ = 0,3 L min⁻¹, t = 90 min, T = 900°C), inferiu-se que os menores teores de cobre introduzidos nas resinas fenólicas favoreceram rendimentos maiores de carvão ativado, com menores valores de *Burn-off*, ainda,

em menor tempo de ativação. Além disso, proporcionou um aumento da área superficial específica e aumento da densidade aparente dos carvões, mostrando que o material ótimo desenvolvido foi o CA-Cu/0,4% ($S_{AM} = 1572,95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Os resultados das caracterizações realizadas neste trabalho demonstram que os carvões ativados desenvolvidos possuem poucos grupos funcionais (FTIR). A distribuição do metal Cu é homogênea nas estruturas carbonáceas desenvolvidas (PXRF). Os carvões ativados possuem estruturas predominantemente amorfas, apresentando valor de R maior para o material CA-Cu/0,4% (Raman). O aumento da porcentagem de Cu reflete em carvões mais porosos, até próximo ao colapso da estrutura, como visto em CA-Cu/2,5% (FE-SEM). Isso também é confirmado pela análise de medida de fisissorção de N_2 , verificado por meio da diminuição do volume de poros e de S_{BET} . Além disso, esta mesma análise foi capaz de mostrar a influência da ativação físico-química com $\text{Cu} + \text{CO}_2$ no desenvolvimento de área superficial específica, obtendo-se valores de S_{BET} de $\sim 1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, quando comparado ao processo físico usando CO_2 ($S_{BET} = 1117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Os resultados referentes aos testes adsorptivos, mostram que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados, inferindo que a adsorção ocorre em monocamada. Além disso, o material CA-Cu/0,4% apresentou a maior capacidade de adsorção para AM. Em relação a cinética de adsorção, o melhor ajuste obtido foi o de pseudo segunda ordem, que também corrobora o modelo de difusão intrapartícula. Com base nos modelos, os valores de k_2 mostraram-se dependentes das quantidades de cobre nos carvões, porém, os valores de q_e dependem do volume de poros do material, corroborando a análise de medida de fisissorção de N_2 .

O teste de remoção de cobre da estrutura do carvão CA-Cu/0,4%, mostrou que a metodologia aplicada é eficiente, removendo cerca de 98,3% de Cu do material, o que o torna mais versátil. Além disso, é verificada a importância do Cu no processo de adsorção, visto que, sua remoção acarretou diminuição de 30% da capacidade de remoção do AM, o que também pôde ser analisado por meio do mecanismo proposto. Neste trabalho, também foi possível avaliar a regeneração do carvão ativado, evidenciando que CA-Cu/0,4% pode ser reutilizado por até 3 ciclos, sem perda de eficiência.

Portanto, a metodologia aqui desenvolvida, mostra que o Cu é capaz de catalisar o CO_2 na produção de carvões ativados de elevadas áreas superficiais específicas, favorecendo o desenvolvimento de materiais versáteis, reutilizáveis e de grande valor agregado. Ademais, a metodologia proposta também poderá ser aplicada para resíduos de resina fenólica (baquelite), o que diminui custos de produção, dando uma destinação final para o resíduo, visto que, a produção residual de plásticos termofixos é um problema atual.

REFERÊNCIAS

- ADLAK, K. *et al.* Physicochemical activation and palletisation of *Azadirachta indica* wood carbons for increased biomethane adsorbed energy storage. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 155, p. 105102, maio 2021.
- AHSAINE, H. A. *et al.* Cationic dyes adsorption onto high surface area ‘almond shell’ activated carbon: kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. **Materials Today Chemistry**, v. 8, p. 121-132, jun. 2018.
- ALBADARIN, A. B. *et al.* Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 264-272, jan. 2017.
- ALLOUI, A. *et al.* Biosorption of some pharmaceutical compounds from aqueous medium by *Luffa cylindrica* fibers: application of the linear form of the redlich-peterson isotherm equation. **Desalination And Water Treatment**, v. 214, p. 367-378, 2021.
- ANDREWS, J. *et al.* Electrochemical storage reactions of hydrogen in activated carbon from phenolic resin. **Catalysis Today**, v. 397-399, p. 155-164, ago. 2022.
- BALOU, S.; BABAK, S. E.; PRIYE, A. Synergistic Effect of Nitrogen Doping and Ultra-Microporosity on the Performance of Biomass and Microalgae-Derived Activated Carbons for CO₂ Capture. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 38, p. 42711-42722, 26 ago. 2020.
- BARCZAK, B. *et al.* Exploring synergistic effects in physical-chemical activation of *Acorus calamus* for water treatment solutions. **Journal Of Environmental Management**, v. 347, p. 119000, dez. 2023.
- BENJELLOUN, M. *et al.* Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: their application to dye types. **Arabian Journal Of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103031, abr. 2021.
- BORGES, S. G. **Síntese e caracterização de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca aplicáveis no processo de pultrusão**. 2004. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- BORGES, W. M. S. *et al.* Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativado em forma de briquete. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 21, n. 4, p. 930-942, dez. 2016.
- BORGES, W. M. S. *et al.* Activated Carbon from Candeia Wood Wastes: production, characterization and evaluation of the adsorptive potential. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1952-1967, 2015.
- BOTOMÉ, M. L. *et al.* Preparation and characterization of a metal-rich activated carbon from CCA-treated wood for CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 614-621, ago. 2017.

BUDI, E. *et al.* Adsorption and Pore of Physical-Chemical Activated Coconut Shell Charcoal Carbon. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 335, p. 012007, abr. 2018.

CHAGAS, P. M. B. *et al.* Chitosan-iron oxide hybrid composite: mechanism of hexavalent chromium removal by central composite design and theoretical calculations. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 26, n. 16, p. 15973-15988, 8 abr. 2019.

CHAGAS, P. M. B. **Compósitos híbridos: aplicações catalíticas e oxidativas em processos ambientais**. 2017. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agroquímica, Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

CHANG, F. *et al.* Copper-Based Catalysts for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction to Multicarbon Products. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 5, n. 3, p. 1-35, 2 ago. 2022.

CHENG, M; YANG, S.; HSIEH, C. Thermal Regeneration of Activated Carbons Exhausted with Phenol Compound. **Separation Science And Technology**, v. 42, n. 3, p. 639-652, fev. 2007.

CHIU, Y.; LIN, L. Effect of activating agents for producing activated carbon using a facile one-step synthesis with waste coffee grounds for symmetric supercapacitors. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 101, p. 177-185, ago. 2019.

CUONG, D. V.; HOU, C. Engineered biochar prepared using a self-template coupled with physicochemical activation for highly efficient adsorption of crystal violet. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 139, p. 104533, out. 2022.

CUONG, D. V. *et al.* Meso/micropore-controlled hierarchical porous carbon derived from activated biochar as a high-performance adsorbent for copper removal. **Science Of The Total Environment**, v. 692, p. 844-853, nov. 2019.

CYCHOSZ, K. A. *et al.* Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 389-414, 2017.

DESTYORINI, F. *et al.* Temperature driven structural transition in the nickel-based catalytic graphitization of coconut coir. **Diamond And Related Materials**, v. 117, p. 108443, ago. 2021.

EL-SALAMONY, R. A. *et al.* Titania modified activated carbon prepared from sugarcane bagasse: adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. **Environmental Technology**, v. 38, n. 24, p. 3122-3136, mar. 2017.

FREITAS, J. V.; RUOTOLO, L. A. M.; FARINAS, C. S. Adsorption of inhibitors using a CO₂-activated sugarcane bagasse fly ash for improving enzymatic hydrolysis and alcoholic fermentation in biorefineries. **Fuel**, v. 251, p. 1-9, set. 2019.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

GANJOO, R. *et al.* Activated Carbon: Fundamentals, Classification, and Properties. In: VERMA, C. and Quraishi M. A. **Activated Carbon: Progress and Applications**. Royal Society Of Chemistry, 2023. p. 1-450.

GAUR, V.; SHARMA, A.; VERMA, N. Preparation and characterization of ACF for the adsorption of BTX and SO₂. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, v. 45, n. 1, p. 1-13, jan. 2006.

GUPTA, S. V.; AHMARUZZAMAN, M. Development of efficient magnetic Fe₂O₃-activated Bakelite nanocomposite as an adsorbent for removal of Victoria blue dye from water. **International Journal Of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, n. 19, p. 7953-7968, 11 jan. 2021.

HASSAN, M. F. *et al.* Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A comparative review. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 145, p. 104715, jan. 2020.

HEIDARINEJAD, Z. *et al.* Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Date Press Cake by low frequency ultrasound. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 264, p. 591-599, ago. 2018.

HO, Y.S.; MAKAY, G. Pseudo-second-order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

IBRAHIM, M.; SOULEIMAN, M.; SALLOUM, A. Methylene blue dye adsorption onto activated carbon developed from Calicotome villosa via H₃PO₄ activation. **Biomass Conversion And Biorefinery**, v. 13, n. 14, p. 12763-12776, 21 out. 2021.

JAWAD, A. H. *et al.* High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: optimization and mechanism study. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, v. 32, p. 281-290, abr. 2021.

JAWAD, A. H. *et al.* Mesoporous activated carbon from grass waste via H₃PO₄-activation for methylene blue dye removal: modelling, optimisation, and mechanism study. **International Journal Of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, n. 17, p. 6061-6077, 26 ago. 2020.

Jl, Q.; LI, H. High surface area activated carbon derived from chitin for efficient adsorption of Crystal Violet. **Diamond And Related Materials**, v. 118, p. 108516, out. 2021.

JIA, Y. *et al.* The Preparation of an Environmentally Friendly Novel Daidzein-Modified Lignin Phenolic Resin with High Performance and Its Application in Friction Materials. **Polymers**, v. 17, n. 1, p. 94, 1 jan. 2025.

JIANG, Y. *et al.* Activation of lignin-derived biochar with mixed H₂O and CO₂: characterization of reaction intermediates and investigation their potential synergistic effects. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 176, p. 106242, nov. 2023.

JOSHIBA, G. J. *et al.* Iron doped activated carbon for effective removal of tartrazine and methylene blue dye from the aquatic systems: kinetics, isotherms, thermodynamics and desorption studies. **Environmental Research**, v. 215, p. 114317, dez. 2022.

KHANDAKER, S. *et al.* Efficient cesium encapsulation from contaminated water by cellulosic biomass based activated wood charcoal. **Chemosphere**, v. 262, p. 127801, jan. 2021.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **K. - Sven. Vetenskapsakademiens Handl.** V. 24, p. 1–39, 1898.

LAHIJANI, P. *et al.* Microwave-enhanced CO₂ gasification of oil palm shell char. **Bioresource Technology**, v. 158, p. 193-200, abr. 2014.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LAWTAE, P.; TANGSATHITKULCHAI, C. The Use of High Surface Area Mesoporous-Activated Carbon from Longan Seed Biomass for Increasing Capacity and Kinetics of Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution. **Molecules**, v. 26, n. 21, p. 6521, 28 out. 2021.

LEDESMA, B. *et al.* Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 112-117, mar. 2014.

LI, H. *et al.* Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbons®: mechanism and porosity dependence. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 436, p. 129174, ago. 2022.

LI, Y. *et al.* Activated coke preparation by physical activation of coal and biomass co-carbonized chars. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 156, p. 105137, jun. 2021.

LIU, J. *et al.* Synthesis and carbonization of nickel-modified thermoplastic phenolic resin. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 423, p. 012080, 7 nov. 2018.

LIU, X. *et al.* Investigation of ammonia/steam activation for the scalable production of high-surface area nitrogen-containing activated carbons. **Carbon**, v. 191, p. 581-592, maio 2022.

LUO, L. *et al.* Synthesis of grape-seed derived carbon with high specific surface area for CO₂ selective adsorption. **Journal Of Porous Materials**, v. 30, n. 4, p. 1369-1384, 8 fev. 2023.

MADHUSHA, C. *et al.* Synthesis and structural characterization of copper nanoparticles doped activated carbon derived from coconut coir for drinking water purification. **Materials Today Chemistry**, v. 27, p. 101312, jan. 2023.

MAHARDIANI, L. *et al.* The Removal of Organic Pollutant from Aqueous Solution by Modified Activated Carbon Surface. **Moroccan Journal Of Chemistry**, p. 1-7, 5 ago. 2020.

MANOCHA, S. M. Porous carbons. **Sadhana**, v. 28, n. 1-2, p. 335-348, fev. 2003.

- MATVIENKO, Y. I. *et al.* Structural disorder of graphite and kinetics of carbide formation in hypoeutectic Al–Cu/C composite powder. **Applied Nanoscience**, v. 13, n. 10, p. 6697-6707, 24 ago. 2022.
- NASIR, M. Z. M.; INDIRAN, G.; ZAINI, M. A. A. Assessment of thermal regeneration of spent commercial activated carbon for methylene blue dye removal. **Particulate Science And Technology**, v. 39, n. 4, p. 504-510, 12 jun. 2020.
- NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. **Química Nova (Impresso)**, v. 34, p. 472-476, 2011.
- PARRA, J.B. *et al.* Textural characterisation of activated carbons obtained from poly(ethylene terephthalate) by carbon dioxide activation. **Studies In Surface Science And Catalysis**, p. 537-543, 2002.
- PECH, O.; MAENSIRI, S. Electrochemical performances of electrospun carbon nanofibers, interconnected carbon nanofibers, and carbon-manganese oxide composite nanofibers. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 781, p. 541-552, abr. 2019.
- PEI, C. *et al.* Superior adsorption performance for triphenylmethane dyes on 3D architectures assembled by ZnO nanosheets as thin as ~1.5 nm. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 318, p. 732-741, nov. 2016.
- QINGHAN, M.; LING, L.; HUAIHE, S. Copper-doped mesoporous activated carbons as electrode material for electrochemical capacitors. **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 1, p. 63-67, 8 out. 2005.
- RAVANSARI, R.; WILSON, S. C.; TIGHE, M.. Portable X-ray fluorescence for environmental assessment of soils: not just a point and shoot method. **Environment International**, v. 134, p. 105250, jan. 2020.
- ROJAS-VALENCIA, O.G. *et al.* Effect of thermal treatment of activated carbon fiber felt for reuse in removal of methylene blue from a synthetic wastewater. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 19, n. 3, p. 1515-1526, 1 mar. 2020.
- SABIROV, V. K.; KADIROVA, M. X. Crystal structure of three chloridocuprate (I, II) complexes with methylene blue (MB) counterions. **Zeitschrift Für Naturforschung B**, v. 78, n. 5, p. 267-272, 14 mar. 2023.
- SARASWAT, R. *et al.* Development of novel in situ nickel-doped, phenolic resin-based micro–nano-activated carbon adsorbents for the removal of vitamin B-12. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 250-260, jul. 2012.
- SCHAFFNER, R. A. *et al.* Green synthesis of templated porous carbons. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, v. 101, n. 7, p. 3693-3709, 27 dez. 2022.

SHAO, Q. *et al.* Preparation of copper doped walnut shell-based biochar for efficiently removal of organic dyes from aqueous solutions. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 336, p. 116314, ago. 2021.

SHARMA, A. *et al.* Iron doped phenolic resin based activated carbon micro and nanoparticles by milling: synthesis, characterization and application in arsenic removal. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 11, p. 3591-3601, jun. 2010.

SHI, K. *et al.* Study on regeneration characteristics of granular activated carbon using ultrasonic and thermal methods. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 31, n. 18, p. 26580-26591, 7 mar. 2024.

SHU, J. *et al.* Copper loaded on activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue. *Rsc Advances*, v. 7, n. 24, p. 14395-14405, 2017.

SINGH, A.; LAL, D. Microporous activated carbon spheres prepared from resole-type crosslinked phenolic beads by physical activation. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 110, n. 5, p. 3283-3291, 10 set. 2008.

ŞIRAZI, M.; ASLAN, S. Comprehensive characterization of high surface area activated carbon prepared from olive pomace by KOH activation. **Chemical Engineering Communications**, v. 208, n. 10, p. 1479-1493, 4 jan. 2021.

SOMYANONTHANAKUN, W. *et al.* Studies on the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using sugarcane bagasse-based modified activated carbon with nitric acid: kinetic, isotherm and desorption. *Chemical Physics Impact*, v. 6, p. 100181, jun. 2023.

SPENCER, W. *et al.* Effect of Surface Area, Particle Size and Acid Washing on the Quality of Activated Carbon Derived from Lower Rank Coal by KOH Activation. *Sustainability*, v. 16, n. 14, p. 5876, 10 jul. 2024.

STOJANOVSKA, E.; KILIC, A. Carbon nanofibers as thick electrodes for aqueous supercapacitors. **Journal Of Energy Storage**, v. 26, p. 100981, dez. 2019.

SUN, Z. *et al.* Regeneration Performance of Activated Carbon for Desulfurization. **Applied Sciences**, v. 10, n. 17, p. 6107, 3 set. 2020.

TADDA, M. A. *et al.* A review on activated carbon: process, application and prospects. **Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research**, v. 2, n. 1, p. 7-13, 10 jan. 2016.

TEMKIN, M. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. **Acta physiochimica URSS**, v. 12, p. 327-356, 1940.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2 jul. 2015.

TRIPATHI, Nagesh K. Porous carbon spheres: recent developments and applications. **Aims Materials Science**, v. 5, n. 5, p. 1016-1052, 2018.

TSAI, W.; JIANG, T. Optimization of physical activation process for activated carbon preparation from water caltrop husk. *Biomass Conversion And Biorefinery*, v. 13, n. 8, p. 6875-6884, 23 jul. 2021.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, v. 258, p. 127279, nov. 2020.

WANG, S; ZHU, Z. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes And Pigments*, v. 75, n. 2, p. 306-314, 2007.

WANG, Y. *et al.* Preparation of microscale zero-valent iron-fly ash-bentonite composite and evaluation of its adsorption performance of crystal violet and methylene blue dyes. *Environmental Science And Pollution Research*, v. 24, n. 24, p. 20050-20062, 11 jul. 2017.

WEBER, W.J., MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng*, v. 89, 31–60, 1963.

WU, B.; CHEN, J.; QIAN, L. Recent Advances in Heterogeneous Electroreduction of CO₂ on Copper-Based Catalysts. *Catalysts*, v. 12, n. 8, p. 860, 4 ago. 2022.

XIONG, W. *et al.* Active copper structures in ZnO-Cu interfacial catalysis: CO₂ hydrogenation to methanol and reverse water-gas shift reactions. *Science China Chemistry*, v. 67, n. 2, p. 715-723, 20 set. 2023.

XUE, J. *et al.* Two novel and simple strategies for improvement of the traditional activation method for activated carbon preparation: nano-copper catalysis and Cu(II) doping. *Rsc Advances*, v. 5, n. 100, p. 81857-81865, 2015.

YADAV, S. K. *et al.* Synthesis of high surface area activated carbon from eucalyptus bark for the removal of methylene blue. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*. v. 27, p. 1059-1066, 2020.

YAKOUT, S.M.; EL-DEEN, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal Of Chemistry*, v. 9, p. 1155-1162, nov. 2016.

YANG, L. *et al.* Regeneration and utilization of waste phenolic formaldehyde resin: a performance investigation. *Journal Of Applied Polymer Science*, v. 136, n. 18, p. 1-12, 9 jan. 2019.

YIN, J. *et al.* Synthesis Strategies of Porous Carbon for Supercapacitor Applications. *Small Methods*, v. 4, n. 3, p. 1-31, 12 fev. 2020.

YU, K. L. *et al.* Adsorptive removal of cationic methylene blue and anionic Congo red dyes using wet-torrefied microalgal biochar: equilibrium, kinetic and mechanism modeling. *Environmental Pollution*, v. 272, p. 115986, mar. 2021.

ZHANG, B. *et al.* Influence of pore structure of granular activated carbon prepared from anthracite on the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, v. 39, n. 3, p. 724-735, 9 jan. 2022.

ZHANG, X. *et al.* Removal of Cr(VI) from aqueous solution by Rice-husk-based activated carbon prepared by Dual-mode heating method. **Carbon Resources Conversion**, v. 6, n. 2, p. 76-84, jun. 2023.

ZHANG, Y. *et al.* A comprehensive review on modified phenolic resin composites for enhanced performance across various applications. **Polymer Composites**, p. 1-39, 23 jan. 2025.

ZHU, B. *et al.* An Overview of Recycling Phenolic Resin. **Polymers**, v. 16, n. 9, p. 1255, 30 abr. 2024.

ZHU, X. *et al.* Metallic Copper-Containing Composite Photocatalysts: fundamental, materials design, and photoredox applications. **Small Methods**, v. 6, n. 2, p. 1-31, 16 dez. 2021.

TERCEIRA PARTE

1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O mundo se encontra em constante transformação e novas tecnologias são necessárias para lidar com os desafios inerentes, causados pelo consumo exacerbado de matérias-primas. Dentre esses desafios, estão o aproveitamento de resíduos e o uso de metodologias de baixo custo, para a produção de produtos de valor agregado. Sendo este, o principal objetivo deste trabalho, que avaliou uma nova metodologia de ativação físico-química, com base no uso combinado de um ativador físico (CO₂) e um ativador químico (Cu), para a produção de carvões ativados de alta área superficial específica, provenientes de resinas fenólicas sintéticas. Sendo esta, uma metodologia que usa baixas quantidades de produtos químicos e reduz custos operacionais. Além disso, a metodologia proposta é grande aliada para futuras pesquisas voltadas para a destinação final de plásticos termofixos, como a baquelite (Resina fenólica).

A inovação deste trabalho foi comprovada pelo depósito de uma patente junto ao INPI de número BR 10 2024 021910 4. O relatório completo da inovação, encontra-se no APÊNDICE B.

APÊNDICE A – Material Suplementar (SEGUNDA PARTE)

“ATIVÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE CARVÃO DERIVADO DE RESINA FENÓLICA: POTENCIAL INOVADOR PARA O DESENVOLVIMENTO DE CARVÕES DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL”

Lista de conteúdos

Figura S1 - Modelo esquemático dos equipamentos utilizados em laboratório para a produção de resinas fenólicas do tipo novolaca. 1. Haste universal, 2. Garras, 3. Condensador, 4. Balão de fundo redondo com dois gargalos (1 L), 5. Termômetro, 6. Barra magnética, 7. Banho de óleo, 8. Aquecedor e agitador magnético.

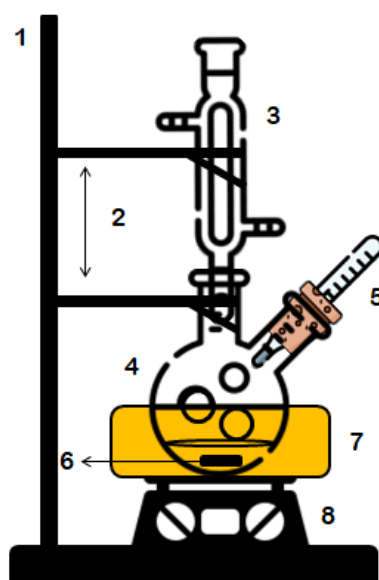


Figura S2 - Resinas novolacas pós-moagem em moinho de bolas A) RFS B) RFS-Cu.

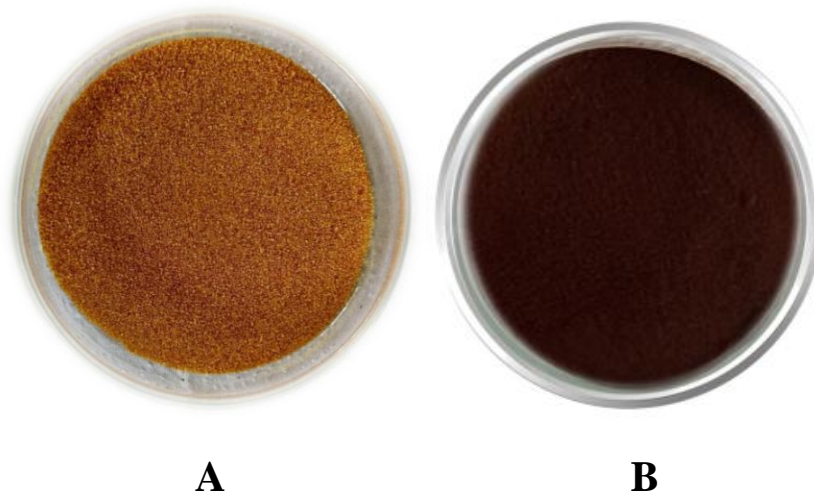


Figura S3 - Análise de TG e DTA das resinas A) RFS B) RFS-Cu/0,2% C) RFS-Cu/0,4% D) RFS-Cu/0,8% e E) RFS-Cu/2,5%, em atmosfera de ar sintético.

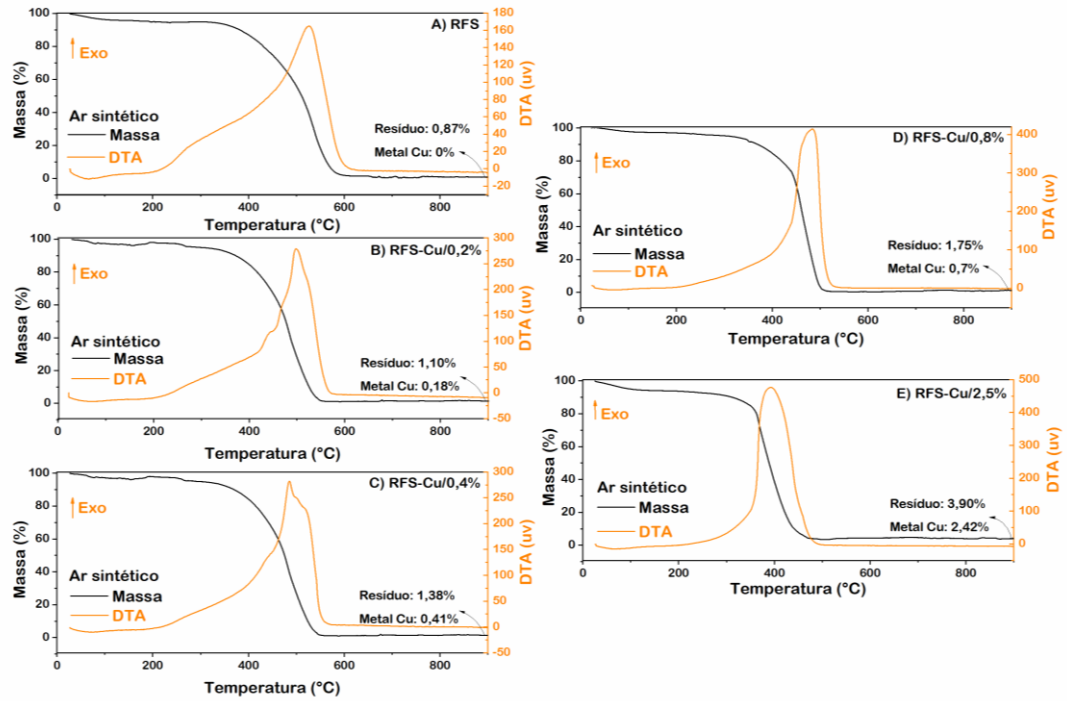


Figura S4 - Análise de TG e DTA das resinas A) RFS B) RFS-Cu/0,2% C) RFS-Cu/0,4% D) RFS-Cu/0,8% e E) RFS-Cu/2,5%, em atmosfera de nitrogênio.

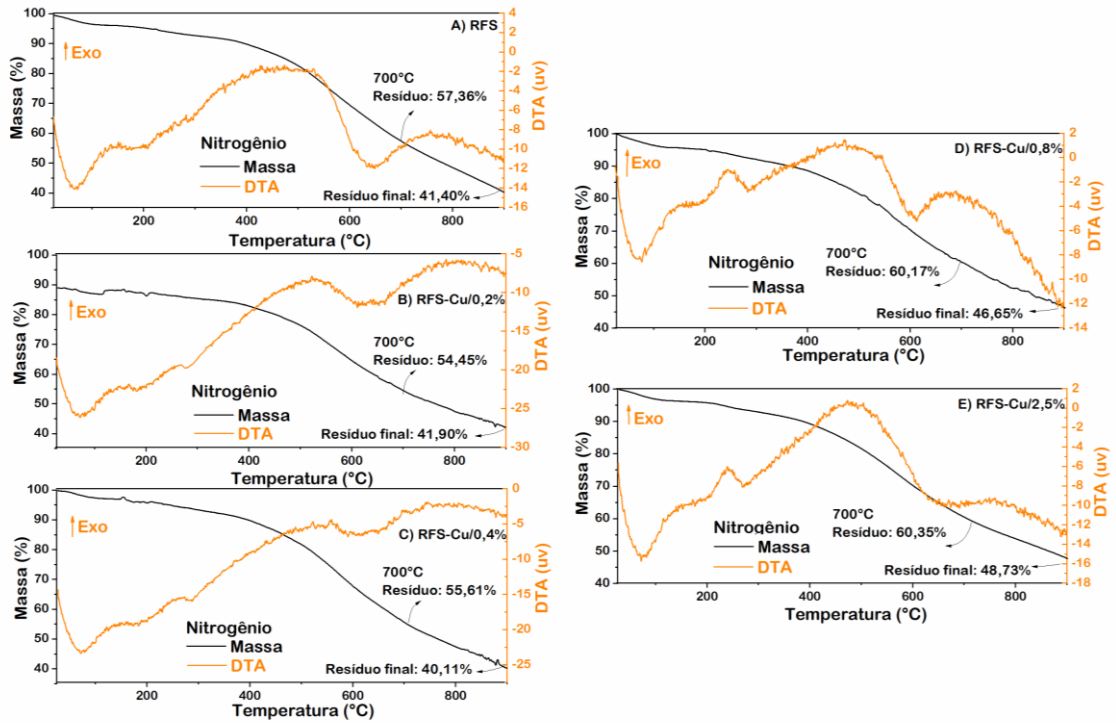


Figura S5 - Ativação do material C-Cu/2,5% nas temperaturas de 900°C, 800°C e 700°C em fluxo de 0,3 L min⁻¹ de CO₂ e tempo de ativação de 1:30h A) Capacidade de adsorção de AM por grama de material (q_e), B) Área do carvão ativado estimada pelo índice de azul de metileno (S_{AM}) C) Porcentagem de *Burn-off* e rendimento de reação em cada temperatura.

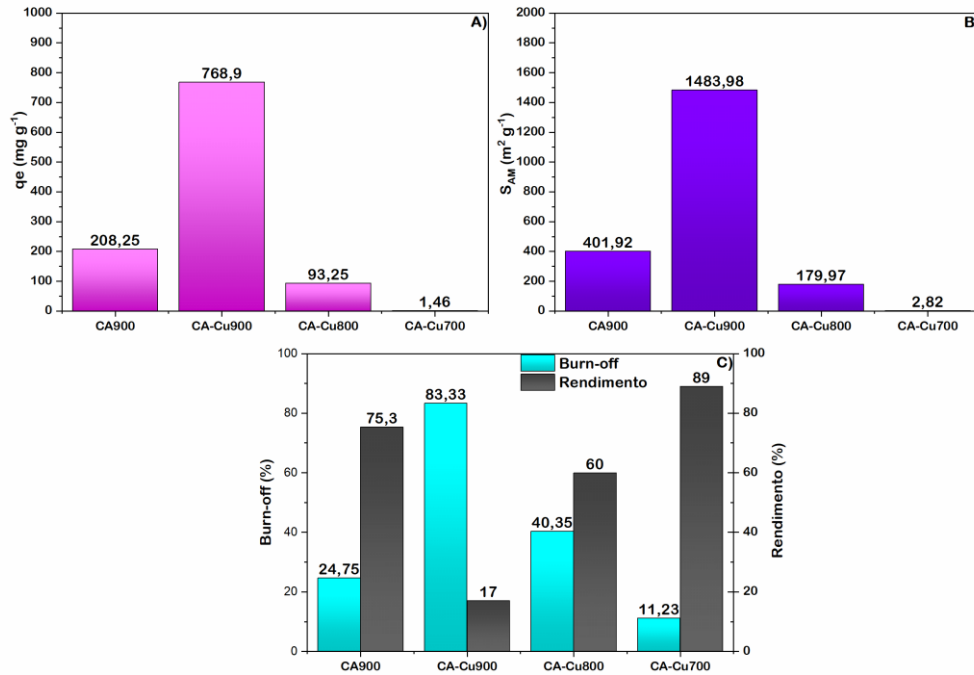


Figura S6 - Ativação do material C-Cu/2,5% nas temperaturas de 800°C e 900°C em fluxo de 0,3 L min⁻¹ de CO₂, variando o tempo de ativação em 0:30h, 1:30h e 2h A) Capacidade de adsorção de AM por grama de material (q_e), B) Área do carvão ativado estimada pelo índice de azul de metileno (S_{AM}) C) Porcentagem de *Burn-off* e rendimento de reação em cada tempo.

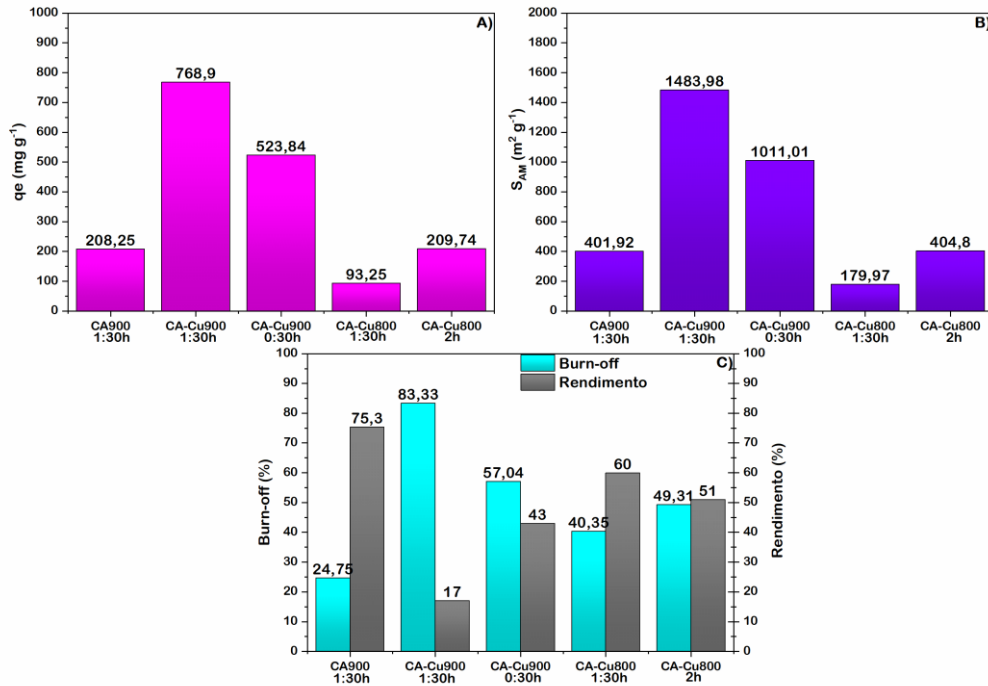


Figura S7 - Ativação do material C-Cu/2,5% em 900°C durante 1:30h, variando o fluxo de CO₂ em 0,15 L min⁻¹ e 0,3 L min⁻¹ A) Capacidade de adsorção de AM por grama de material (q_e), B) Área do carvão ativado estimada pelo índice de azul de metileno (S_{AM}) C) Porcentagem de *Burn-off* e rendimento de reação em cada fluxo.

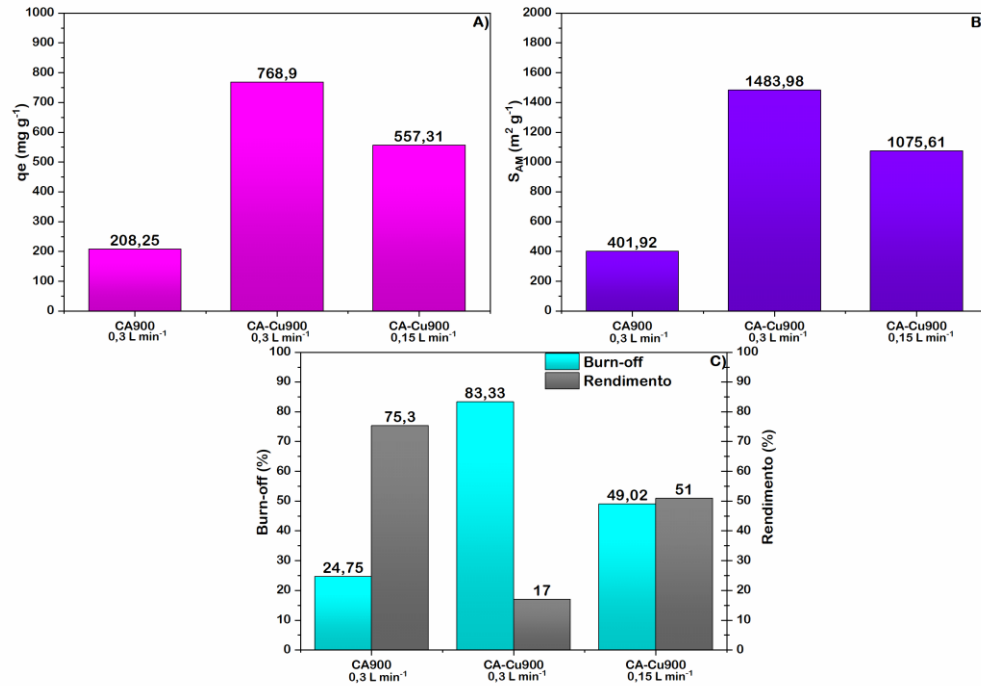


Figura S8 - Ativação do material C-Cu em 900°C durante 1:30h, usando fluxo de CO₂ de 0,3 L min⁻¹, variando a porcentagem de metal cobre em 0%, 0,2%, 0,4%, 0,8% e 2,5% (m/m) A) Capacidade de adsorção de AM por grama de material (*q_e*), B) Área do carvão ativado estimada pelo índice de azul de metileno (*S_{AM}*) C) Porcentagem de *Burn-off* e rendimento de reação para cada porcentagem de cobre.

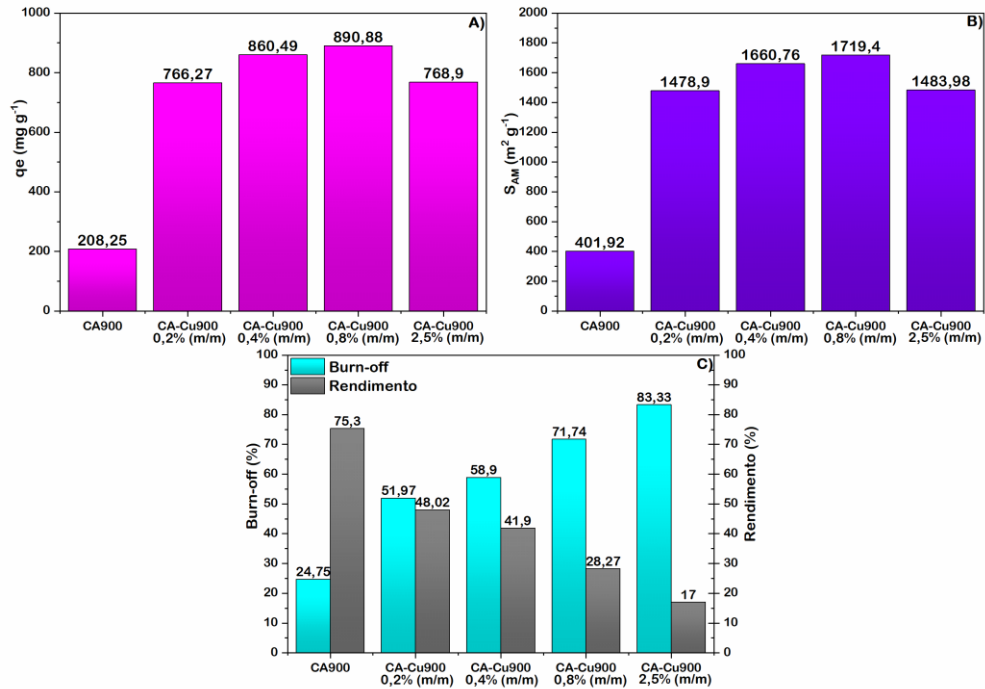


Figura S9 - FTIR A) Carvões C, C-Cu/0,2%, C-Cu/0,4%, C-Cu/0,8% e C-Cu/2,5% B) Carvões ativados CA, CA-Cu/0,2%, CA-Cu/0,4%, CA-Cu/0,8% e CA-Cu/2,5%.

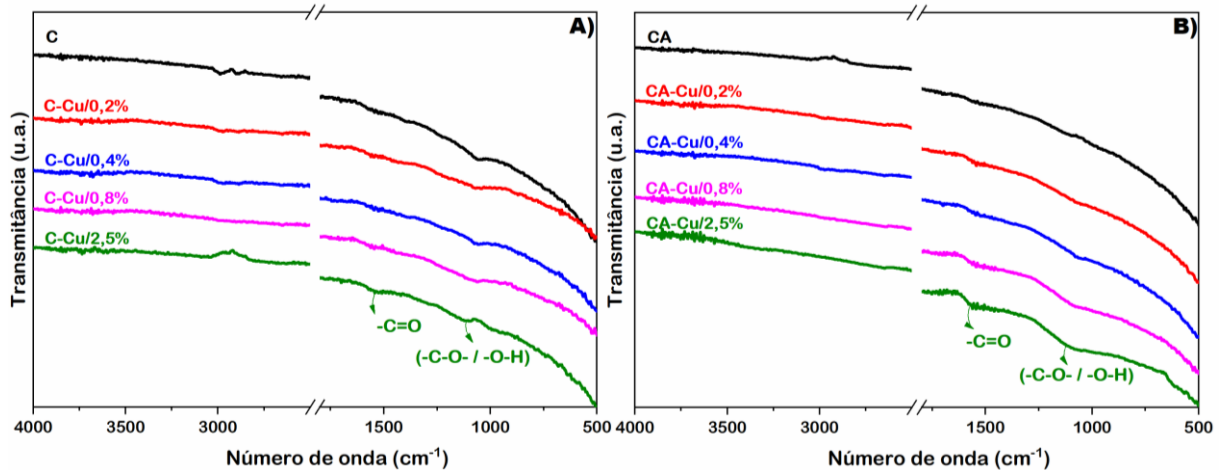


Figura S10 - Ajuste não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de AM pelos materiais.

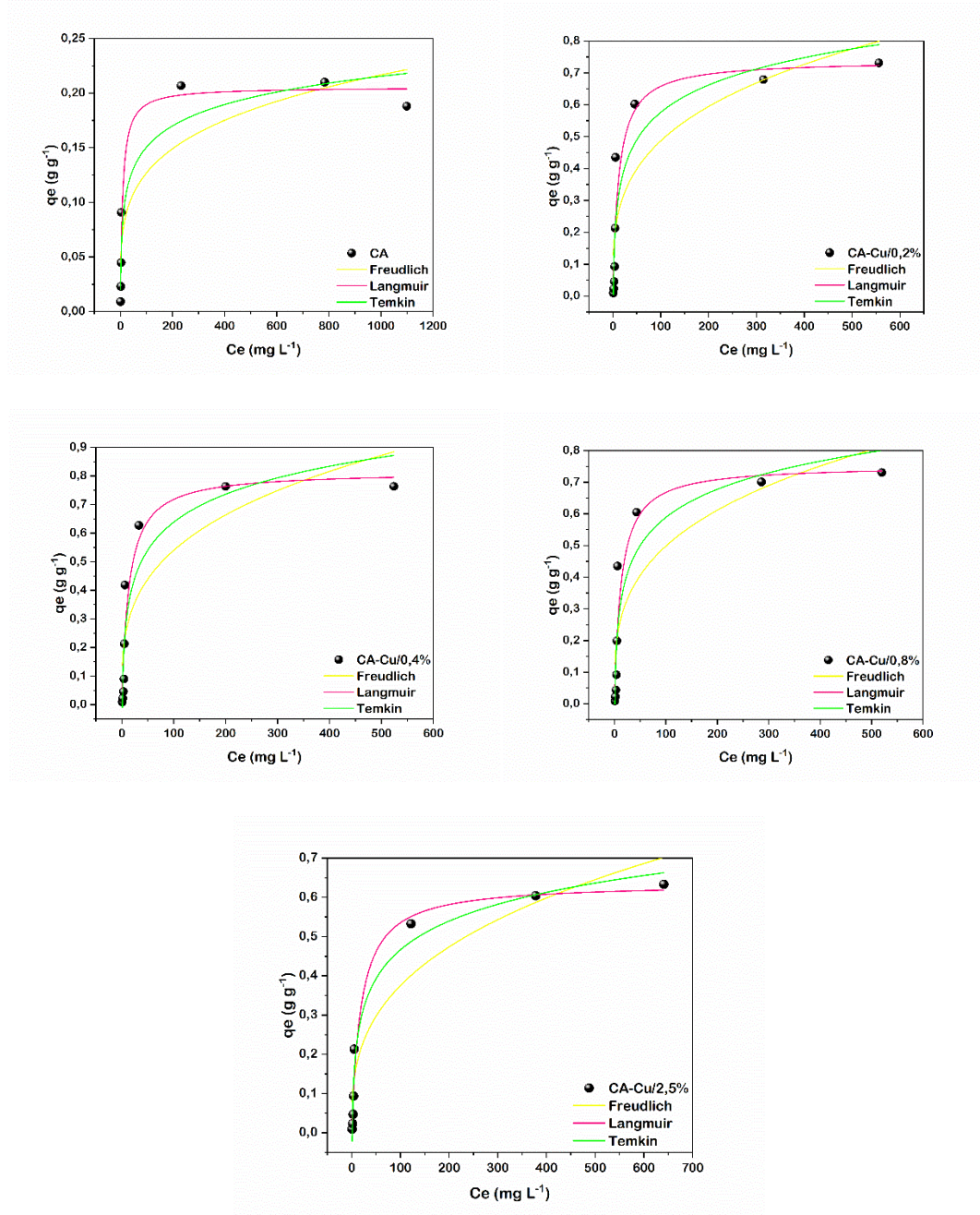


Figura S11 - Comparação dos valores de área superficial BET e estimados pelo índice de azul de metileno.

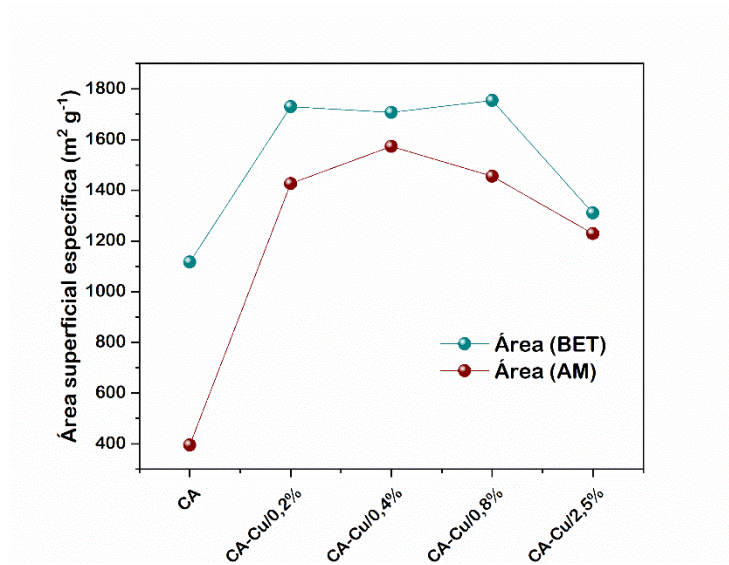


Figura S12 - Ajuste não lineares dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula da cinética de adsorção do AM pelos materiais.

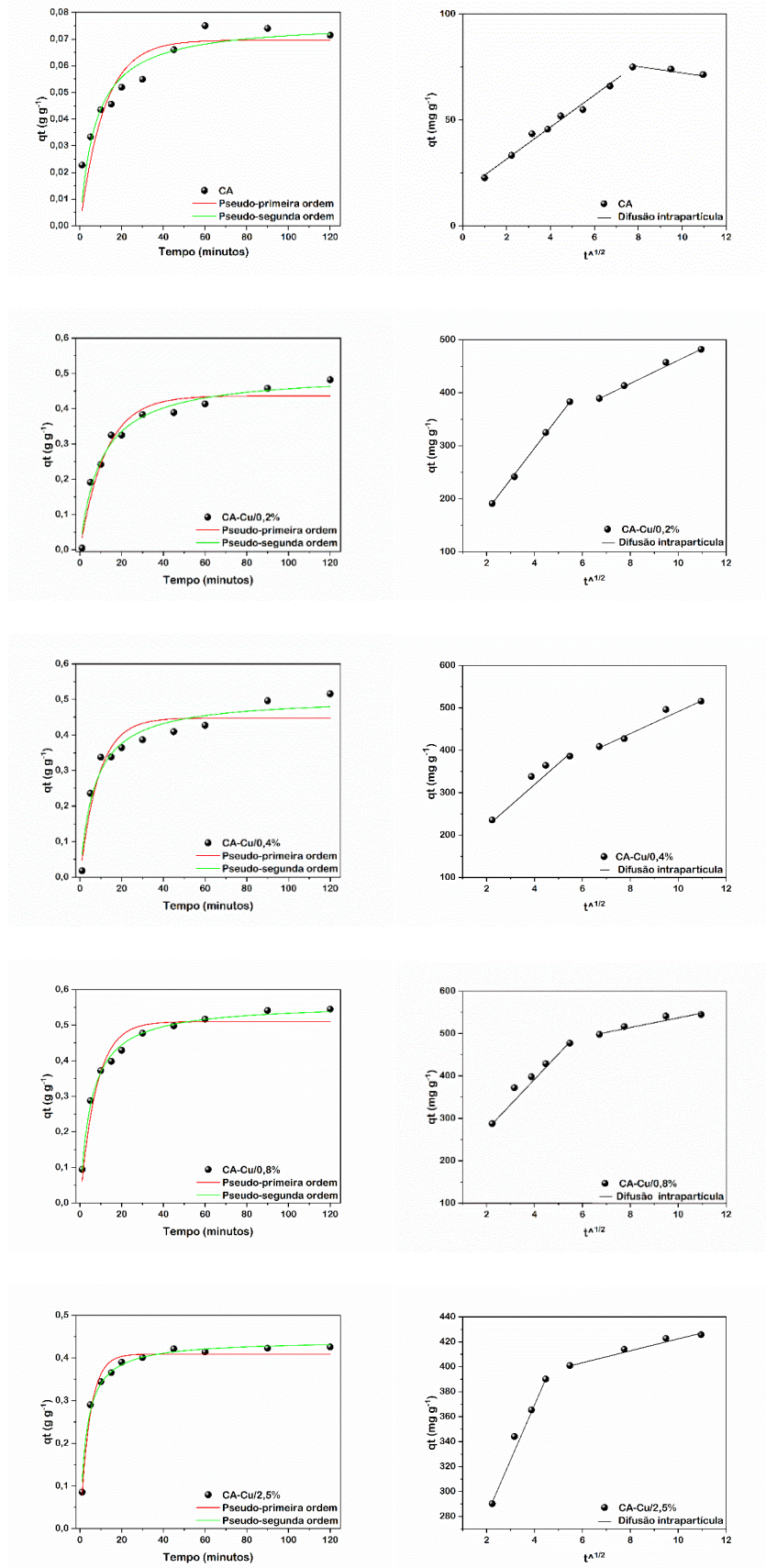


Figura S13 - Ajustes não lineares dos modelos A) Isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de AM em CA-sem cobre B) Cinéticos de Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem e C) Difusão intrapartícula para a adsorção de AM em CA-sem cobre.

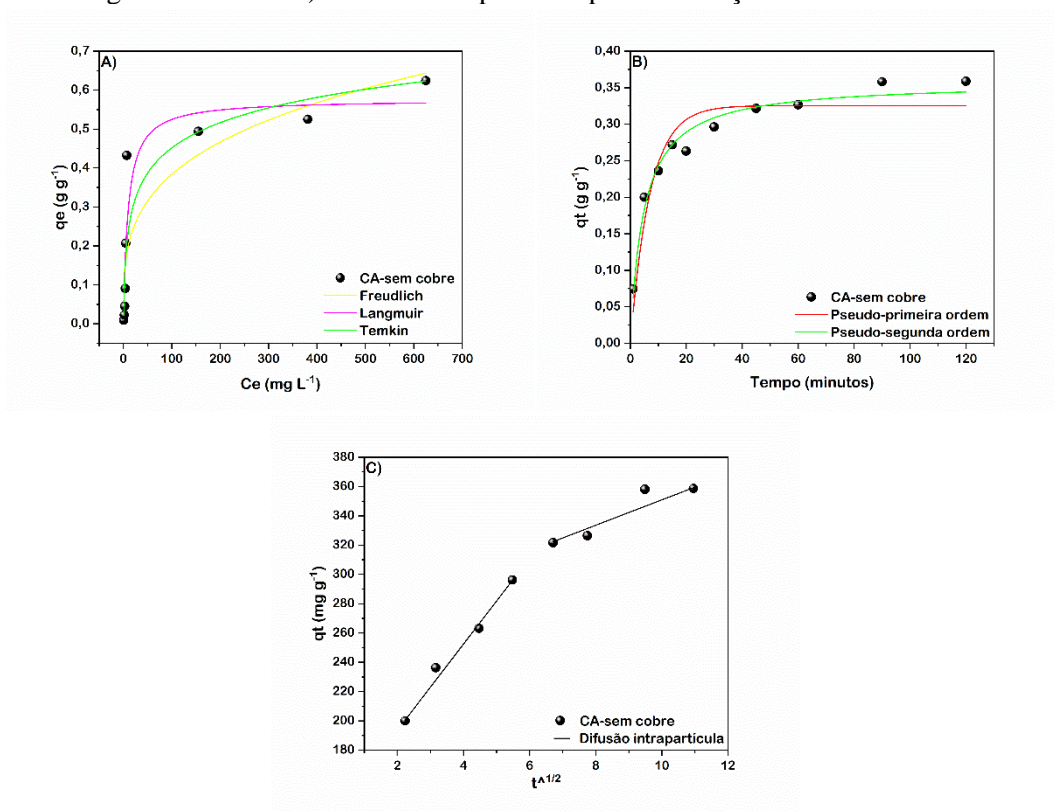


Tabela S1 - Parâmetros calculados para os ajustes não lineares das isotermas de Freundlich, Langmuir e Temkin para o processo de adsorção de AM em CA-sem cobre.

Materiais		CA-Cu/0,4%	CA-sem cobre
Modelos de Isotermas	Parâmetros		
Valor Experimental	q_m (mg g ⁻¹)	763	624
Freundlich	K_F (L g ⁻¹)	137,00	104,46
$qe = K_F C_e^{1/n_F}$	n_F	3,36	3,54
	χ^2	26,90	14,75
	R^2	0,77	0,79
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	815	576,0
$qe = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L (L mg ⁻¹)	0,07	0,102
	χ^2	8,64	9,23
$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	R^2	0,93	0,87
	R_L	0,30	0,58
Temkin	K_T (L g ⁻¹)	0,93	1,25
$qe = \beta \ln(K_T C_e)$	b_T	17,70	26,7
	β (J mol ⁻¹)	141,00	93,46
$\beta = \frac{RT}{b_T}$	χ^2	12,60	9,96
	R^2	0,89	0,83

Tabela S2 - Parâmetros calculados usando regressão não linear dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, para o processo de adsorção de AM em CA-sem cobre.

Modelos Cinéticos		Parâmetros	CA-Cu/0,4%	CA-sem cobre
Modelo de pseudo primeira ordem $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$		k_1 (min ⁻¹)	0,11	0,14
		q_e (mg g ⁻¹) ± SD	447,89 ±21,44	325,41 ±13,20
		R^2	0,91	0,89
		χ^2	2,10	0,89
Modelo de pseudo segunda ordem $q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$		k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2,82.10 ⁻⁴	5,88.10 ⁻⁴
		q_e (mg g ⁻¹) ± SD	507,34 ±23,17	357,71 ±9,46
		R^2	0,95	0,97
		χ^2	1,08	0,23
Modelo de difusão intrapartícula	Estágio I	k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	47,85	28,36
		C_i (mg g ⁻¹)	138,96	140,07
	R^2	0,95	0,99	
$q_t = k_{id} t^{1/2} + \frac{C}{C}$	Estágio II	k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	27,11	9,98
		C_i (mg g ⁻¹) ± SD	225,42	254,18
		R^2	0,96	0,89

APÊNDICE B – Protocolo de depósito de patente (TERCEIRA PARTE)

22/10/2024 870240090223
15:20

29409162322748010

**Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de
nacional do PCT**
**Pedido nacional de
Invenção e entrada na fase**

Número do Processo: BR 10 2024 021910 4

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 22078679000174

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: CAMPUS DA UFLA CX POSTAL 3037

Cidade: Lavras

Estado: MG

CEP: 37200-000

País: Brasil

Telefone: 3829.1127

Fax: 3829.1127

Email: nintec@nintec.ufla.br

Dados do Pedido**Título da**

Natureza Patente: 10 Patente de Invenção (PI)
Invenção ou Modelo de -

Utilidade (54):

Resumo: Método de Ativação Físico-Química de Carvão Derivado de Resina Fenólica para Produção de Carvões com Alta Área Superficial
A presente invenção descreve um processo otimizado de produção de carvão ativado de alta área superficial a partir de resina fenólica, utilizando ativação físico-química com cobre (Cu) e dióxido de carbono (CO₂). O método é caracterizado pela utilização de baixas quantidades de Cu, resultando em maior rendimento, menor burn-off e significativa redução do tempo de ativação. O carvão ativado obtido apresenta alta capacidade adsortiva, comprovada por testes

Figura a publicar: com o corante azul de metileno, e oferece vantagens econômicas devido à redução de custos operacionais. A invenção melhora os parâmetros do processo de ativação, ampliando as aplicações industriais do carvão ativado.

Fig 1

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 3**Nome:** MÁRIO CÉSAR GUERREIRO**CPF:** 10216675871**Nacionalidade:** Brasileira**Qualificação Física:** Professor do ensino superior**Endereço:** A. Evaristo Gomes Guerra, 546, apto 301**Cidade:** Lavras**Estado:** MG**CEP:** 37209-214**País:** BRASIL**Telefone:****Fax:****Email:****Inventor 2 de 3****Nome:** SÁVIA DEL VALE TERRA NADALETI**CPF:** 11570801622**Nacionalidade:** Brasileira**Qualificação Física:** Estudante de Pós Graduação**Endereço:** Rua Eduardo Gomes Teixeira Coelho, nº 83, Ap. 201, Vila Murad**Cidade:** Lavras**Estado:** MG**CEP:** 37207-654**País:** BRASIL**Telefone:****Fax:****Email:**

Inventor 3 de 3

Nome: PRICILA MARIA BATISTA CHAGAS

CPF: 06798833632

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Pós Graduação

Endereço: Rua Vicentina Mariana de Azevedo, nº 391, Jardim das Alterosas

Cidade: Lavras

Estado: MG

CEP: 37202-836

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email:

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Comprovante de pagamento de GRU 200	1. GRU_80089.pdf
Documento de Cessão	2. Estatuto da UFLA.pdf
Contrato Social	3. DOU Nomeação reitor - Scolforo.pdf
Documento de Cessão	4. Reconhecimento_de_titularidade_- _UFLA_MCG_assinado.pdf
Portaria	5. Reconhecimento_de_titularidade_- _UFLA_sávia_assinado.pdf
Documento de Cessão	6. Reconhecimento_de_titularidade_- _UFLA_pricila_assinado.pdf
Contrato de trabalho	7. declaracaoFuncional_MCG.pdf
Resumo	8. RESUMO.pdf
Desenho	9. DESENHOS.pdf
Reivindicação	11. REIVINDICAÇÕES.pdf
Relatório Descritivo	10. RELATÓRIO DESCRITIVO.pdf

Acesso ao Patrimônio Genético

- Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração de veracidade

- Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.