



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

Dayane Gonzaga Domingos

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CORTIÇA PARA
APLICAÇÕES AMBIENTAIS EM ADSORÇÃO DE POLUENTES E
DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA**

Florianópolis
2026

Dayane Gonzaga Domingos

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CORTIÇA PARA
APLICAÇÕES AMBIENTAIS EM ADSORÇÃO DE POLUENTES E
DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Ambiental da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do
título de Doutor (a) em Engenharia Ambiental
Orientador: Dr^a. Maria Eliza Nagel Hassemer
Coorientador: Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo

Florianópolis
2026

Domingos, Dayane

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CORTIÇA PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS EM ADSORÇÃO DE POLUENTES E DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA / Dayane Domingos ; orientadora, Maria Eliza Nagel Hassemer, coorientadora, Luís Augusto Martins Ruotolo, 2026.

145 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Dessalinização. 3. Carvão ativado. 4. Adsorção. 5. Resíduos . I. Nagel Hassemer, Maria Eliza. II. Martins Ruotolo, Luís Augusto. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Dayane Gonzaga Domingos

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CORTIÇA PARA APLICAÇÕES
AMBIENTAIS EM ADSORÇÃO DE POLUENTES E DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 31 de outubro de 2025,
pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Kamila Malverdi Barcelos, Dr.(a)
Instituição Federal do Espírito Santo

Prof.(a), Paulo Belli Filho Dr.(a)
Universidade federal de Santa Catarina

Prof.(a) André Aguiar Battistelli, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para obtenção do título de Doutora em Engenharia Ambiental pelo programa de Pós
Graduação em Engenharia ambiental.

 Documento assinado digitalmente
Alexandra Rodrigues Finotti
Data: 09/02/2026 14:41:23-0300
CPF: ***.114.321-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

 Documento assinado digitalmente
Maria Eliza Nagel Hassemer
Data: 06/02/2026 14:23:17-0300
CPF: ***.582.349-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof.(a) Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.(a)
Orientador(a)

Florianópolis, 2026

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela força, sabedoria e luz concedidas em cada etapa desta jornada.

Ao meu marido, meu companheiro de todas as horas, por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis, pela paciência, amor e incentivo constantes, e por não me deixar desistir mesmo quando o caminho parecia árduo.

À minha orientadora, pela confiança, orientação e pelas oportunidades que proporcionaram um crescimento profissional inestimável, além de experiências e viagens que tornaram este percurso ainda mais enriquecedor e inesquecível.

Ao meu coorientador, pela paciência, disponibilidade e pelas valiosas contribuições ao longo deste trabalho. Sua dedicação e atenção aos detalhes foram essenciais para o amadurecimento científico e para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus familiares, que estiveram sempre presentes, oferecendo apoio, compreensão e carinho nos momentos de maior cansaço e incerteza. A presença e o incentivo de cada um foram fundamentais para que eu seguisse firme até o fim.

Aos amigos e colegas que compartilharam comigo risadas, desafios e palavras de encorajamento, tornando os dias de pesquisa mais leves e significativos.

A todos os meus alunos, que foram fonte de inspiração, motivação e aprendizado. Ver o entusiasmo e a curiosidade de cada um de vocês foi essencial para que eu encontrasse forças e propósito na conclusão desta etapa.

Por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste sonho, deixo meu mais sincero e profundo agradecimento.

*“O segredo querida Alice, é
rodear-se de pessoas que te
façam sorrir o coração”
(O chapeleiro maluco)*

RESUMO

A intensificação da crise hídrica global, aliada ao aumento da geração de resíduos sólidos, tem impulsionado a busca por tecnologias ambientais que conciliem eficiência técnica, sustentabilidade e baixo impacto energético. Nesse contexto, a conversão de resíduos lignocelulósicos em materiais funcionais de alto desempenho representa uma alternativa promissora para o tratamento e a recuperação de recursos hídricos. Este estudo, propõe desenvolver um material de carbono funcional obtido a partir de rolhas de cortiça recicladas, explorando sua aplicação em processos de adsorção de contaminantes orgânicos e dessalinização de águas salobras por deionização capacitiva (CDI). As rolhas de cortiça foram submetidas à carbonização controlada (500–900 °C) e ativação química com KOH (850 °C), originando carvões ativados (CAC) com estrutura hierárquica micro/mesoporosa, elevada área superficial (até 1773 m² g⁻¹) e abundância de grupos funcionais oxigenados. O desempenho eletroquímico e adsorativo dos materiais foi avaliado de forma integrada, correlacionando as propriedades texturais e químicas à eficiência dos processos. Nos sistemas CDI, os eletrodos de cortiça ativada apresentaram eficiências de carga superiores a 95% e capacidades de adsorção de sal (mSAC) de até 14,96 mg g⁻¹, desempenho comparável ou superior a materiais comerciais como YP-80F. A otimização do ponto de carga zero (EPZC), obtida via ajuste da temperatura de carbonização, permitiu eliminar o efeito de repulsão de coíons e maximizar o transporte iônico, reduzindo o consumo energético específico para aproximadamente 2 J mg⁻¹. Em ensaios de adsorção de poluentes, o carvão ativado de cortiça demonstrou remoções superiores a 98% para o corante metileno azul e 95% para o vermelho reativo, com cinética ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem e isotermas de Freundlich, confirmando a predominância de mecanismos de quimissorção e interação eletrostática. Em sistema de leito fixo, as curvas de ruptura ajustadas aos modelos de Thomas e Yoon–Nelson revelaram comportamento favorável para aplicações contínuas, validando a estabilidade do material após múltiplos ciclos de regeneração. Os resultados comprovam que o carvão ativado de cortiça é um material multifuncional e sustentável, capaz de atuar eficientemente tanto na remoção de contaminantes industriais quanto na dessalinização eletroquímica de águas. A pesquisa propõe, assim, uma rota tecnológica ecologicamente alinhada à economia circular, transformando resíduos pós-consumo em materiais de alto valor agregado para o tratamento e a recuperação de recursos hídricos.

ABSTRACT

The intensification of the global water crisis, coupled with the growing generation of solid waste, has driven the search for environmentally friendly technologies that combine technical efficiency, sustainability, and low energy demand. In this context, the conversion of lignocellulosic residues into high-performance functional carbon materials represents a promising alternative for water treatment and resource recovery. This study proposes the development of a functional carbon material derived from recycled cork stoppers, exploring its application in the adsorption of organic contaminants and the desalination of brackish water through capacitive deionization (CDI). The cork stoppers were subjected to controlled carbonization (500–900 °C) followed by chemical activation with KOH (850 °C), resulting in activated carbons (CAC) with a hierarchical micro/mesoporous structure, high specific surface area (up to 1773 m² g⁻¹), and a rich abundance of oxygen-containing functional groups. The electrochemical and adsorptive performances of the materials were evaluated in an integrated manner, correlating their textural and surface chemical properties with process efficiency. In CDI systems, the activated cork electrodes exhibited charge efficiencies above 95% and salt adsorption capacities (mSAC) up to 14.96 mg g⁻¹, achieving performance comparable to or exceeding that of commercial materials such as YP-80F. Optimization of the zero charge potential (EPZC), obtained through carbonization temperature adjustment, effectively eliminated the co-ion repulsion effect and maximized ion transport, reducing the specific energy consumption to approximately 2 J mg⁻¹. In pollutant adsorption tests, the activated cork carbon achieved removal efficiencies above 98% for methylene blue and 95% for reactive red dyes, with kinetics following the pseudo-second-order model and Freundlich isotherms, confirming the predominance of chemisorption and electrostatic interaction mechanisms. In fixed-bed systems, breakthrough curves fitted to the Thomas and Yoon–Nelson models demonstrated favorable behavior for continuous operation, confirming the material's stability after multiple regeneration cycles. The results demonstrate that activated cork carbon is a multifunctional and sustainable material capable of efficiently removing industrial contaminants and enabling electrochemical desalination of water. This research therefore proposes an environmentally aligned technological pathway within the framework of the circular economy, transforming post-consumer residues into high-value carbon materials for water treatment and resource recovery applications.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Fluxograma geral da pesquisa.....	21
Figura 2.1: Diagrama esquemático do processo de adsorção e dessorção nos eletrodos.	26
Figura 2.2: Modelos de adsorção física e química	33
Figura 3.1: Resumo gráfico	39
Figura 3.2: Ilustração esquemática da célula CDI (A) e do sistema CDI (B): 1) Potenciostato; 2) célula de dessalinização; 3) eletrólito; 4) sensor de condutividade; 5) condutivímetro; 6) bomba peristáltica; 7) sensor de pH; 8) medidor de pH; 9) computador para registro de dados.....	49
Figura 3.3: Perfis de TG e DTG para rolhas de cortiça, medidos em atmosfera de ar. Imagens MEV de rolhas de cortiça (B) e CAC5 (C).....	52
Figura 3.4: Eletrodos: (A) vista superior; (B) vista lateral.....	53
Figura 3.5: Imagens de MEV CAC7 (A) e CAC9 (B)	54
Figura 3.6: Imagens MEV do eletrodo: (A) seção transversal e (b) vista superior.	54
Figura 3.7: Padrões de DRX de amostras de CAC5, CAC7 e CAC9.	55
Figura 3.8: Estruturas de carbono: (A) turboestrática e (B) grafítica.....	55
Figura 3.9: Espectros de absorção FTIR para Cortiça (A) e carvões ativados CAC5 (B), CAC7 (C) e CAC9 (D).....	56
Figura 3.10: Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (A) e distribuições de tamanho de poros (B) para CAC5, CAC7 e CAC9. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (C) e distribuição de tamanho de poros (D) para ECAC5, ECAC7 e ECAC9.	57
Figura 3.11: Capacitância específica de voltamogramas cíclicos registrados a 25 mV s^{-1} ; e (B) Diagramas de Nyquist e circuito equivalente de Randle modificado.....	59
Figura 3.12: Capacitância normalizada em função do potencial do eletrodo (as setas indicam o E PZC).	62
Figura 3.13: Perfis típicos de dessalinização de condutividade (A) e SAC (B) para os eletrodos preparados em diferentes temperaturas de carbonização. Célula $E = 1,2 \text{ V}$, $C_0 = 600 \text{ mg l}^{-1} \text{ NaCl}$	63
Figura 3.14: mSAC (A) e Q_E (C) para diferentes potenciais de célula aplicados, e mSAC (B) como uma função do potencial de célula aplicado para a configuração de eletrodo simétrico $\text{ECAC}(-) (+)\text{ECAC}$. mSAC (D) e Q_E (F) para diferentes potenciais de célula	

aplicados, e mSAC (E) como uma função do potencial de célula aplicado para a configuração de eletrodo assimétrico ECAC(-) (+)-YP80-F.	64
Figura 4.1: Ilustração esquemática do sistema CDI (A): 1) fonte de alimentação; 2) multímetro; 3) arduino e relé; 4) computador para registro de dados; 5) reservatório para solução salina; 6) pHmetro; 7) bomba peristáltica; 8) célula de dessalinização; 9) sensor de condutividade; 10) condutivímetro, e da célula CDI (B): 1) placa de acrílico; 2) saída do solução; 3) coletor de corrente de titânio; 4) eletrodo de carvão ativado; 5) espaçadores; 6) borracha de vedação; 7) saída da solução.	75
Figura 4.2: Imagens de MEV de rolhas de cortiça (A1), do carvão ativado produzido com a cortiça (A2 e A3), do eletrodo produzido com o CAC (B1 – visão superior do eletrodo) e da sua seção transversal (B2 e B3) e do eletrodo produzido com a adição de Printex (C1 – visão superior do eletrodo) e da sua seção transversal (C2 e C3).	76
Figura 4.3: Espectros de FTIR para ECAC ₇ e ECAC _{PX}	78
Figura 4.4: Padrões de DRX para amostras de CAC ₇ e Printex® XE2-B	79
Figura 4.5: Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (A) e distribuições de tamanho de poros (B) para ECAC ₇ e ECAC _{PX}	80
Figura 4.6: (A) Capacitância específica de voltamogramas cíclicos registrados a 5 mV s ⁻¹ ; e (B) Diagramas de Nyquist	82
Figura 4.7: Perfis de condutividades típicos de dessalinização	84
Figura 4.8: Perfil cinético de SAC para as diferentes configurações de eletrodos	84
Figura 4.9: SAC para configurações de eletrodos assimétricas (A) e simétricas (B) e Q _e para as diferentes configurações de simetria de eletrodos (C)	85
Figura 5.1: Resumo gráfico.	89
Figura 5.2: Ilustração esquemática mostrando o processo de preparação do CAC	92
Figura 5.3: Ilustração esquemática da coluna de adsorção: (1) reservatório da solução do corante; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de adsorção.	96
Figura 5.4: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CAC.	100
Figura 5.5: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de rolhas de cortiça e CAC. (A) Estrutura da rolha de cortiça; (B) Superfície do CAC após o processo de ativação. ...	100
Figura 5.6: Cinética de adsorção de MB e RR sobre o CAC sob diferentes condições experimentais.	102

Figura 5.7: Modelagem cinética da adsorção dos corantes, com ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para MB (A) e RR (B), e análise de difusão intrapartícula para MB (C) e RR (D).	105
Figura 5.8: Isotermas de adsorção ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich–Peterson para MB (A) e RR (B) no CAC.....	106
Figura 5.9: Curvas de ruptura para a adsorção de MB e RR sobre o CAC em coluna de leito fixo (A). As linhas representam o ajuste dos modelos de Clark, Yoon–Nelson e Thomas para MB (B) e RR (C).	110
Figura 5.10: Espectros de FTIR do CAC antes e após a adsorção dos corantes (A), com ampliação da região espectral entre 1000 e 2000 cm^{-1} (B).	114
Figura 5.11: Espectros de FTIR dos corantes MB e RR.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Resíduos utilizados na produção de carvão ativado para confecção de eletrodos para DIC.....	31
Tabela 3.1: Perguntas utilizadas na aplicação do questionário	45
Tabela 3.2: Propriedades texturais do carvão ativado comercial YP-80F.....	50
Tabela 3.3: Propriedades texturais dos carvões ativados e eletrodos obtidos a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	58
Tabela 3.4: Propriedades texturais de carvões ativados produzidos a partir de diferentes resíduos biológicos.	59
Tabela 3.5: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas de Nyquist ao circuito equivalente de Randles modificado.	61
Tabela 3.6: Valores médios de mSAC, Q _E e η para dessalinização usando configurações de eletrodos simétricas (ECAC(-) (+))ECAC) e assimétricas (ECAC(-) (+))YP80-F)...	65
Tabela 3.7: Desempenho de dessalinização usando diferentes eletrodos de carbono baseados em biomassa.	68
Tabela 4.1: Propriedades texturais dos carvões ativados e eletrodos obtidos a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	80
Tabela 4.2: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas de Nyquist	82
Tabela 4.3: Valores médios de mSAC, Q _e e η para dessalinização utilizando configurações de eletrodos simétricas e assimétricas.....	87
Tabela 5.1: Equações utilizadas para modelos cinéticos, isotermas e termodinâmicas.	95
Tabela 5.2: Características do CAC com base nas isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	99
Tabela 5.3: Parâmetros cinéticos para adsorção de MB e RR.....	105
Tabela 5.4: Parâmetros das isotermas para a adsorção dos corantes MB e RR.	106
Tabela 5.5: Parâmetros termodinâmicos dos corantes MB e RR	108
Tabela 5.6: Parâmetros dos modelos cinéticos de Thomas, Yoon–Nelson e Clark para a adsorção em coluna de leito fixo de MB e RR.	111
Tabela 5.7: Comparação dos parâmetros de adsorção de MB e RR sobre o CAC.....	112
Tabela 5.8: Capacidade de adsorção de corantes pelos carvões ativados	116

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

CDI – *capacitive deionization*
DIC – Deionização capacitiva
CAC – Carvão ativado de cortiça
ECAC – Eletrodo do carvão ativado de cortiça
mSAC – Capacidade Modificada de Adsorção de Sal
SAC – Capacidade de Adsorção de Sal
 E_{PZC} – Ponto de Carga Zero do Eletrodo
 Q_E – Eficiência de carga
YP-80F – Tipo comercial de carvão ativado
PVDF – Polifluoreto de Vinilideno
PTFE – Politetrafluoretileno
NaCl – Cloreto de sódio
KOH – Hidróxido de potássio
 H_3PO_4 – Ácido fosfórico
 HNO_3 – Ácido nítrico
MB – Azul de metileno
RR – Vermelho reativo
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
DRX – Difração de raios-X
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
TG/DTG – Termogravimetria / Derivada Termogravimétrica
ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UFScar – Universidade Federal de São Carlos
LABMAT – Laboratório de materiais
LATEA – Laboratório de tecnologias ambientais
LABEFLU – Laboratório de efluentes líquidos
CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente
BET – *Brunauer–Emmett–Teller*
EDS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
UV-VIS – Espectroscopia de Ultravioleta-Visível
 pH_{PZC} – pH no ponto de carga zero
EQ - Equação
CA – Carvão ativado

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	16
1.2. Hipóteses.....	18
1.3. Objetivos.....	18
1.4. Desenvolvimento da Pesquisa	19
2. CAPÍTULO II: Valorização Sustentável de Rolhas de Cortiça: Impactos Ambientais e Aplicações Inovadoras no Tratamento de Água e Remediação da Poluição.....	22
2.1. Produção de Carvão Ativado a partir de Resíduos de Cortiça.....	24
2.1. Aplicações do carvão ativado	25
2.1.1. Deionização capacitiva.....	25
2.1.2. Adsorção de contaminantes.....	32
3. CAPÍTULO III: Carvão ativado de cortiça como um novo eletrodo sustentável para dessalinização eletroquímica: química de superfície personalizada para melhor desempenho	39
3.1. Resumo	40
3.2. Introdução	41
3.3. Metodologia.....	44
3.3.1. Avaliação da eliminação de rolhas de cortiça	44
3.3.2. Preparação dos carvões ativados e eletrodos.....	45
3.3.3. Caracterizações.....	46
3.3.4. Dessalinização eletroquímica	48
3.4. Resultados e discussão.....	50
3.4.1. Caracterização de rolhas de cortiça, carvão ativado e eletrodos	52
3.4.2. Caracterizações eletroquímicas	59
3.4.3. Dessalinização	63
3.5. Conclusão	69
4. CAPÍTULO IV: Otimização de Eletrodos de Cortiça Ativada para Dessalinização Capacitiva: Papel do Aditivo Condutivo Printex® XE-2B	70
4.1. Resumo	70
4.2. Introdução	70
4.3. Materiais e Métodos	72
4.3.1. Produção do carvão ativado e eletrodos	72

4.1.2.	Caracterizações.....	73
4.1.3.	Caracterizações eletroquímicas	74
4.1.4.	Dessalinização eletroquímica	74
4.4.	Resultados e Discussão	76
4.4.1.	Caracterização morfológicas e estrutural de rolhas de cortiça, carvão ativado e eletrodos.....	76
4.1.1.	Caracterizações eletroquímicas	81
4.1.2.	Dessalinização	83
4.5.	Conclusão	87
5.	CAPÍTULO V: Carbono amorfo poroso sustentável para a remoção eficiente de corantes industriais	89
5.1.	Resumo	89
5.2.	Introdução	90
5.3.	Materiais e métodos	92
5.3.1.	Produção de Carvão Ativado.....	92
5.3.2.	Caracterização	93
5.3.3.	Ensaio de Adsorção em Batelada	94
5.3.4.	Modelos de Adsorção.....	94
5.3.5.	Adsorção em Coluna	96
5.4.	Resultados e Discussão.....	97
5.4.1.	Caracterização do Adsorvente.....	97
5.4.2.	Adsorção em Batelada utilizando CAC	101
5.4.3.	Adsorção em Batelada – Cinética	103
5.4.4.	Adsorção em Coluna	109
5.4.5.	Mecanismo de Adsorção	111
5.5.	Conclusão	116
6.	CAPÍTULO VI: CONSIDERAÇÕES FINAIS	118
6.1.	Recomendações para trabalhos futuros	120
7.	REFERÊNCIAS	121

1. CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

O descarte inadequado de resíduos sólidos é um dos desafios ambientais mais críticos enfrentados pela sociedade contemporânea, especialmente em relação aos materiais que possuem grande potencial de reutilização, como a cortiça. A cortiça, obtida do sobreiro (*Quercus suber*), é um recurso natural renovável amplamente reconhecido por suas propriedades exclusivas, como leveza, elasticidade e resistência química. Seu uso predominante está na fabricação de rolhas para a indústria vinícola, sendo Portugal responsável por mais de 50% desse volume (Oliveira e Pereira, 2020; Azevedo et al., 2022). No entanto, apesar de sua relevância econômica e ambiental, uma parcela significativa dessas rolhas pós-consumo ainda é descartada de maneira inadequada, gerando desperdício de recursos valiosos e agravando os impactos ambientais, como o acúmulo de resíduos em aterros sanitários (Ramos et al., 2020; Rives et al., 2011; Demertzi et al., 2016).

Apesar de sua característica biodegradável, a cortiça pode levar décadas para se decompor em condições ambientais não controladas, agravando o acúmulo de resíduos em aterros e dificultando a gestão sustentável (Ramos et al., 2020). Paralelamente, resíduos da indústria corticeira, historicamente subvalorizados, vêm ganhando destaque por suas propriedades únicas, como alta porosidade, baixa densidade e uma composição rica em lignina e suberina, que os tornam promissores para aplicações ambientais inovadoras (Silva et al., 2005). Entre essas soluções, a conversão de rolhas de cortiça em carvão ativado se destaca como uma abordagem sustentável e eficaz (Jesus et al., 2023; Wang et al., 2021; Seibert et al., 2024; Mitrovic et al., 2021; Zhang et al., 2020).

Essa abordagem não apenas oferece uma solução sustentável para o reaproveitamento de resíduos de cortiça, mas também aborda questões ambientais e sociais globais, como a poluição e a escassez de água potável. O carvão ativado derivado da cortiça apresenta uma alta capacidade de adsorção, uma característica fundamental que o torna eficaz na remoção de diversos contaminantes ambientais. Essa capacidade está diretamente relacionada à sua estrutura porosa e à ampla área superficial, que permitem a interação química e física com uma variedade de poluentes (Wang et al., 2022). Por exemplo, metais pesados podem ser eficientemente adsorvidos, prevenindo sua disseminação em corpos d'água e reduzindo seus impactos tóxicos nos ecossistemas e na saúde humana (Wang et al., 2023). Além disso, compostos orgânicos (Kwon e Cho, 2009; Wang et al., 2025), como pesticidas (Domingues et al., 2007), resíduos farmacêuticos

(Mestre et al., 2014) e corantes industriais (Wang et al., 2022; Novais et al., 2018), podem ser removidos com eficácia por meio do carvão ativado, protegendo a qualidade da água e reduzindo a carga de contaminantes persistentes no ambiente.

Além de seu uso eficaz na remoção de contaminantes, o carvão ativado de cortiça também demonstra grande potencial em tecnologias voltadas para a crise hídrica global. Entre essas, destaca-se a deionização capacitiva (CDI, do inglês *capacitive deionization*), uma solução inovadora para dessalinização e purificação de água (Domingos et al., 2024; Hu et al., 2024). Essa tecnologia utiliza o carvão ativado como eletrodo devido à sua alta condutividade e capacidade de armazenamento de íons. Durante o processo, íons de sal dissolvidos na água são removidos por meio de um campo elétrico aplicado, que faz com que os íons positivos e negativos sejam adsorvidos nas superfícies dos eletrodos (Elsaid et al., 2020). A CDI destaca-se como uma alternativa de baixo custo energético em relação a métodos convencionais de dessalinização, como a osmose reversa, especialmente em aplicações de pequena escala e em locais com acesso limitado a energia, o que a torna uma solução mais sustentável para enfrentar a crescente demanda por água potável em regiões afetadas pela escassez hídrica (Zornitta et al., 2020; Zhang et al., 2020).

A combinação dessas propriedades e aplicações reforça o potencial do carvão ativado derivado da cortiça como uma solução inovadora para a gestão de resíduos e a proteção ambiental. Além de contribuir para a mitigação da poluição e o reaproveitamento de recursos naturais, essas tecnologias podem desempenhar um papel crucial na promoção de práticas mais sustentáveis, alinhadas aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas. Neste trabalho, uma análise abrangente do impacto ambiental associado ao descarte inadequado de rolhas de cortiça foi proposta, com foco nas oportunidades de valorização desse material por meio da produção de carvão ativado e suas aplicações em remediação ambiental. Ao explorar a interseção entre gestão de resíduos, economia circular e inovação tecnológica, busca-se fornecer uma base científica para o desenvolvimento de estratégias mais sustentáveis, contribuindo para a mitigação de impactos ambientais e a promoção de uma economia circular integrada.

1.2.Hipóteses

Com base na literatura, o presente estudo levou em consideração as seguintes hipóteses:

Hipótese I: Carvão ativado de cortiça possui propriedades físico-químicas e eletroquímicas capazes de proporcionar um eletrodo eficiente para o processo de dessalinização por deionização capacitiva;

Hipótese II: O carvão ativado de cortiça apresenta propriedades físico-químicas e estruturais capazes de proporcionar alta eficiência no processo de adsorção de corantes orgânicos, devido à sua elevada área superficial, porosidade e presença de grupos funcionais ativos.

1.3. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e caracterizar carvão ativado produzido a partir de rolhas de cortiça descartada, avaliando seu desempenho como material adsorvente na remoção de corantes orgânicos e como eletrodo eficiente no processo de dessalinização de água por deionização capacitiva.

Objetivos específicos:

- Aplicar um questionário diagnóstico sobre o descarte de rolhas de cortiça pós-consumo.
- Avaliar a aplicabilidade do carvão ativado de cortiça como material de eletrodo em sistemas de dessalinização por deionização capacitiva.
- Avaliar a influência da temperatura de carbonização na produção de carvão ativado de cortiça, investigando como as diferentes temperaturas afetam as propriedades físico-químicas e eletroquímicas do material e, consequentemente, o desempenho dos eletrodos no processo de dessalinização por deionização capacitiva.
- Investigar o efeito da adição de negro de fumo na formulação dos eletrodos de carvão ativado de cortiça, analisando sua influência na condutividade elétrica, estabilidade estrutural, capacitância e eficiência de remoção iônica durante o processo de dessalinização.

- Investigar o desempenho dos carvões ativados na adsorção de corantes orgânicos em solução aquosa, avaliando a influência de parâmetros como pH, concentração inicial, tempo de contato e temperatura, bem como ajustando os dados experimentais a modelos de cinética e isothermas de adsorção.

1.4. Desenvolvimento da Pesquisa

O desenvolvimento desta pesquisa foi realizado em três grandes etapas experimentais, compostas por diversas fases independentes e sequenciais, diretamente relacionadas aos objetivos estabelecidos nesta tese.

A primeira e principal etapa experimental da pesquisa foi conduzida no Laboratório de Materiais de Engenharia Mecânica (LABMAT), pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao longo de aproximadamente um ano e meio. Nessa fase, foram realizados os processos de produção e caracterização do carvão ativado de cortiça, incluindo a otimização das condições de ativação, a análise das propriedades físico-químicas e estruturais dos materiais obtidos.

A segunda etapa experimental ocorreu no Laboratório de Tecnologia em Engenharia Ambiental (LATEA), vinculado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em novembro de 2020, com duração de aproximadamente 30 dias. Nessa fase, foram realizados os ensaios iniciais de dessalinização e estudada a influência da temperatura de pirólise nas propriedades do material carbonizado, além do aprendizado e da familiarização com o sistema de deionização capacitiva, visando sua posterior implementação na UFSC.

Na terceira etapa, os estudos prosseguiram no Departamento de Engenharia Ambiental da UFSC, no Laboratório de Efluentes Líquidos (LABEFLu), onde foram conduzidos os ensaios de adsorção de corantes e os testes de modificação e funcionalização dos materiais.

O fluxograma geral da metodologia adotada, abrangendo todas as etapas descritas, é apresentado na Figura 1.1. Os resultados das etapas metodológicas foram organizados em eixos temáticos, correspondentes a capítulos da tese e aos artigos científicos produzidos e/ou submetidos em periódicos internacionais.

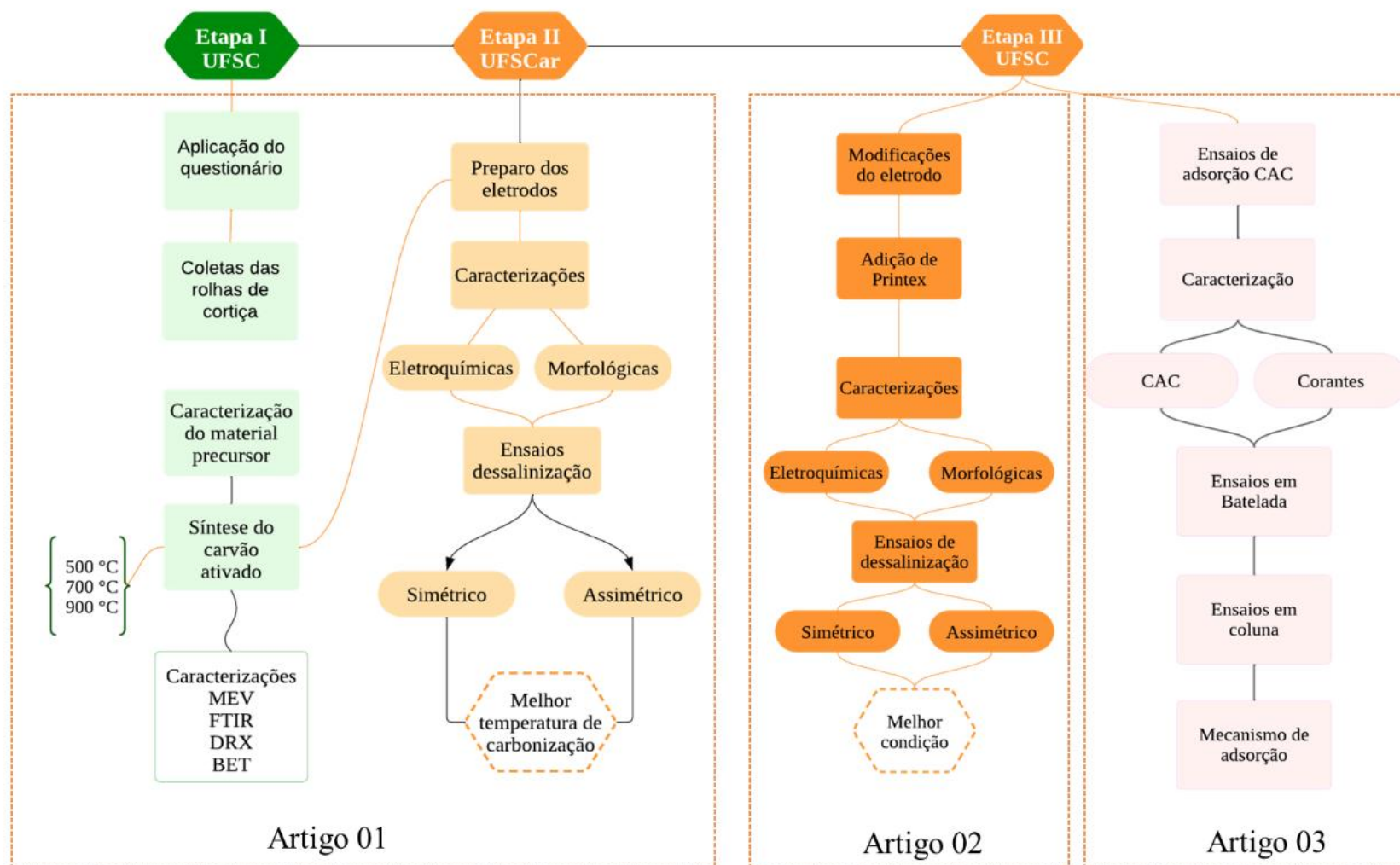
Artigos Resultantes da Pesquisa

- **Artigo 01:** *Carvão ativado de cortiça como um novo eletrodo sustentável para dessalinização eletroquímica: química de superfície personalizada para melhor desempenho.*
- **Artigo 02:** *Otimização de eletrodos de cortiça ativada para dessalinização capacitiva: papel do aditivo condutivo Printex® XE-2B.*
- **Artigo 03:** *Carbono amorfo poroso sustentável para a remoção eficiente de corantes industriais.*

Apresentações em Eventos Científicos

- Influência da temperatura de carbonização nas propriedades do carvão ativado de cortiça e sua aplicação em eletrodos para dessalinização eletroquímica — CBESA 2021 (ABES), Curitiba, Brasil.
- Sustainable amorphous porous carbon for efficient environmental contaminant removal — *7th International Conference Wastes*, Portugal.
- Valorization of post-consumer cork stoppers as activated carbon electrodes for water desalination — *8th International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering*, Recife/PE, Brasil.

Figura 1.1: Fluxograma geral da pesquisa



2. CAPÍTULO II: Valorização Sustentável de Rolhas de Cortiça: Impactos Ambientais e Aplicações Inovadoras no Tratamento de Água e Remediação da Poluição

A cortiça, proveniente do sobreiro (*Quercus suber L.*), é um recurso renovável de grande valor econômico e ambiental, amplamente cultivado nos países do sul do Mediterrâneo. Portugal lidera a produção global, com cerca de 50% da área florestal mundial dedicada a essa espécie, seguido por Espanha, Itália e França (Aronson et al., 2009). A extração da cortiça é realizada manualmente a cada nove anos, sem causar danos permanentes às árvores, que podem viver de 150 a 200 anos. Essa prática, além de sustentável, torna a cortiça um material natural valioso e alinhado aos princípios da economia circular (COSTA et al., 2021). Aproximadamente 42% da cortiça extraída é de alta qualidade, utilizada na fabricação de rolhas e placas, enquanto os 58% restantes, de qualidade inferior, são destinados à produção de aglomerados e materiais isolantes (Ciesla, 2019). A composição química única da cortiça, rica em suberina, lignina e celulose, confere propriedades como leveza, flexibilidade, baixa permeabilidade e alta resistência térmica e acústica (PEREIRA, 2015). Essas características sustentam sua aplicação em diversos setores, como revestimentos, biossorventes, dispositivos flutuantes e isolamento (Silva et al., 2005). Contudo, o maior uso da cortiça continua sendo na fabricação de rolhas, que respondem por 54% do consumo total desse material, desempenhando um papel crucial tanto na preservação da qualidade de bebidas quanto na percepção de luxo pelos consumidores (Gil, 2015).

A reciclagem de resíduos de cortiça tem ganhado destaque em diferentes setores, como a construção civil, onde os materiais reciclados são utilizados na produção de pisos, revestimentos e painéis isolantes. Esses produtos oferecem benefícios significativos, como alta durabilidade, isolamento acústico e térmico e menor pegada de carbono em comparação com alternativas como cerâmica e vinil (Morillas et al., 2021). Além disso, o uso de biocompósitos à base de cortiça, combinados com polímeros reciclados, tem expandido as aplicações para a indústria automotiva, arquitetura e design, proporcionando resistência mecânica, leveza e sustentabilidade (Gama et al., 2025). No campo do design e da decoração, resíduos de cortiça têm sido amplamente utilizados na produção de mobiliário, luminárias, utensílios domésticos e até artigos de moda. A estética natural e a sustentabilidade do material são atributos valorizados, atendendo a uma crescente demanda por produtos ecologicamente corretos e visualmente atrativos (Svetlana et al., 2024; Mestre e Vogtlander, 2013).

A transformação química dos resíduos de cortiça amplia ainda mais suas aplicações e valor. Técnicas como extração de suberina e compostos fenólicos permitem a produção de resinas biodegradáveis e aditivos para bioplásticos, cosméticos e revestimentos (Carriço et al., 2018; Oliveira et al., 2018; Pinto et al., 2023; Chai et al., 2024; Cordeiro et al., 2000; Ocana e Molina, 2022). Além das inovações químicas, o reaproveitamento de resíduos de cortiça tem estimulado o desenvolvimento de novos mercados. No setor de moda sustentável, resíduos são utilizados na confecção de acessórios, calçados e

roupas. A combinação de estética natural e responsabilidade ambiental tem atraído consumidores que valorizam produtos com menor impacto ecológico (Svetlana et al., 2024; Qi et al., 2024). A incorporação de cortiça reciclada em filamentos para impressão 3D também se destaca, permitindo a fabricação personalizada de peças para arquitetura, design e engenharia (Silva et al., 2020; Daver et al., 2018; Gama et al., 2019).

Apesar de ser amplamente reconhecida como um material sustentável devido à sua renovabilidade e biodegradabilidade, o manejo inadequado de resíduos de cortiça, como descarte de rolhas, compromete significativamente seu potencial de reaproveitamento. Em muitos países, a falta de infraestrutura para coleta seletiva e reciclagem, aliada à baixa conscientização pública, resulta no descarte das rolhas em aterros sanitários ou no ambiente natural. Essa realidade é especialmente prevalente em regiões onde programas de reciclagem são inexistentes ou subdesenvolvidos. Em países, como Portugal, Alemanha e França, os sistemas de gestão de resíduos são bem estabelecidos, com infraestrutura avançada e políticas que promovem a economia circular. Programas como o Green Cork em Portugal e o EcoBouchon na França envolvem a instalação de coletores específicos para rolhas de cortiça, facilitando a participação da população e promovendo a reutilização desse material. Regulamentações ambientais rigorosas e incentivos financeiros aumentam as taxas de reciclagem e possibilitam o desenvolvimento de aplicações sustentáveis para os resíduos de cortiça (APCOR, 2018b). Por outro lado, países em desenvolvimento, como o Brasil, enfrentam barreiras significativas para a gestão eficiente desses resíduos. Embora o consumo de vinho esteja em crescimento, as rolhas frequentemente são tratadas como resíduos sólidos urbanos e descartadas em aterros devido à infraestrutura limitada de reciclagem. A falta de conscientização pública agrava o problema, pois muitos consumidores desconhecem os benefícios ambientais da reciclagem de rolhas.

No estágio final de sua vida útil, as rolhas de cortiça são frequentemente tratadas como resíduos sólidos urbanos e, tradicionalmente, destinadas a aterros sanitários ou incineradas (Demertzi et al., 2015). De acordo com a Lei nº 12.305, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, elas são classificadas como resíduos urbanos não perigosos (Brasil, 2010). Contudo, sua disposição em aterros tem impactos ambientais significativos, como a poluição do solo, da água e do ar, além da emissão de gases de efeito estufa, que contribuem para as mudanças climáticas (Ramos et al., 2020).

Estudos realizados por Hilsendeger (2020) destacaram a presença de compostos fenólicos nas rolhas de cortiça. No estudo, rolhas trituradas geraram um efluente com concentração de 13,42 mg L⁻¹ de fenol total, excedendo o limite de 0,5 mg L⁻¹ estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 para efluentes (Brasil, 2011). Esses resultados indicam que o descarte inadequado de rolhas de cortiça pode levar à lixiviação de compostos fenólicos, contaminando o solo e os recursos hídricos. Demertzi et al. (2015) avaliaram o ciclo de vida das rolhas de cortiça, considerando diferentes estratégias de gestão de resíduos, incluindo incineração, deposição em aterros e reciclagem. O estudo revelou que a incineração com recuperação de energia e a reciclagem de rolhas apresentaram os melhores desempenhos ambientais, enquanto a destinação em aterros foi a menos eficiente. Esses trabalhos reforçam a necessidade de priorizar alternativas

sustentáveis para otimizar a gestão ambiental de rolhas de cortiça e outros produtos derivados.

2.1. Produção de Carvão Ativado a partir de Resíduos de Cortiça

A crescente demanda global por carvão ativado reflete não apenas as preocupações ambientais, mas também a necessidade de atender às regulamentações cada vez mais rigorosas sobre emissões industriais e qualidade da água. Diante desse cenário o carvão ativado derivado de resíduos de cortiça tem se destacado como um material de alta performance devido às suas propriedades físico-químicas únicas, que o tornam altamente eficiente para aplicações em adsorção, catálise e armazenamento de energia (Hu et al., 2024; Domingos et al., 2024; Gong et al., 2024; Wang et al., 2022). A sua estrutura preservada, em grande parte, a organização celular da cortiça natural, confere ao material uma morfologia altamente porosa. Essa porosidade, essencial para processos de adsorção, é composta por microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) e, em menor proporção, macroporos (>50 nm), permitindo a captura de moléculas de diferentes tamanhos e a eficiente difusão de substâncias (Carrot et al., 2006).

A produção de carvão ativado de cortiça envolve dois processos principais: a carbonização e a ativação. Durante a carbonização, também chamada como pirólise, o material precursor é submetido a uma decomposição térmica em atmosfera inerte, em temperaturas variando entre 400 e 800 °C, eliminando compostos voláteis como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, resultando em uma base rica em carbono fixo (Liew et al., 2018). A ativação, etapa subsequente à carbonização, é essencial para melhorar a porosidade e a área de superfície do carvão. Durante o processo de ativação, ocorre um aumento significativo da área superficial do material, podendo atingir valores entre 500 e 2800 m² g⁻¹, tornando-o altamente eficiente na retenção de contaminantes líquidos e gasosos (Wang et al., 2021).

A ativação física é realizada a temperaturas entre 600 e 900 °C, utilizando agentes oxidantes como vapor ou dióxido de carbono. Esse método é ambientalmente amigável, pois evita o uso de produtos químicos, mas consome mais energia e pode apresentar rendimento inferior em comparação à ativação química (Shamsuddin et al., 2016). A ativação química, por sua vez, utiliza reagentes como hidróxido de potássio (KOH), ácido fosfórico (H₃PO₄) e outros, que reagem diretamente com o material carbonizado, criando uma estrutura porosa mais refinada. Essa técnica oferece maior controle sobre a formação de microporos e mesoporos, além de aumentar o rendimento, mas requer etapas adicionais de lavagem para remover resíduos químicos, garantindo a funcionalidade do material (Elmouwahidi et al., 2017).

Do ponto de vista químico, o carvão ativado de cortiça é predominantemente composto por carbono, com quantidades variáveis de oxigênio, hidrogênio e elementos minerais provenientes da matéria-prima original (Pintor et al., 2012). O processo de ativação promove a remoção de compostos voláteis e o desenvolvimento de uma rede de poros interconectados, aumentando a eficiência do material na adsorção de diferentes substâncias (Mestre et al., 2014). Além disso, a superfície do carvão ativado pode conter diversos grupos funcionais, como hidroxilas (-OH), carboxilas (-COOH), carbonilas

(C=O) e éteres (-O-), que influenciam diretamente sua interação química com contaminantes. A presença desses grupos ativos melhora a seletividade do material para a adsorção de compostos orgânicos polares, metais pesados e poluentes atmosféricos, ampliando sua aplicabilidade em processos ambientais (Pintor et al., 2012).

As propriedades estruturais, químicas e funcionais do carvão ativado derivado de resíduos de cortiça tornam esse material altamente versátil para uma ampla gama de aplicações. Sua elevada área superficial, porosidade hierárquica e presença de grupos funcionais na superfície conferem desempenho superior em diversos contextos ambientais e tecnológicos.

2.1. Aplicações do carvão ativado

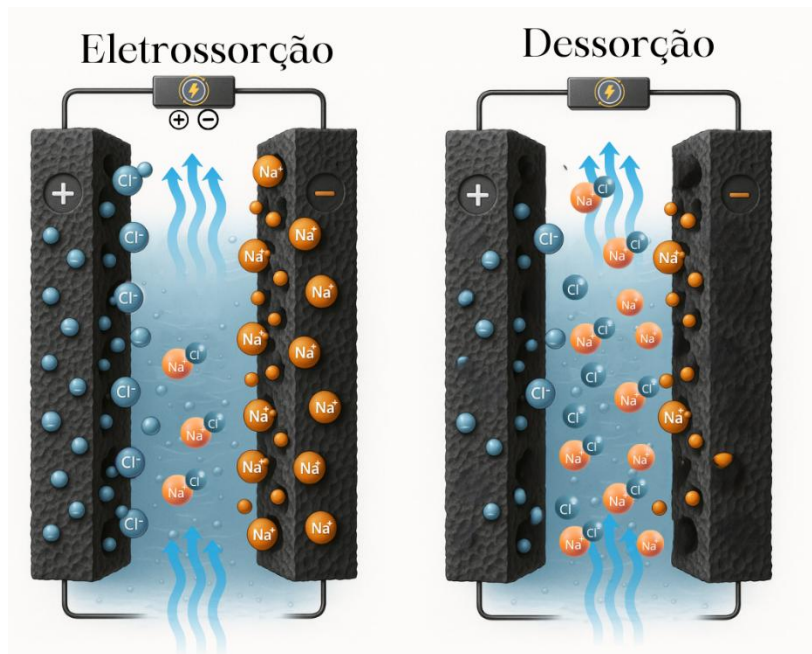
Diante das propriedades estruturais e químicas singulares do carvão ativado de cortiça, torna-se evidente seu potencial em diversas aplicações ambientais. Entre essas, destacam-se os processos de dessalinização e adsorção, que vêm ganhando relevância frente aos desafios globais relacionados à escassez de água potável e à presença de contaminantes em efluentes. A seguir, serão abordadas as principais abordagens e mecanismos envolvidos nesses processos, destacando o papel estratégico dos materiais adsorventes na remoção de íons e poluentes específicos em sistemas aquosos.

2.1.1. Deionização capacitiva

A deionização capacitiva (DIC) é uma tecnologia promissora para a dessalinização de águas de baixa salinidade, baseada na formação da dupla camada elétrica (EDL) na superfície de materiais carbonáceos porosos quando se aplica uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos (ANDERSON; CUDERO; PALMA, 2010; SUSS et al., 2015). Este processo eletroquímico é dividido em duas etapas principais: eletrossorção e dessorção (ou regeneração). Durante a eletrossorção, os íons dissolvidos na solução salina são atraídos para os eletrodos de carga oposta, reduzindo a concentração de sal na água tratada. Cátions migram em direção ao eletrodo negativo, enquanto ânions são atraídos pelo eletrodo positivo (ZHAO et al., 2020). O acúmulo de íons ocorre até que os eletrodos atinjam sua capacidade máxima de armazenamento de carga. Nesse ponto, inicia-se a etapa de dessorção, em que os eletrodos são descarregados (por curto-circuito ou aplicação reversa de corrente), liberando os íons acumulados de

volta à solução e restaurando a capacidade adsorvente dos eletrodos (PORADA et al., 2013; AHMED; TEWARI, 2018).

Figura 2.1: Diagrama esquemático do processo de adsorção e dessorção nos eletrodos.



Fonte: Elaborado pelo autor com auxílio de IA.

A DIC opera com baixas voltagens ($<2,0$ V), o que representa uma importante vantagem econômica e energética em comparação a métodos convencionais de dessalinização (XU et al., 2017). Além disso, parte da energia consumida durante a eletrossorção pode ser parcialmente recuperada na etapa de regeneração (DŁUGOLECKI; VAN DER WAL, 2013; DYKSTRA et al., 2018), tornando o processo ainda mais eficiente. A corrente elétrica que aciona o processo é fornecida por coletores de corrente, geralmente feitos de placas de grafite ou titânio, conectados a uma fonte externa de energia. O processo pode ser conduzido sob dois modos distintos de operação elétrica: galvanostático (corrente constante) e potenciostático (potencial constante), conforme descrito por Posey e Morozumi (1966).

Nas células de DIC, a solução salina flui verticalmente, impulsionada por uma bomba peristáltica. O sistema pode operar em modo batelada, no qual o efluente retorna ao reservatório de alimentação em um circuito fechado — ideal para estudos laboratoriais com volumes pequenos — ou em fluxo contínuo, também denominado passagem única, no qual a solução atravessa a célula apenas uma vez. Neste último caso, a concentração do efluente inicialmente diminui, mas retorna ao valor original com o tempo. Para manter

a eficiência do processo em regime contínuo, pode-se recircular o efluente, desde que a variação de concentração não ultrapasse 1%, o que exige volumes maiores de solução (GAMAETHIRALALAGE et al., 2021). O monitoramento da eficiência do sistema é realizado em tempo real por meio de uma sonda de condutividade posicionada na saída da célula.

A configuração das células de DIC incluem a incorporação de membranas de troca iônica (catiônicas e aniônicas) junto aos eletrodos, originando a chamada deionização capacitiva com membranas (MCDI). Essa abordagem visa mitigar a expulsão de co-íons, fenômeno que compromete a eficiência do processo. Durante a eletrossorção, os contra-íons (íons de carga oposta ao eletrodo) são adsorvidos, enquanto os co-íons (mesma carga) são repelidos. Essa repulsão pode resultar em sua liberação de volta à solução, reduzindo a remoção total de sal (YAN et al., 2018). O uso de membranas seletivas permite bloquear a saída dos co-íons, promovendo exclusivamente a migração e retenção dos contra-íons, o que aumenta significativamente a eficiência do processo (BIESHEUVEL; VAN DER WAL, 2010).

2.1.1.1. Desempenho do sistema

Os eletrodos desempenham um papel fundamental no desempenho do processo de dessalinização, influenciando diretamente a capacidade de adsorção de sal (SAC), a eficiência de carga, a estabilidade e a performance da célula (TANG et al., 2019). A escolha dos materiais e o método de preparação dos eletrodos são fatores críticos para maximizar a eficiência do sistema.

Os materiais utilizados nos eletrodos da DIC são predominantemente derivados de compostos carbonáceos, devido à sua alta área superficial específica, boa distribuição de tamanho de poros, condutividade elétrica e atividade eletroquímica (HAN et al., 2019; KIM; SEO; CHUNG, 2020; ZHANG et al., 2020b). Entre os principais materiais empregados, destacam-se o aerogel de carbono (YING et al., 2002), espuma de carbono (PORADA et al., 2013), carvão ativado (LUCIANO et al., 2020), tecido de carvão ativado (HUNG et al., 2009), nanofibras de carvão ativado (KIM et al., 2017), nanoesferas de carbono (LIU et al., 2015) e nanotubos de carbono (CHO et al., 2019).

Para melhorar a eficiência dos eletrodos, diversos estudos têm se concentrado na síntese de novos materiais e no aprimoramento dos processos de fabricação. Além das características intrínsecas do material carbonáceo, fatores como tratamento de superfície,

método de preparo, área superficial e proporção de aglomerante influenciam significativamente o desempenho do eletrodo na dessalinização (VAFAKHAH et al., 2020).

Como os materiais carbonáceos geralmente são sintetizados na forma de pó, os eletrodos precisam ser fabricados por meio de processos que envolvem a mistura do carvão ativado com aditivos condutores e ligantes poliméricos. Essa mistura pode ser transformada em pasta e aplicada por diferentes técnicas, como laminação (*free-standing*), moldagem (*blade-casting*) ou prensagem sobre folhas de grafite ou titânio (VAFAKHAH et al., 2020; ZHANG et al., 2022). Na técnica *free-standing*, a pasta é estendida na forma de filme por laminação. No método *blade-casting*, a mesma pasta é espalhada sobre um substrato de grafite com o uso de uma máquina *tape casting*. Já na técnica de prensagem, a mistura é comprimida diretamente sobre uma folha condutora.

O uso de aglomerantes poliméricos, como PVDF e PTFE, confere resistência mecânica aos eletrodos, mas pode reduzir a área superficial e, consequentemente, a eficiência de adsorção iônica (ASQUITH; MEIER-HAACK; LADEWIG, 2015; TANG et al., 2019). Assim, a quantidade de aglomerante deve ser cuidadosamente controlada, variando tipicamente entre 5% e 15% em massa, de forma a garantir estabilidade física sem comprometer a porosidade (JUCHEN et al., 2022; ZHANG et al., 2022; ZORNITTA et al., 2020).

O método de fabricação também influencia diretamente as propriedades texturais dos eletrodos. Por exemplo, Barcelos et al. (2020) compararam as técnicas *free-standing* e *blade-casting* e, mesmo utilizando a mesma proporção de aglomerante, observaram diferenças expressivas na área superficial e na capacitância. O eletrodo *free-standing* apresentou maior área superficial ($2417 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e capacitância (151 F g^{-1}), enquanto o *blade-casting* obteve valores inferiores ($2225 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e 119 F g^{-1} , respectivamente).

A eficiência da eletrossorção está diretamente relacionada à estrutura porosa dos eletrodos. O tamanho e a distribuição dos poros influenciam a mobilidade iônica, sendo essencial que o material apresente uma rede interconectada de micro e mesoporos (HAN et al., 2019). Segundo a IUPAC (SING et al., 1985), os poros são classificados em macroporos ($>50 \text{ nm}$), mesoporos ($2\text{--}50 \text{ nm}$) e microporos ($<2 \text{ nm}$). Posteriormente, foram introduzidas as definições de nanoporos ($<100 \text{ nm}$), supermicroporos ($0,7\text{--}2 \text{ nm}$) e ultramicroporos ($<0,7 \text{ nm}$) (THOMMES et al., 2015).

Embora uma área superficial elevada seja desejável, nem toda superfície está acessível aos íons. Um grande volume de microporos pode dificultar a difusão iônica, enquanto poros maiores facilitam a acessibilidade, mas reduzem a área superficial total (OLADUNNI et al., 2018). Estudos mostram que carbonos mesoporosos com poros de 3 a 4 nm proporcionam um equilíbrio ideal entre área superficial e mobilidade iônica (MAYES et al., 2010; ZOU et al., 2008), embora outros autores reforcem a importância dos microporos no desempenho do eletrodo (PORADA et al., 2012).

Assim, torna-se evidente que a eficiência do eletrodo deve ser compreendida de forma integrada, considerando não apenas a rede de poros, mas também aspectos estruturais, como a espessura. Porrada et al. (2013) demonstraram que eletrodos mais finos e com porosidade otimizada apresentam cinética de adsorção mais rápida, atribuída à maior densidade de empacotamento. Essa configuração favorece o transporte iônico ao reduzir a distância entre as regiões ativas do eletrodo. Resultado semelhante foi relatado por Barcelos et al. (2020), que observaram maior capacidade de adsorção em eletrodos mais finos.

Outro fator determinante para a eficiência do sistema é a configuração dos eletrodos: simétrica ou assimétrica. Nos eletrodos simétricos, o ânodo e o cátodo são produzidos com o mesmo material; na configuração assimétrica, materiais diferentes são utilizados (VAFAKHAH et al., 2020). Essa escolha afeta diretamente o ponto de carga zero (EPZC), potencial em que a superfície do eletrodo apresenta carga neutra (WU et al., 2016).

Para otimizar a adsorção, recomenda-se que o eletrodo com EPZC positivo seja posicionado no lado negativo do circuito, e aquele com EPZC negativo, no lado positivo. Essa disposição maximiza a eficiência da eletrossorção e reduz o consumo energético (ZORNITTA et al., 2018). Toledo-Carrillo et al. (2020) demonstraram esse efeito ao modificar eletrodos de carvão ativado por dopagem com nitrogênio (N-ACC) e flúor (F-ACC), alterando os EPZC para -0,1 V e 0,2 V, respectivamente. As configurações assimétricas N-ACC||ACC e ACC||F-ACC apresentaram capacidades de adsorção (SAC) de 6,5 e 7,0 mg g⁻¹, superiores ao eletrodo simétrico (ACC||ACC), com SAC de 3,5 mg g⁻¹.

Apesar dos benefícios, algumas técnicas de modificação do EPZC podem comprometer a área superficial dos eletrodos devido ao bloqueio de poros. Barcelos et al. (2021) relataram que o tratamento com HNO₃ deslocou o EPZC para 0,3 V, mas reduziu

o SAC em 19%. Ainda assim, a eficiência de carga aumentou de 62,9% para 88,4%, com redução de 29% no consumo de energia, reforçando os benefícios da configuração assimétrica para otimização do desempenho da DIC.

2.1.1.2. Eletrodos de carvão ativado

O grande interesse na pesquisa e no desenvolvimento de carvão ativado (CA) deve-se às suas propriedades únicas, como alta porosidade, boa condutividade elétrica, estabilidade química, hidrofobicidade e características texturais distintas (ADELEYE et al., 2021), tornando-o um material altamente promissor para diversas aplicações. Gamby et al. (2001) avaliaram as propriedades de diferentes eletrodos de carvão ativado e observaram que áreas superficiais na faixa de 920 a 2088 m² g⁻¹, diâmetros médios de poros entre 1,08 e 2,42 nm, resistências de 3,5 a 16,0 Ω cm², capacitâncias de 60 a 125 F g⁻¹ e volumes totais de poros (< 50 nm) variando de 0,57 a 1,63 cm³ g⁻¹ tornam esses materiais excelentes candidatos para aplicações em sistemas de dessalinização por DIC.

As propriedades dos carvões ativados, como área superficial, volume e tamanho de poros e funcionalização da superfície, estão diretamente relacionadas a vários fatores do processo produtivo, incluindo a escolha da matéria-prima, o tipo de ativação e os parâmetros utilizados nas etapas de carbonização e ativação. Isso demonstra que as propriedades do CAC podem ser customizadas de acordo com sua aplicação final, por meio do controle preciso das condições de produção (BERGNA et al., 2020).

Diversos estudos destacam a importância do método de impregnação do agente ativador sobre o material carbonizado como uma etapa decisiva na definição das propriedades finais do material (DANISH; AHMAD, 2018; GAO et al., 2020; PIETRZAK et al., 2014). Zornitta et al. (2020) e Barcelos et al. (2020) exemplificam essa questão: ambos os estudos utilizaram o mesmo material precursor, o mesmo agente ativador (KOH) e condições idênticas de carbonização e ativação. No entanto, os métodos de impregnação diferiram. Enquanto Zornitta et al. (2020) aplicaram o KOH por via seca, Barcelos et al. (2020) utilizaram a via úmida. Essa diferença resultou em reduções significativas na área superficial, no volume de poros e no diâmetro de poros dos materiais produzidos por via úmida, evidenciando a influência crítica do método de impregnação na qualidade final do produto.

Esses resultados reforçam a importância de compreender, de forma integrada, não apenas os parâmetros técnicos do processo de ativação, mas também a natureza e a

origem do material precursor. Nesse contexto, a escolha do precursor torna-se um fator estratégico, visto que diferentes biomateriais e resíduos apresentam composições químicas, estruturas morfológicas e conteúdos voláteis distintos, que afetam diretamente a eficiência do processo de carbonização e ativação. Essa diversidade de fontes potenciais abre caminho para a exploração de materiais alternativos, com enfoque na sustentabilidade e na redução de custos (Inagaki e Huang, 2023). Devido às preocupações ambientais e econômicas associadas, há um interesse crescente de pesquisa para encontrar materiais de baixo custo, especialmente aqueles obtidos a partir de resíduos, que podem não apenas atender às exigências ambientais, mas também fornecer materiais de baixo custo na produção de carvão ativado para aplicação em eletrodos (SILVA et al., 2021). Diferentes fontes de resíduos foram usadas como precursores de eletrodos, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Resíduos utilizados na produção de carvão ativado para confecção de eletrodos para DIC.

Material	SAC (mg g ⁻¹)	Conc. de NaCl (mg L ⁻¹)	Potencial (V)	Modo operacional	Referência
Clara de ovo	26,67	500	1,2	Batelada	(ZHANG et al., 2020a)
Folhas de Tamareira	5,38	100	1,8	Batelada	(KYAW et al., 2021)
Casca de coco	14,1	200	1,0	Batelada	(HUYNH et al., 2020)
Casca de melancia	29,7	250	1,2	Batelada	(RAMBABU et al., 2020)
Biomassa de sorgo	29,4	500	1,2	Batelada	(KIM et al., 2021)
Casca de amêndoa	19,2	500	1,2	Batelada	(MANISCALCO et al., 2020)
Casca de arroz	10,52	600	1,2	Batelada	(SILVA et al., 2021)
Casca de melancia	17,38	500	1,2	Batelada	(ZHAO et al., 2017)
Sementes de Tâmaras	22,5	250	1,2	Batelada	(HAI et al., 2019)
Cana de açúcar	22,2	600	1,2	Batelada	(LADO et al., 2019)
Casca de arroz	17,7	500	1,5	Batelada	(KIM et al., 2017)

Biochar de casca de arroz	8,11	20 mM	1,2	Passagem única	(CUONG et al., 2020)
---------------------------	------	-------	-----	----------------	----------------------

2.1.2. Adsorção de contaminantes

A adsorção é amplamente reconhecida como um dos processos mais eficazes para a remoção de contaminantes em sistemas de tratamento de água e efluentes industriais (Banerjee et al., 2015). Esse fenômeno ocorre quando substâncias dissolvidas em uma fase líquida ou gasosa são fixadas na superfície de um material sólido, denominado adsorvente. O processo de adsorção resulta de interações físicas e químicas entre as moléculas do contaminante e os sítios ativos do adsorvente, sendo influenciado por fatores como temperatura, pH, concentração do contaminante e propriedades do adsorvente (Katheresan et al., 2018; Varghese et al., 2019).

Dentre os diversos adsorventes utilizados, o carvão ativado destaca-se devido à sua alta porosidade, ampla área superficial e elevada capacidade de remoção de uma variedade de poluentes, incluindo metais pesados, corantes, pesticidas e compostos orgânicos persistentes (Gul et al, 2022; Namasivayam et al., 2007).

O processo de adsorção pode ser implementado em diferentes configurações, sendo os sistemas em batelada e em leito fixo os mais comuns em aplicações industriais e ambientais. Embora a adsorção em batelada seja eficiente para avaliar a capacidade de um adsorvente, sua aplicação industrial é limitada, pois exige a separação do adsorvente após o tratamento e apresenta dificuldades na operação de fluxos contínuos de efluentes. Para superar essas limitações, são desenvolvidos sistemas de adsorção em leito fixo, que proporcionam maior eficiência operacional e melhor controle do processo (Patel, 2022).

O mecanismo de adsorção de contaminantes pode ser classificado em dois tipos principais: adsorção física e adsorção química. A adsorção física, ou fisissorção, ocorre devido a interações de Van der Waals entre o contaminante e o adsorvente. Esse processo é caracterizado por ser reversível, possuir baixa energia de adsorção e não envolver a formação de ligações químicas. Além disso, a fisissorção geralmente ocorre em múltiplas camadas e é favorecida por temperaturas mais baixas. Por outro lado, a adsorção química, ou quimissorção, envolve a formação de ligações covalentes ou iônicas entre os contaminantes e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Esse tipo de adsorção é caracterizado por ser um processo de maior energia, geralmente

irreversível, e ocorrer em uma única camada de moléculas adsorvidas (Rishabh e Lavany, 2023).

Figura 2.2: Modelos de adsorção física e química



Fonte: Elaborado pelo autor com auxílio de IA.

2.1.2.1. *Adsorção em Batelada*

A adsorção em batelada é um dos métodos mais utilizados em estudos laboratoriais e pequenas aplicações industriais para avaliar a capacidade de remoção de contaminantes por um adsorvente específico. Nesse sistema, uma quantidade fixa de adsorvente é adicionada a um volume conhecido de solução contendo o contaminante. A mistura é mantida sob agitação por um período determinado até atingir o equilíbrio, momento no qual a concentração do contaminante na solução remanescente não sofre mais variações significativas (Patel, 2022). Desta forma é possível determinar a capacidade máxima de adsorção do material, sendo fundamental para a construção de isotermas de adsorção e estudos cinéticos, nos quais a taxa de adsorção é analisada por meio de modelos matemáticos.

A adsorção em batelada é influenciada por diversos fatores, incluindo o pH da solução, que pode afetar a ionização do contaminante e a carga superficial do adsorvente, alterando as interações eletrostáticas entre ambos (Yang et al., 2011). O tempo de contato também é determinante, uma vez que a duração necessária para atingir o equilíbrio pode variar de minutos a horas, dependendo das propriedades do adsorvente e do contaminante (Ravikumar et al., 2005; Ozacar, 2006). A concentração inicial do contaminante é outro fator relevante, pois a adsorção tende a ser mais eficiente em soluções diluídas, enquanto em concentrações mais altas pode ocorrer a saturação dos sítios ativos do adsorvente (Moyo et al., 2013). A temperatura também desempenha um papel crucial, visto que a adsorção pode ser endotérmica ou exotérmica, dependendo da energia envolvida nas interações entre adsorvente e contaminante (Beyazit, 2012).

A cinética de adsorção, que analisa o processo de adsorção fora do equilíbrio, fornece dados essenciais sobre a taxa de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), o desempenho do adsorvente e os mecanismos de transferência de massa envolvidos. Para descrever esse comportamento, diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos ao longo dos anos, podendo ser classificados em três grupos principais: modelos baseados na cinética de reação, modelos fundamentados na difusão de massa e aqueles que combinam ambos os processos.

Os modelos cinéticos baseados em reação, como os modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. 1) e pseudo-segunda ordem (Eq. 2), são amplamente utilizados para descrever processos nos quais a quimissorção é predominante. O modelo de pseudo-primeira ordem assume que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre a capacidade de adsorção em equilíbrio e a quantidade adsorvida em um dado instante. Já o modelo de pseudo-segunda ordem considera que a adsorção é controlada pela disponibilidade de sítios ativos no adsorvente, proporcionando um melhor ajuste para sistemas dominados por interações químicas (Lagergren, 1898; Ho e McKay, 1999).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq. 1}$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

q_e = capacidade de adsorção (mg/g); t = tempo (min) k_1 = constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mg.min).

Por outro lado, os modelos baseados na difusão de massa consideram que a adsorção ocorre em quatro etapas sucessivas: (i) transporte do adsorbato da solução para a camada limite ao redor do adsorvente (difusão em massa); (ii) atravessamento do filme fluido devido ao gradiente de concentração (difusão externa); (iii) difusão interna dentro dos poros preenchidos por líquido ou ao longo da superfície do material adsorvente; e (iv) fixação nos sítios ativos do adsorvente por físissorção ou quimissorção. Modelos como o de difusão intrapartícula de Weber e Morris (1963) são frequentemente usados para avaliar a resistência difusional (Eq. 3).

$$q_t = K_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

qt = quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg/g) em um tempo t (min); kd = coeficiente de difusão intrapartícula (mg/g.min^{-0,5}); C = uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g).

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a concentração de adsorbato em equilíbrio na fase líquida e a quantidade adsorvida na fase sólida a uma temperatura constante. Essas curvas são amplamente classificadas segundo diferentes abordagens, incluindo cinco tipos definidos pelo modelo BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller) (Brunauer et al., 1940), seis categorias propostas pela IUPAC (Thommes et al., 2015) e cinco tipos baseados na adsorção de Gibbs (Donohue e Aranovich, 1999).

A modelagem de dados de adsorção por meio de isotermas é um método amplamente utilizado para compreender os mecanismos de adsorção, estimar a capacidade máxima de adsorção e caracterizar as propriedades dos adsorventes. Além disso, os modelos isotérmicos são fundamentais como parâmetros de entrada para simulações de processos, incluindo modelos de leito fixo e transporte de soluto. Os modelos de isotermas podem ser classificados com base em sua fundamentação teórica e no significado físico dos parâmetros envolvidos. Entre as principais categorias, destacam-se os modelos empíricos, os baseados na teoria do potencial de Polanyi, os que descrevem a adsorção química (monocamada) e aqueles que representam a adsorção física (multicamadas) (Wang et al., 2024).

O modelo de Langmuir (Eq. 4) descreve a adsorção de moléculas em uma superfície sólida assumindo que a adsorção ocorre em sítios específicos, homogêneos e com capacidade limitada, ou seja, forma-se apenas uma monocamada de adsorvato. Ele considera que todos os sítios possuem a mesma energia de adsorção e que não há interações entre as moléculas adsorvidas. Esse modelo é especialmente aplicável a superfícies microporosas e processos de adsorção química (quimissorção) (Langmuir 1918).

$$q_e = q_L \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde: q_e = capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g); q_L = capacidade máxima de adsorção (mg/g); C_e = concentração final de soluto na solução em equilíbrio (mg/L); K_L = constante de interação adsorbato/adsorvente de Langmuir (L/mg)

O modelo de Freundlich (Eq. 5) é uma isoterma empírica que descreve a adsorção em superfícies heterogêneas, onde os sítios possuem diferentes energias de adsorção. Diferente do modelo de Langmuir, ele admite a formação de múltiplas camadas de adsorvato, sendo mais adequado para representar adsorção física (físissorção) em materiais porosos. A equação de Freundlich mostra que a quantidade adsorvida aumenta

com a pressão, mas de forma não linear, refletindo a complexidade da superfície do adsorvente (Freundlich 1907).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde: q_e = capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g); K_f = indicador da capacidade de sorção [(mg/g). (mg/L)^{-1/n}]; C_e = concentração final de soluto na solução em equilíbrio (mg/L); n = parâmetro empírico.

O modelo de Redlich-Peterson (Eq. 6) é um modelo híbrido que combina características das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo aplicável tanto a superfícies homogêneas quanto heterogêneas. Ele é representado por uma equação empírica de três parâmetros, que permite ajustar dados experimentais em uma ampla faixa de concentrações. O modelo se comporta como a isoterma de Freundlich em baixas pressões e tende à de Langmuir em altas pressões, oferecendo maior flexibilidade e precisão na descrição de sistemas de adsorção complexos (Ayawei et al. 2017).

$$N = \frac{KC}{(1+\alpha C^n)} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde: q_e = capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g); K = constante da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg); C = concentração de equilíbrio do soluto (mg/g); α = constante do modelo (L/mg) ^{β} ; β = expoente que varia entre zero e um

2.1.2.2. Adsorção em Leito Fixo

A adsorção em leito fixo tem sido amplamente estudada devido à sua relevância em processos industriais e ambientais, principalmente no tratamento contínuo de efluentes contaminados (Kafshgari et al., 2013; Patel 2019). Diferente dos sistemas em batelada, os sistemas contínuos, como leitos fixos e barreiras reativas permeáveis (PRBs), proporcionam maior eficiência operacional e sustentabilidade a longo prazo. Nesse sistema, o adsorvente é confinado em uma coluna, e o fluido contaminado percola pelo leito adsorvente em fluxo contínuo. Durante esse processo, os contaminantes são removidos progressivamente até que a saturação do adsorvente seja atingida, momento em que a sua substituição ou regeneração se torna necessária (Patel, 2022; Rajandran et al., 2025).

O desempenho do sistema de adsorção em leito fixo é avaliado por meio das curvas de ruptura, que descrevem a evolução da concentração do contaminante no efluente tratado ao longo do tempo (Knox et al., 2016). A curva de ruptura é influenciada por fatores como a altura do leito, a taxa de fluxo, a concentração inicial do contaminante e a distribuição de poros no adsorvente. Leitos mais altos proporcionam maior tempo de contato entre a solução e o adsorvente, aumentando a eficiência da remoção (Rajandran et al., 2025). Taxas de fluxo elevadas podem reduzir esse tempo de contato e, consequentemente, diminuir a eficiência da adsorção (Ayoob et al., 2007). A concentração inicial do contaminante também afeta o desempenho, uma vez que concentrações mais altas

aceleram a saturação do leito, reduzindo sua vida útil (Hu et al., 2024). Ademais, a distribuição dos microporos, mesoporos e macroporos no adsorvente influencia diretamente a difusão dos contaminantes e a capacidade de remoção (Chowdhury et al., 2015).

A modelagem matemática é essencial para descrever e prever o comportamento da adsorção em leito fixo. Os modelos empregados podem ser classificados em duas categorias principais: modelos baseados na cinética de reação e modelos baseados na difusão de massa. Os modelos baseados na cinética de reação são amplamente utilizados para descrever a dinâmica da adsorção, sendo os mais conhecidos os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Clark.

O modelo de Thomas (Eq. 7) é amplamente utilizado para descrever o comportamento da adsorção em sistemas de leito fixo, assumindo que o processo ocorre de acordo com a cinética de pseudo-segunda ordem e segue a isoterma de Langmuir. Ele considera que a taxa de adsorção é controlada pela reação entre o contaminante e os sítios ativos do adsorvente, desconsiderando os efeitos da difusão interna e axial. O modelo é útil para prever curvas de ruptura, estimar a capacidade máxima de adsorção e otimizar o tempo de operação de colunas. Sua aplicação é particularmente vantajosa em processos contínuos, permitindo análises simples a partir de dados experimentais e facilitando o dimensionamento de sistemas de tratamento (Chen et al. 2012).

$$\frac{C_t}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{Th}}{Q}(qt^x - C_0 v_{eff})}} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

K_{Th} é a constante do modelo de Thomas (mL min mg⁻¹); V_{eff} é o volume do efluente (mL).

O modelo de Yoon-Nelson (Eq. 8) é uma abordagem simplificada para descrever o desempenho de colunas de adsorção em leito fixo, baseada na suposição de que a probabilidade de adsorção de uma molécula diminui com o tempo e é proporcional tanto à taxa de adsorção quanto à taxa de avanço do contaminante no leito. O modelo não requer informações detalhadas sobre as propriedades do adsorvente ou da solução, tornando-se útil para prever o tempo necessário para que 50% do adsorvato seja removido (tempo de meia-vida). Essa simplicidade matemática o torna amplamente utilizado para análise de curvas de ruptura e comparação entre diferentes condições operacionais em estudos experimentais (Omitola et al. 2022).

$$\frac{C_t}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{K_{YN}(\tau - t)}} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

K_{YN} é a constante de taxa (1/min); τ é o tempo necessário para a ruptura do adsorbato de 50% (min); e t é o tempo de ruptura (min).

O modelo de Clark (Eq. 9) combina princípios da cinética de adsorção e da isoterma de Freundlich para descrever o comportamento da adsorção em leitos fixos. Ele é baseado na equação da taxa de transferência de massa e na hipótese de que a adsorção segue uma relação empírica entre a concentração residual do contaminante e o tempo. Esse modelo permite prever a curva de ruptura com maior precisão, especialmente em sistemas onde a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas. O modelo de Clark é útil para estimar a capacidade de adsorção, o tempo de saturação do leito e otimizar parâmetros operacionais, sendo frequentemente utilizado em processos de tratamento de águas residuais e remediação ambiental (Hu et al. 2020).

$$\frac{C_t}{C_i} = \frac{1}{[1 + Ae^{-rt}]^{\frac{1}{n-1}}} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde:

n é a constante de Freundlich; r é a constante de Clark ou fractal (min^{-1}); A é a constante de Clark.

A escolha do modelo adequado depende da composição do efluente, das propriedades do adsorvente e das condições operacionais. Modelos mais simples, como os baseados na cinética de reação, são úteis para prever tendências gerais e estimar tempos de ruptura. Entretanto, para um melhor controle do processo e previsões mais precisas, os modelos baseados na difusão de massa são mais indicados, pois oferecem uma descrição detalhada dos mecanismos de transporte e das interações entre adsorvente e adsorbato (Shanmugham et al., 2020).

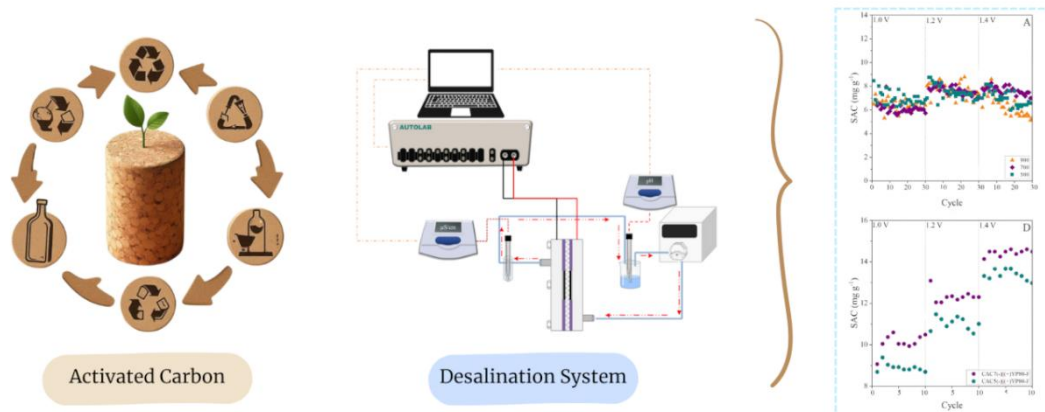
3. CAPÍTULO III: Carvão ativado de cortiça como um novo eletrodo sustentável para dessalinização eletroquímica: química de superfície personalizada para melhor desempenho¹



Destaques

- Rolhas de cortiça recicladas utilizadas como eletrodos de carbono inovadores para sistemas de dessalinização.
- Contribuição para a economia circular avaliada pela reutilização de rolhas como matéria-prima para eletrodos de carbono.
- As rolhas foram carbonizadas e ativadas em três temperaturas diferentes.
- Análise comparativa entre configurações de eletrodos simétricos e assimétricos.

Figura 3.1: Resumo gráfico



¹ Domingos et al. (2024). Artigo publicado na revista *Eletrochimica Acta*. Fator de impacto 5.6 – Dezembro de 2024¹

3.1. Resumo

A dessalinização por deionização capacitiva (CDI) provou ser uma solução promissora para combater a escassez de água, destacando-se pela sua eficiência e baixo consumo de energia. Neste estudo, investigamos a viabilidade e a sustentabilidade do uso de rolhas de cortiça recicladas como eletrodos de carbono para CDI. As rolhas de cortiça foram submetidas à carbonização a três temperaturas diferentes (500, 700 e 900 °C) e, em seguida, à ativação com hidróxido de potássio (KOH) a 850 °C. Os eletrodos obtidos (ECAC) demonstraram capacidades de adsorção de sais (SAC) comparáveis a outros eletrodos de carbono de resíduos biológicos. Os valores de potencial de carga zero (E_{PZC}) dos eletrodos refletiram a influência das condições de síntese nas suas propriedades de superfície. Considerando o E_{PZC} , configuração simétrica, na qual ambos os eletrodos (cátodo (-)||(+)) foram feitos do mesmo material (ECAC(-)||(+))ECAC), e eletrodos assimétricos, usando materiais diferentes (ECAC(-)||(+))YP80-F), foram investigados. O uso de eletrodos assimétricos provou ser obrigatório para obter alta eficiência de carga e capacidade de dessalinização. Foi descoberto que o E_{PZC} determina a configuração correta do eletrodo para evitar o efeito deletério da repulsão de co-íons. Aqui, usamos a temperatura de carbonização como uma nova estratégia para ajustar o E_{PZC} a fim de obter eletrodos com as propriedades de superfície desejadas para aplicação em CDI, evitando assim as abordagens químicas trabalhosas e caras usuais. Em relação ao desempenho da dessalinização, a assimetria combinada com o potencial de célula apropriado foi otimizada para obter eficiências de carga próximas a 100% e SAC máximo, resultando assim em consumo de energia específico minimizado. Este estudo não só confirma a eficácia das rolhas de cortiça como eletrodos para CDI, como também promove a utilização de materiais reciclados, contribuindo para uma economia circular e para a mitigação do impacto ambiental.

Palavras-chave: Deionização capacitiva. Rolhas de cortiça. Dessalinização. Eletrodos simétricos e assimétricos. Economia circular

3.2. Introdução

A água potável é um recurso indispensável para a sobrevivência de toda a vida na Terra, e a crescente industrialização, urbanização, contaminação dos recursos de água doce e mudanças climáticas representam um desafio para o fornecimento de água potável (Elimelech and Phillip, 2011; Teow and Mohammad, 2019). A ausência deste recurso pode desencadear uma crise econômica, afetando diretamente todos os setores industriais, reduzindo a produção de alimentos, bebidas, medicamentos, produtos de higiene e dificultando os serviços de saneamento básico (Elimelech and Phillip, 2011; Teow and Mohammad, 2019). Consequentemente, diante dessas previsões, novas fontes de água são necessárias para atender à demanda, e a busca por novas tecnologias para obtenção de água potável é crescente em todo o mundo (Qasim et al., 2015; Anis, Hashaikeh and Hilal, 2019).

Devido à escassez de água, em especial em regiões desérticas e áridas, a dessalinização tem se tornado cada vez mais proeminente no enfrentamento do problema da escassez de água doce (Saleem et al., 2020). A dessalinização se refere à remoção de sais e minerais da água. Na escolha da melhor tecnologia, deve-se considerar a fonte de água de alimentação, que pode ser água do mar ou água salobra (Elsaid et al., 2020) e essas tecnologias podem ser divididas em três categorias principais: térmica, de membrana e tecnologias emergentes. Entre as tecnologias de dessalinização, destacam-se a osmose reversa (Ligaray et al., 2020), dessalinização solar (Kasaeian et al., 2019), a pervaporação (Ugur Nigiz, 2020), sistemas híbridos (Son et al., 2020), célula de dessalinização microbiana (Salman and Ismail, 2020), congelamento (Yang et al., 2020), eletrodialise fotovoltáica (Xu et al., 2020), deionização capacitiva (Zornitta et al., 2020) e outras.

Nos últimos anos, a dessalinização por deionização capacitiva (CDI) atraiu o interesse de pesquisadores como uma tecnologia promissora devido às suas vantagens atraentes, como alta eficiência e baixo consumo de energia em comparação às tecnologias convencionais disponíveis (destilação, osmose reversa e eletrodialise) (Zhang et al., 2020; Zornitta et al., 2020). A CDI é um processo eletroquímico que envolve a adsorção de íons em eletrodos porosos por meio da aplicação de um campo elétrico (Honarparvar et al., 2019). Os íons da água salina migram devido às diferenças de potencial aplicadas entre o ânodo e o cátodo, resultando na adsorção e remoção de íons. Após a saturação, os eletrodos podem ser facilmente regenerados pela reversão da polarização do eletrodo,

levando à liberação de íons de volta para a solução (Ma et al., 2020). A dessorção de íons também pode ocorrer em condições de circuito aberto em um processo mais lento. O método CDI é baseado em um mecanismo semelhante ao de um capacitor elétrico de dupla camada.

Embora avanços significativos tenham sido feitos em CDI, a seleção de um material de eletrodo bom e adequado é um fator determinante para o processo. Nesse contexto, estudos têm se concentrado no desenvolvimento de materiais de eletrodo que podem combinar eficiência e custo-efetividade. A eficiência dos eletrodos está diretamente relacionada ao material usado para sua fabricação (Luciano et al., 2020). Propriedades químicas de superfície, alta área de superfície, distribuição de tamanho de poro, molhabilidade, condutividade elétrica e atividade eletroquímica são algumas das principais características para o funcionamento adequado do eletrodo. Entre os materiais usados para fabricação de eletrodos, os à base de carbono têm sido amplamente empregados, incluindo aerogel de carbono (Yang et al., 2001), espuma de carbono (Porada et al., 2013), carvão ativado (Luciano et al., 2020; Luo et al., 2024), tecido de carvão ativado (Hung et al., 2009), nanofibra de carvão ativado (Kim et al., 2017), nanoesferas de carvão (Liu et al., 2015), nanotubos de carvão (Cho et al., 2019), e outros (Ma et al., 2022; Men et al., 2022; Tauk et al., 2023).

A utilização de resíduos de biomassa para a produção de carvão ativado (CA) tem se tornado uma prática cada vez mais comum devido à sua abundância e baixo custo como matéria-prima, contribuindo para a redução de custos e eliminação de resíduos, proporcionando assim benefícios ambientais significativos (Basheer et al., 2021). O uso de resíduos para produzir CA é uma abordagem promissora no campo da bioenergia e sustentabilidade ambiental e já foi aplicado com sucesso no campo do CDI. Diferentes tipos de biomassa e condições de produção podem resultar em CA com propriedades físicas e químicas variadas. Nesse sentido, a conversão de rolhas de cortiça em eletrodos de CA representa uma abordagem inovadora para valorizar esse material residual, já que a maioria dos estudos se concentrou no uso de cortiça como fonte de carvão ativado (Demertzi et al., 2016). A escassez de pesquisas abordando a reutilização de rolhas de cortiça após o consumo de vinho destaca a necessidade de novos destinos para esses biorresíduos.

Embora as rolhas de cortiça sejam um produto natural e biodegradável, a sua vida útil pode estender-se muito para além das aberturas das garrafas. Uma vez utilizadas

para vedar garrafas, as rolhas de cortiça não podem ser reutilizadas para este fim, levantando preocupações quanto à sua eliminação adequada. Dado que a cortiça contém compostos fenólicos, a eliminação inadequada pode levar à lixiviação destes contaminantes para o solo e sistemas aquáticos (Hilsendeger, 2020). Perante este desafio ambiental emergente e a crescente procura por soluções sustentáveis, a produção de carvão ativado de cortiça (CAC) surge como uma opção promissora para ser utilizada como elétrodos para dessalinização de CDI. A conversão de rolhas de cortiça em biochar representa uma abordagem pioneira, explorando um material residual comum que é frequentemente destinado a aterros sanitários ou incineração após a sua utilização tradicional na vedação de garrafas. Este estudo visa valorizar as rolhas de cortiça para além da sua vida útil inicial, transformando-as em elétrodos eficientes para CDI. Além de responder à crescente procura por soluções sustentáveis, a produção de CAC também aborda a preocupação ambiental associada à eliminação inadequada de rolhas de cortiça.

Trabalhos anteriores demonstraram que a química de superfície ligada à presença de grupos funcionais de oxigênio (SOGs) pode deslocar o potencial de carga zero (E_{PZC}) para valores mais positivos, significando que a carga de superfície se tornou mais negativa (Lado et al., 2017), tornando o CA adequado para ser usado como um cátodo em CDI a fim de evitar a repulsão de co-íons e melhorar a capacidade de eletrossorção (Zornitta and Ruotolo, 2018). A principal desvantagem associada a essa estratégia está no uso de ácido nítrico concentrado e grandes volumes de água de enxágue para modificação do eletrodo, o que impõe custos adicionais. Neste trabalho, propomos uma nova estratégia para deslocar o E_{PZC} , introduzindo SOGs manipulando a temperatura de carbonização durante a preparação do CA. Com base no trabalho de Zornitta et al. (2020), levantamos a hipótese de que a temperatura de carbonização pode influenciar a grafitação do carbono, que por sua vez pode afetar a interação entre o agente de ativação durante a etapa de ativação, influenciando assim a quantidade de SOGs nas bordas dos planos basais do grafite. Como consequência, o E_{PZC} pôde ser facilmente ajustado, escolhendo a temperatura de carbonização apropriada, evitando o uso de produtos químicos e minimizando o consumo de água, em conformidade com alguns dos princípios da síntese verde. Por fim, os elétrodos de CAC foram avaliados comparando seu desempenho em configurações de célula simétricas e assimétricas, considerando a capacidade de eletrossorção, a eficiência de carga e o consumo específico de energia como os principais indicadores de mérito.

3.3. Metodologia

3.3.1. Avaliação da eliminação de rolhas de cortiça

Um questionário composto por nove perguntas fechadas e uma pergunta aberta (Tabela 3.1) foi aplicado a consumidores de bebidas que usam rolhas de cortiça como selantes, limitado a indivíduos maiores de 18 anos, residentes no Sul do Brasil. As perguntas fechadas foram formuladas objetivamente e incluíram opções de resposta predefinidas para facilitar a análise dos dados coletados. A pergunta aberta permitiu que os participantes expressassem suas opiniões e ideias livremente. A coleta de dados foi realizada por meio de uma plataforma online (*Google Forms*), escolhida por sua adequação em termos de recursos seguros de coleta e armazenamento de dados. O tamanho da amostra e o perfil desejado do participante foram determinados considerando um nível de confiança de 99% e uma margem de erro de 5%. Para recrutar os participantes, convites por e-mail foram enviados e anúncios foram divulgados por meio de redes sociais, fóruns e outros canais relevantes, visando atingir o público-alvo pretendido. A confidencialidade e a privacidade dos participantes foram garantidas por meio de uma explicação clara dos propósitos da pesquisa, esclarecimento de sua natureza voluntária e obtenção do consentimento para a utilização dos dados coletados. Os dados foram armazenados em um banco de dados seguro após a coleta por meio do formulário online e posteriormente submetidos à análise. Métodos estatísticos descritivos, como cálculos de frequência, médias e porcentagens, foram empregados para analisar as perguntas fechadas, enquanto análises qualitativas foram conduzidas para identificar sujeitos e padrões nas respostas fornecidas pelos participantes para a pergunta aberta. O questionário abordou vários tópicos relacionados ao uso de rolhas de cortiça como selantes em bebidas, incluindo preferências de consumo, experiência anterior com rolhas de cortiça, opiniões sobre suas características, preferências e expectativas ao escolher uma bebida com rolha de cortiça, bem como níveis de satisfação e feedback dos consumidores. O objetivo desta pesquisa foi coletar dados sobre as opiniões, preferências e hábitos dos consumidores que usam rolhas de cortiça, visando entender suas percepções, critérios de seleção e níveis de satisfação, além de identificar potenciais melhorias ou inovações desejadas.

Tabela 3.1: Perguntas utilizadas na aplicação do questionário

Pergunta	Opções de resposta
Você tem mais de 18 anos?	Sim; Não
Em qual estado do Brasil você mora?	Santa Catarina; Rio Grande do Sul; Paraná; Outro
Você costuma consumir bebidas que têm rolhas de cortiça?	Sim; Não
Em relação à pergunta anterior, qual é o seu consumo médio por mês?	Uma garrafa; 2 a 3 garrafas; 4 a 5 garrafas; mais de 6; não consumo bebidas com rolhas de cortiça
As bebidas que você consome são geralmente lacradas com:	Rolha de cortiça natural; Rolha de cortiça sintética; Tampa de rosca
Você sabia que as rolhas de cortiça não podem ser reutilizadas para vedar garrafas após o uso inicial?	Sim; Não
Após consumir a bebida, o que você costuma fazer com as rolhas de cortiça?	Lixo comum; Lixo reciclável; Decoração; Não consumo bebidas com rolhas de cortiça
Você sabia que as rolhas de cortiça podem ser recicladas após o uso?	Sim; Não
Na sua opinião, que tipo de reciclagem pode ser feita com as rolhas de cortiça após o uso?	Decoração; Fabricação de móveis; Construção civil; Fabricação de calçados; Redução de impacto ambiental; Outros
Você sabia que, se as rolhas de cortiça forem descartadas incorretamente, elas podem ser prejudiciais ao meio ambiente?	Sim; Não

3.3.2. Preparação dos carvões ativados e eletrodos

As rolhas de cortiça foram lavadas com água da torneira para remover poeira e sujeira. Após secagem a 105 °C por 24 h, elas foram carbonizadas em diferentes temperaturas por 2 h em um forno tubular (Lindberg Blue M, Thermo Scientific), sob atmosfera de N₂ (150 mL min⁻¹), aplicando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As amostras carbonizadas foram ativadas pela mistura com pellets de KOH na proporção de 1:4 p/p (carbono:KOH) por 24 h. Após esse tempo, as amostras foram colocadas em um forno tubular e ativadas a 850 °C por 1,5 h usando a mesma taxa de aquecimento e condições de fluxo de N₂ usadas na primeira etapa. Posteriormente, as amostras foram lavadas com 0,5 mol L⁻¹ HCl e água destilada (60 °C) até que o pH se tornasse constante e, finalmente, secas a 105 °C por 24 h. Os CAs foram rotulados como CACX, onde X indica as temperaturas de carbonização (X = 5, 7 ou 9, para temperaturas de 500, 700 e 900 °C, respectivamente).

O processo de preparação do eletrodo foi descrito anteriormente por Barcelos, Oliveira and Ruotolo (2020). Resumidamente, os eletrodos *free-standing* foram

preparados misturando 90% em peso de carvão ativado (45 μm) e 10% em peso de politetrafluoroetileno (PTFE). O CA foi misturado com etanol para obter uma pasta homogênea. Após a adição de PTFE, a mistura foi amassada e então enrolada usando uma máquina de laminação (Atlas 150, Marcato) para obter eletrodos de carbono *free-standing*. Finalmente, os eletrodos foram secos em um forno a 120 °C por 24 h e rotulados como ECAC_X, onde X tem o mesmo significado mencionado anteriormente.

3.3.3. Caracterizações

A análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) foram realizadas utilizando um sistema TGA-50 (Shimadzu). As medições foram realizadas colocando a amostra em uma panela de platina e aquecendo-a a 900 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL JSM-6390LV) foi realizada utilizando uma energia de feixe de elétrons de 10 KV. A estrutura dos materiais sintetizados foi caracterizada por difração de raios X (DRX) com radiação CuK α = 1,5406 Å e varrida para valores de 2 θ de 5 a 50° utilizando um difratômetro (Cad-4 da Enraf-Nonious®). A porosidade e a área superficial específica dos eletrodos CAC₅, CAC₇ e CAC₉ foram determinadas por adsorção-dessorção de N₂, utilizando um instrumento Autosorb 1C (Quantachrome). As amostras foram previamente degaseificadas em temperaturas na faixa de 100–300°C, sob vácuo (10 – 7 torr). A adsorção de nitrogênio foi medida a 77 K, variando a pressão relativa. A área superficial específica foi calculada a partir das isotermas de N₂, usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (SSA_{BET}). A distribuição do tamanho dos poros (PSD) e o volume total dos poros (V_T) foram calculados pelo modelo de superfície heterogênea 2D-NLDFT usando o software SAIEUS. O volume do microporo (V_{mic}) foi o volume de N₂ adsorvido por poros ≤ 2 nm, enquanto o volume do mesoporo (V_{mes}) foi calculado pela diferença entre V_T e V_{mic} . O diâmetro médio dos poros (d_{50}) foi determinado considerando o diâmetro dos poros para o qual o volume adsorvido foi metade de V_T (Barcelos, Oliveira and Ruotolo, 2020). A molhabilidade do eletrodo (hidrofobicidade ou hidrofilicidade) foi determinada por medidas de ângulo de contato (θ), de acordo com o método da gota sésil (Lee *et al.*, 2009). Resumidamente, uma gota de água foi depositada na superfície do eletrodo de carbono e, após 10 e 20 s, o ângulo entre a linha tangente à interface líquida da gota e a linha de base foi medido usando o software *ImageJ*. A determinação da composição química foi conduzida por espectroscopia de infravermelho com refletância

total atenuada por transformada de Fourier (FTIR) (Agilent, Cary 660). Uma média de 20 varreduras na faixa de 650–4000 cm⁻¹ foram realizadas com uma resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.3.1. Caracterizações eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas com uma célula de três eletrodos, com dois eletrodos de carbono atuando como eletrodos de trabalho e contraeletrodos, e o terceiro sendo um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl_{sat}). A massa do contraeletrodo foi três vezes maior que a do eletrodo de trabalho. Os eletrodos de carbono foram separados por uma membrana de fibra de vidro (porosidade de 2,7 µm). A célula foi conectada a um potenciostato (PGStat 204, Autolab).

Os voltamogramas foram registrados em taxas de varredura (v) de 25, 50 e 100 mV s⁻¹ com potenciais entre -0,1 V e +0,4 V vs. Ag/AgCl, faixa previamente determinada para evitar reações redox. A capacitância específica (C_{scv}) e a capacitância específica total (C_{cv}) dos eletrodos (F g⁻¹) foram calculadas usando (1), (2), respectivamente.

$$C_{scv} = \frac{I}{v \cdot m} \quad \text{Eq. (1)}$$

Nessas equações, I é a corrente (A), m a massa de carvão ativado no eletrodo de trabalho (g) e v a taxa de varredura.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada em 1,0 mol L⁻¹ NaCl, aplicando frequências de 1 mHz a 100 kHz, 0,0 V vs. Ag/AgCl e amplitude de corrente alternada de 10 mV. Juntamente com as medições de EIS, as resistências ôhmicas (R_Ω) e de carga (R_C), admitância (A₀), capacitância na interface eletrólito/eletrodo (C₁) e a capacitância interna do microporo (C₂) foram determinadas a partir dos gráficos de Nyquist e ajustadas a um circuito equivalente Randle modificado usando o software Metrohm Autolab NOVA v2.1.

O potencial de carga zero (E_{PZC}) foi determinado usando a técnica EIS, aplicando uma amplitude de 10 mHz e 30 mV de -0,2 V a +0,5 V vs. Ag/AgCl. Neste caso, o EIS foi medido usando uma solução de NaCl de 600 mg L⁻¹. Um potencial de degrau de 100 mV foi aplicado em uma faixa pré-estabelecida de potencial do eletrodo. A capacitância específica foi calculada usando a Eq. (2), na qual ω é a frequência angular e Z'' é o componente imaginário do espectro EIS. O E_{PZC} correspondeu ao potencial com a menor capacitância (C_{min}), ou seja, C / C_{min} = 1.

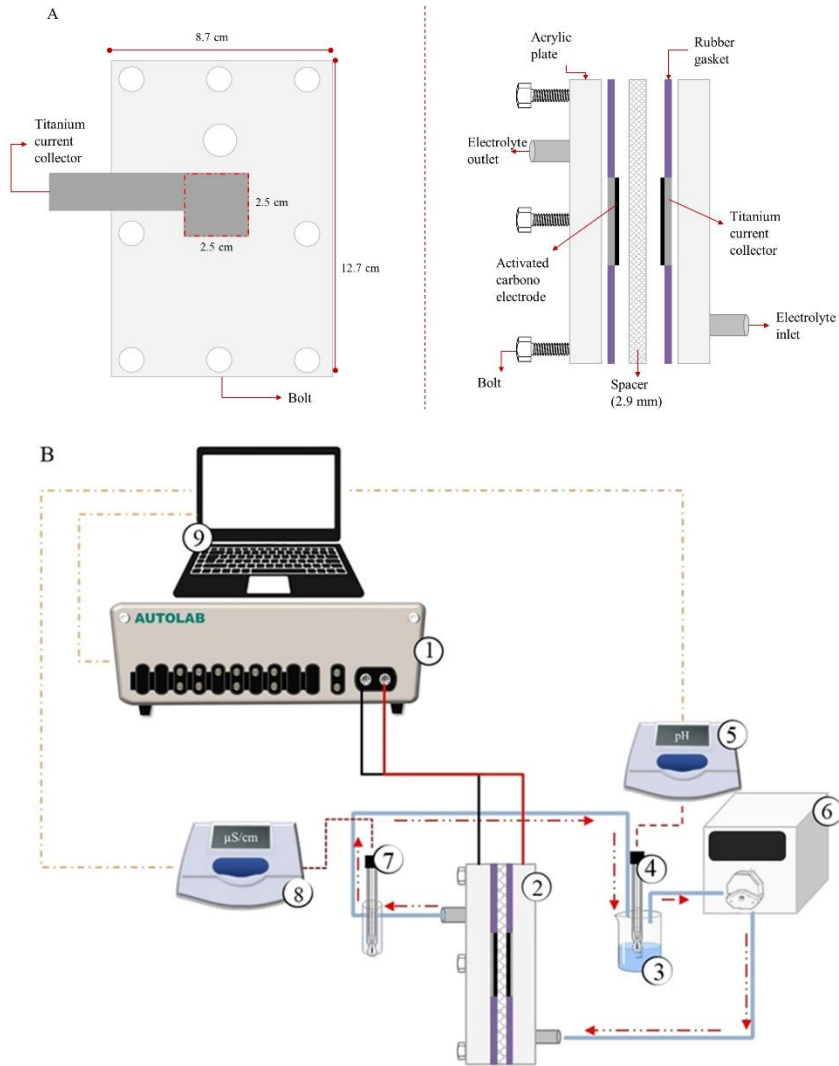
$$C_{EIS} = \frac{1}{|\omega Z''|} \quad \text{Eq. (2)}$$

3.3.4. Dessalinização eletroquímica

Os experimentos de eletrossorção foram realizados em modo de batelada recirculante utilizando a célula de dessalinização mostrada na Fig. 3.2 (A). A célula consiste em duas placas de acrílico, nas quais duas placas de titânio de 1 mm de espessura foram fixadas em forma de L. Essas placas de titânio serviram como coletores de corrente e ficaram em contato com os eletrodos de carbono (2,5 cm x 2,5 cm). Os eletrodos foram separados por uma tela plástica de 2,9 mm de espessura, permitindo o fluxo do eletrólito. A célula foi montada com parafusos e porcas, com vedações de borracha de látex para garantir a vedação adequada.

Uma vazão constante de 25 mL min⁻¹ de solução de NaCl a 600 mg l⁻¹ foi fornecida por uma bomba peristáltica (Masterflex L/S). A condutividade foi medida na saída da célula e registrada a cada 10 s usando um condutivímetro (Mettler Toledo, medidor de condutividade SevenCompact). Um medidor de pH (Qualxtron 8010) foi usado para medir o pH da solução durante os experimentos. O potencial da célula (E_{cel}) foi aplicado usando um potenciostato (PGStat 204, Autolab), usando potenciais de 1,0, 1,2 e 1,4 V durante o ciclo de eletrossorção. O ciclo de dessorção foi realizado a 0,0 V. A configuração experimental é mostrada na Fig. 1(B).

Figura 3.2: Ilustração esquemática da célula CDI (A) e do sistema CDI (B): 1) Potenciostato; 2) célula de dessalinização; 3) eletrólito; 4) sensor de condutividade; 5) condutivímetro; 6) bomba peristáltica; 7) sensor de pH; 8) medidor de pH; 9) computador para registro de dados.



O desempenho da dessalinização foi avaliado considerando o SAC, eficiência de carga (Q_E) e consumo específico de energia (η), calculados usando as Eqs. (3), 4 e 5, respectivamente.

$$SAC = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m_E} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$Q_E = 100 \cdot \frac{z \cdot F \cdot V \cdot (C_0 - C)}{M_{NaCl} \int_{t_1}^{t_2} I dt} \quad \text{Eq. (4)}$$

$$\eta = \frac{E_{cell} \cdot \int_{t_1}^{t_2} I dt}{m_{rem}} \quad \text{Eq. (5)}$$

Nessas equações, C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}), C (mg L^{-1}) é a concentração no tempo t , V é o volume do eletrólito (L), m_E é a massa do material ativo

em ambos os eletrodos (g), F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), z é a carga do íon, I é a corrente (A), M_{NaCl} é o peso molecular do NaCl ($58,4 \text{ g mol}^{-1}$) e m_{rem} é a massa de íons removidos (mg). A remoção máxima de adsorção de sal foi denotada como mSAC.

A dessalinização foi realizada usando duas configurações de eletrodos (simétrica e assimétrica) para entender o efeito da repulsão de co-íons no desempenho da eletrossorção (Juchen *et al.*, 2022). Na configuração simétrica, os eletrodos positivo e negativo foram feitos do mesmo carvão ativado. No caso da configuração de eletrodo assimétrica, o eletrodo negativo foi escolhido com base no E_{PZC} do eletrodo, enquanto para o eletrodo positivo, foi usado o carbono comercial YP-80F (Kuraray Co.), que é reconhecido como tendo uma superfície neutra, sem excesso de carga superficial (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Propriedades texturais do carvão ativado comercial YP-80F

SSA_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_T ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{mes} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$\%V_{\text{mes}}$	E_{PZC} (vs. Ag/AgCl)/V)
2591	1.19	0.81	0.38	31.8	0.0

3.4. Resultados e discussão

A amostra considerada no questionário sobre os utilizadores de rolhas de cortiça foi constituída por consumidores de bebidas com mais de 18 anos de idade que utilizavam rolhas de cortiça como vedante de garrafas. O âmbito da pesquisa abrangeu um total de 690 indivíduos, localizados nos estados do Sul do Brasil. Os dados recolhidos relativamente à frequência média de consumo revelaram que 45,5% consumiam pelo menos uma garrafa por mês, enquanto 30% consumiam 2 ou 3 garrafas, 12,8% consumiam 4 ou 5 garrafas e 11,7% consumiam mais de 6 garrafas por mês.

Segundo a Associação Portuguesa da Cortiça (APCOR, 2018), são utilizadas anualmente na produção de vinho em todo o mundo cerca de 1,5 mil milhões de rolhas de cortiça, sendo que o Brasil consome cerca de 140 milhões. Segundo o inquérito, 42% responderam que têm conhecimento de que as rolhas de cortiça utilizadas para vedar garrafas não podem ser reutilizadas para esse fim. Quando questionados sobre o destino mais comum das rolhas de cortiça, 32,7% referiram descartá-las no lixo comum, 27,7% no lixo reciclável e 39,6% utilizá-las para decoração. A eliminação inadequada destas rolhas pode ter um impacto ambiental considerável, uma vez que a cortiça é um material resistente que pode demorar anos a decompor-se. Apenas 36,5% responderam que têm

conhecimento de que a eliminação inadequada da cortiça pode ser prejudicial para o ambiente, enquanto 63,5% desconheciam esta informação.

As rolhas de cortiça são geralmente descartadas em resíduos sólidos urbanos, que são destinados a aterros sanitários. No entanto, esta prática não é a mais sustentável, nem a ideal para o meio ambiente. A reciclagem e a reutilização são alternativas mais adequadas para lidar com as rolhas de cortiça, visando reduzir o impacto ambiental e promover a economia circular (Demertzi *et al.*, 2015). Estas rolhas podem ser recicladas para uma ampla gama de aplicações. Quando questionados sobre as possibilidades de reciclagem das rolhas de cortiça, os entrevistados mencionaram várias opções, como decoração, fabricação de móveis, construção civil, calçado, redução do impacto ambiental, uso em jardins, produção de materiais didáticos, substrato vegetal, material didático não estruturado para crianças, artesanato, manutenção de instrumentos, utensílios domésticos, isolamento, vestuário, acessórios e queima em lareiras. A reciclagem das rolhas de cortiça é de suma importância para garantir a reutilização sustentável deste material, contribuindo para a preservação ambiental. Quando descartadas corretamente, as rolhas de cortiça podem ser transformadas em grânulos e usadas em diversas aplicações, como painéis de cortiça, bases para copos, pisos, revestimentos, componentes automotivos e materiais de isolamento (Ramos *et al.*, 2020). Neste cenário, a busca por abordagens mais tecnológicas é bem-vinda para aumentar o valor agregado do reaproveitamento da cortiça.

No contexto brasileiro, a reciclagem de rolhas de cortiça ainda está em fase de desenvolvimento, mas já existem iniciativas e empresas que buscam promover essa prática. Países como Portugal (Green Cork, Corkscrew Initiative e Cork Stopper Recycling Bin), Espanha (Recycling Cork Recycles Life e CORK2CORK), França (EcoBouchon), Reino Unido (Recorked UK), Estados Unidos (ReCORK e CORK Re - Harvest), Austrália (Clean Up), Alemanha (Korkampagne e Korken für Kork) e Bélgica (Recycork) implementaram políticas para incentivar a reciclagem de rolhas de cortiça, instalando lixeiras de coleta de cortiça em pontos estratégicos nas cidades (APCOR, 2018). No entanto, apesar dos avanços e iniciativas em andamento, os desafios ainda precisam ser enfrentados. Um maior engajamento de todos os setores envolvidos, incluindo produtores de vinho, empresas de reciclagem, governos e consumidores, é necessário para expandir e aprimorar os sistemas de coleta e reciclagem de rolhas de cortiça. Além disso, o investimento em pesquisa e desenvolvimento de tecnologia para a

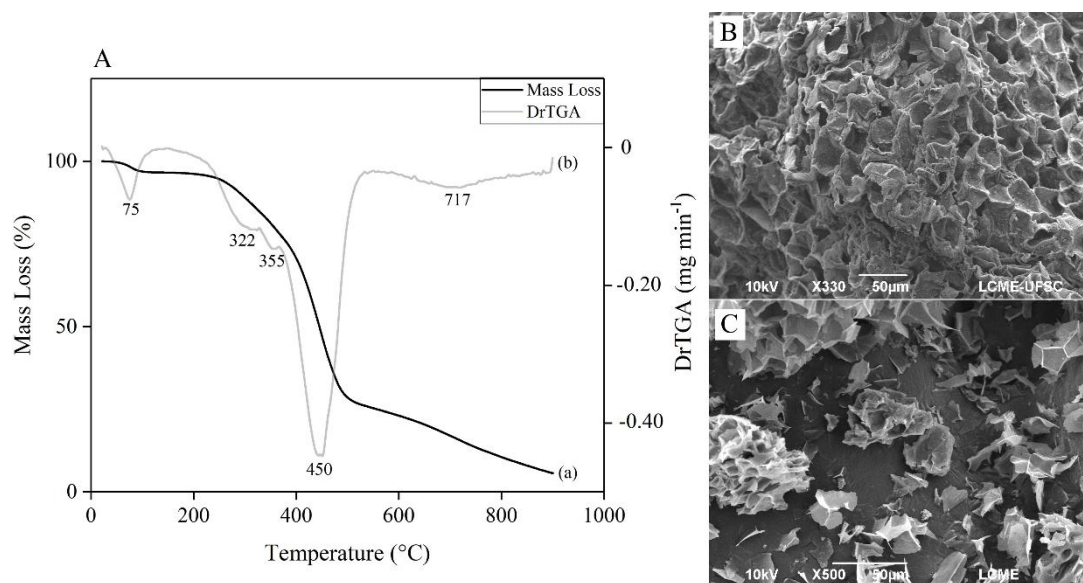
reciclagem de rolhas de cortiça é crucial. Isso inclui a investigação de métodos de reciclagem mais eficientes e sustentáveis, bem como a exploração de novas aplicações para materiais reciclados. Essas iniciativas visam aprimorar os processos existentes, desenvolver métodos mais eficientes e explorar novas aplicações para materiais reciclados.

Como alternativa para agregar valor e estimular a reutilização de rolhas de cortiça, neste trabalho propomos a transformação da cortiça em carvão ativado, amplamente aplicado no tratamento de águas e efluentes. Além disso, o CA produzido a partir de rolhas de cortiça pode ser utilizado como eletrodo para dessalinização de água, utilizando uma técnica moderna de deionização capacitiva.

3.4.1. Caracterização de rolhas de cortiça, carvão ativado e eletrodos

A análise térmica da rolha de cortiça (TG e DTG) apresentada na Fig. 3.3 (A) revela uma região bem definida de perda de massa de 75,3% até 450 °C. No estágio inicial, a perda de umidade pode ser observada até 75 °C. O segundo e o terceiro estágios podem ser chamados de zona de pirólise primária, ocorrendo entre 322 °C e 355 °C, correspondendo à decomposição da hemicelulose, eliminação de compostos voláteis e decomposição de alcatrões e compostos fenólicos. O DTG indica que esses três primeiros estágios resultaram em uma perda de massa menor (21,5%), enquanto a perda de massa mais significativa ocorreu no quarto estágio, de 355 °C até 450 °C (53,7%). De acordo com Petrechen (2017), nessa região a perda de massa pode ser atribuída à decomposição da celulose e da lignina. Por fim, a decomposição da lignina restante e do material previamente carbonizado ocorre em temperaturas superiores a 500 °C.

Figura 3.3: Perfis de TG e DTG para rolhas de cortiça, medidos em atmosfera de ar. Imagens MEV de rolhas de cortiça (B) e CAC5 (C).



A imagem MEV de uma cortiça na Fig. 3.3(B) mostra sua morfologia alveolar em forma de favo de mel, caracterizada por paredes finas com orientação aleatória. Essa estrutura alveolar é pontuada por canais ocultos com finas camadas laterais, demonstrando uma organização complexa e altamente porosa. A presença desses canais ocultos e camadas laterais irregulares é uma característica intrínseca da cortiça (Silva *et al.*, 2005).

Após o processo de carbonização e ativação, foram observadas transformações significativas na morfologia do CA (Fig. 3.3(C)). A característica semelhante a um favo de mel, proeminente em rolhas de cortiça, desapareceu em grande parte, mas ainda pode ser observada em alguns pontos (Fig. 3.5(C)). Nas amostras ativadas, independentemente da temperatura de carbonização empregada (Fig. 3.5), a presença de paredes planas mais finas pode ser observada, indicando reestruturação substancial durante o processo de carbonização e ativação. De acordo com Wang *et al.* (2021), esse fenômeno resulta da quebra das paredes celulares devido à liberação de compostos voláteis e gasosos. Essas mudanças morfológicas têm implicações significativas nas propriedades do biochar, levando a um aumento da área de superfície específica e da porosidade, criando assim mais locais de adsorção (Gong *et al.*, 2024). O carvão ativado foi moldado em eletrodos *free-standing* (Fig. 3.4), com espessuras variando de 0,3 a 0,4 mm, com uma estrutura macroporosa que pode facilitar a permeação de eletrólitos (Fig. 3.6).

Figura 3.4: Eletrodos: (A) vista superior; (B) vista lateral.

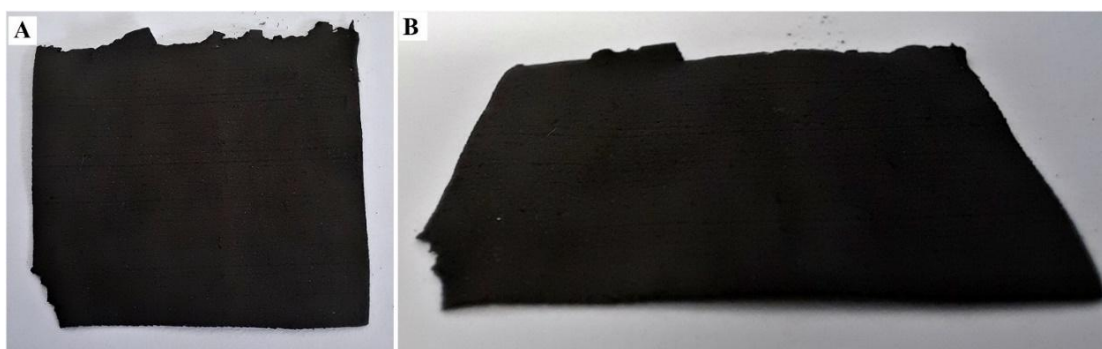


Figura 3.5: Imagens de MEV CAC7 (A) e CAC9 (B)

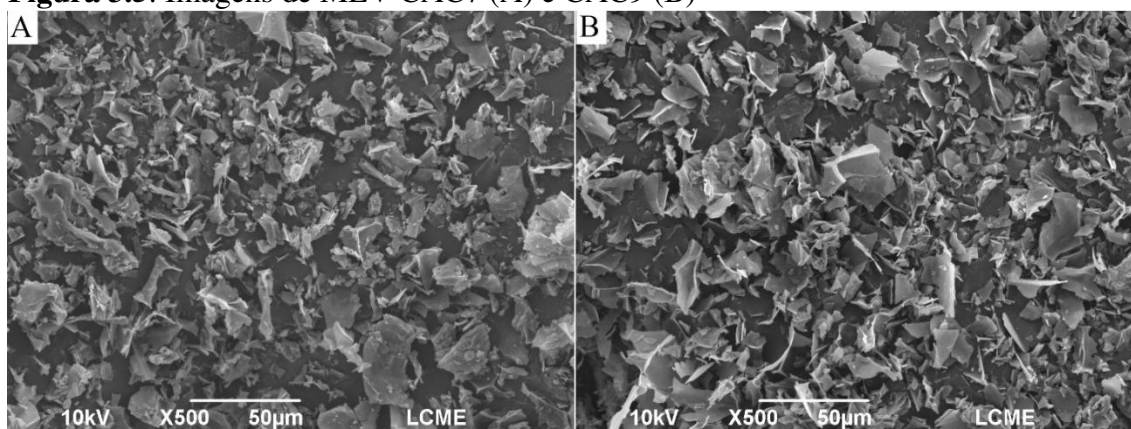
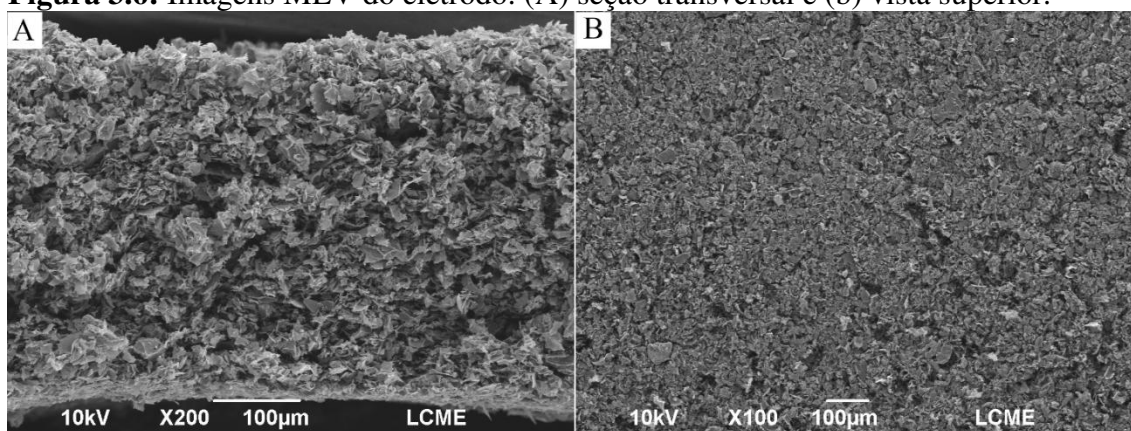


Figura 3.6: Imagens MEV do eletrodo: (A) seção transversal e (b) vista superior.



Os padrões de DRX das amostras são mostrados na Fig. 3.7. Os perfis de difração para os carvões ativados obtidos após a carbonização a 500 e 700 °C exibem uma banda larga centrada em 22°, que é atribuída à estrutura de carbono amorfa composta por fragmentos de carbono microcristalino (estrutura turboestrática) (Zornitta *et al.*, 2020). A estrutura aberta (Fig. 3.8 (A)), com mais espaços entre os planos basais de grafite no arranjo turboestrático desordenado, leva à formação de SOGs nas bordas da estrutura de carbono devido à maior reatividade química durante a etapa de ativação. Isso quando comparado ao carbono de grafite (Fig. 3.8(B)), obtido em uma temperatura de carbonização mais alta (CAC9), que apresenta duas bandas largas de difração a 25° e 43°,

indicando uma estrutura mais desenvolvida e organizada. Além disso, a formação da estrutura grafítica diminui o volume do mesoporo, como confirmado posteriormente pelas isotermas de adsorção de N₂.

Figura 3.7: Padrões de DRX de amostras de CAC5, CAC7 e CAC9.

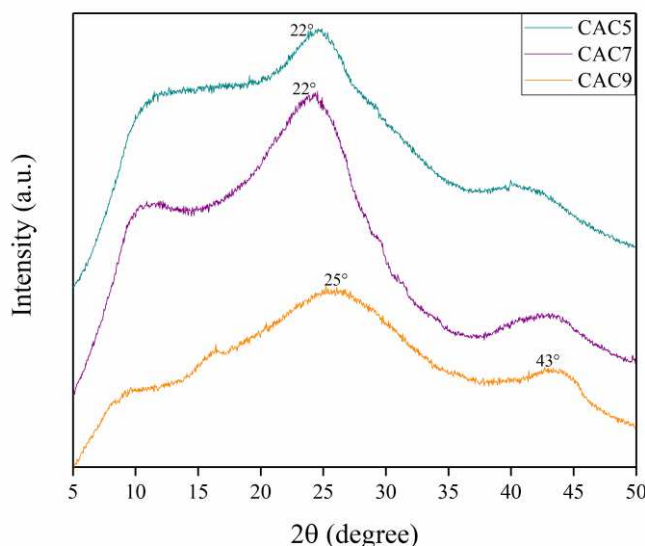
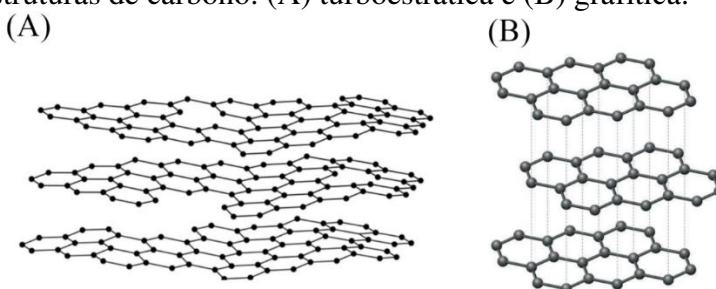
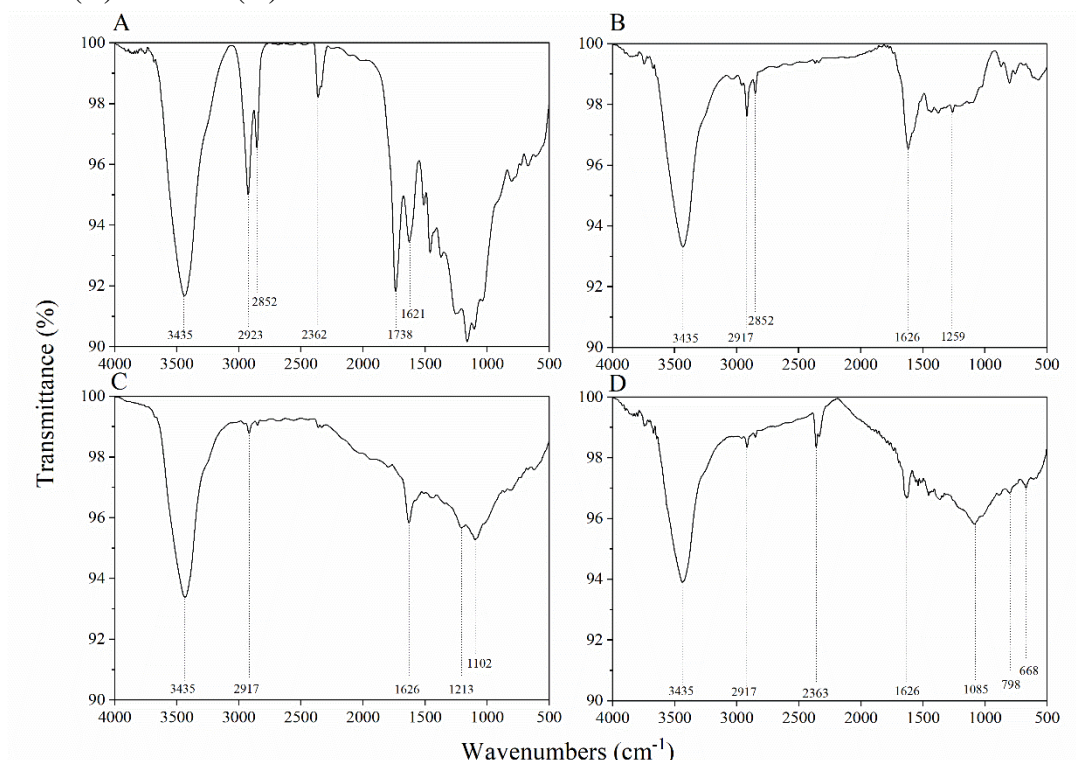


Figura 3.8: Estruturas de carbono: (A) turboestrática e (B) grafítica.



Os espectros de FTIR de uma rolha de cortiça mostrados na Fig. 3.9(A) exibem várias bandas de absorção associadas a diferentes grupos funcionais presentes na suberina, polissacarídeos e lignina (Gong *et al.*, 2024). Os picos de absorção identificados na cortiça foram atribuídos a componentes-chave como a suberina (O – C = O a 1159, 1249 e 1738 cm⁻¹, C – H a 2852 e 2923 cm⁻¹), polissacarídeos (C – O a 1030 cm⁻¹) e lignina (anéis aromáticos a 1626 cm⁻¹) (Wang *et al.*, 2023). Além disso, a banda a 3435 cm⁻¹, associada a ligação simples de estiramento de O H, sugere a presença de grupos hidroxila, indicando a presença de fenóis em rolhas de cortiça (Hilsendeger, 2020). Estes resultados confirmam a complexidade da composição química da cortiça, abrangendo compostos como a celulose, a hemicelulose e os polissacarídeos (Mitravinda *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021; Engel, Luchese and Tessaro, 2022).

Figura 3.9: Espectros de absorção FTIR para Cortiça (A) e carvões ativados CAC5 (B), CAC7 (C) e CAC9 (D).



Após a carbonização e ativação, foi observada uma redução significativa nos picos identificados na Fig. 3.9 (BD), indicando a degradação da maioria dos compostos presentes na cortiça. A diminuição da banda a 1626 cm^{-1} sugere uma redução na presença de grupos carbonil ($\text{C} = \text{O}$) na amostra após a carbonização das rolhas de cortiça. A redução notável nas bandas a 2852 cm^{-1} e 2917 cm^{-1} indica a perda de componentes orgânicos voláteis presentes inicialmente nas rolhas de cortiça. Além disso, a diminuição da banda a 3435 cm^{-1} na amostra após a carbonização das rolhas de cortiça, relacionada a ligação simples de estiramento de OH, sugere uma diminuição na presença de grupos hidroxil na amostra após a carbonização. Isso indica a remoção ou modificação de grupos fenólicos ou outros compostos contendo hidroxil após o processo de ativação (Wang *et al.*, 2023; Gong *et al.*, 2024). Todas essas mudanças nos espectros de FTIR indicam a presença de diferentes grupos funcionais na superfície do CA, que foram afetados pela temperatura de carbonização; consequentemente, espera-se que mudanças no E_{PZC} dos eletrodos tenham influência no desempenho da dessalinização.

A molhabilidade do eletrodo é uma propriedade importante que deve ser considerada para aplicações em dessalinização eletroquímica. A hidrofiliabilidade é diretamente influenciada pela química da superfície fornecida por diferentes tipos e quantidades de grupos funcionais. Ela foi avaliada a partir do ângulo de contato (θ)

formado entre uma gota de água e a superfície dos eletrodos. Os θ iniciais para ECAC5, ECAC7 e ECAC9 foram 50°, 52° e 62°, respectivamente, indicando o comportamento hidrofílico atribuído à presença de SOGs (Lado *et al.*, 2017; Zornitta *et al.*, 2020). O pequeno aumento de θ foi atribuído ao aumento da temperatura de carbonização que levou a uma estrutura mais grafítica em vez da turbostrática, dificultando assim a formação de SOGs nas bordas da estrutura de carbono, conforme observado por Zornitta et al. (2020). Após 10 s, os ângulos de contato apresentaram tendência decrescente, sofrendo difusão completa dentro da estrutura porosa do eletrodo de carbono que facilita a penetração de água.

Outra propriedade importante que determina o desempenho da dessalinização é a área de superfície e a distribuição do tamanho dos poros, uma vez que estão intrinsecamente relacionadas aos locais disponíveis para eletrossorção. Nesse sentido, as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, juntamente com as distribuições do tamanho dos poros, foram medidas para os carvões ativados e eletrodos. Seguindo a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as isotermas de adsorção do tipo I e a histerese H4 mostradas na Fig. 3.10 (A - D) indicam materiais com a presença de micro e mesoporos. O CAC₅ exibiu a predominância de mesoporos e microporos, enquanto o CAC₇ e o CAC₉ são predominantemente microporosos, de acordo com a Tabela 3.3. A presença de mesoporos é desejável para a aplicação de CDI, uma vez que eles podem atuar como grandes vias para a difusão de íons atingir os microporos, onde a maioria dos locais de eletrossorção pode ser encontrada.

Figura 3.10: Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (A) e distribuições de tamanho de poros (B) para CAC5, CAC7 e CAC9. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (C) e distribuição de tamanho de poros (D) para ECAC5, ECAC7 e ECAC9.

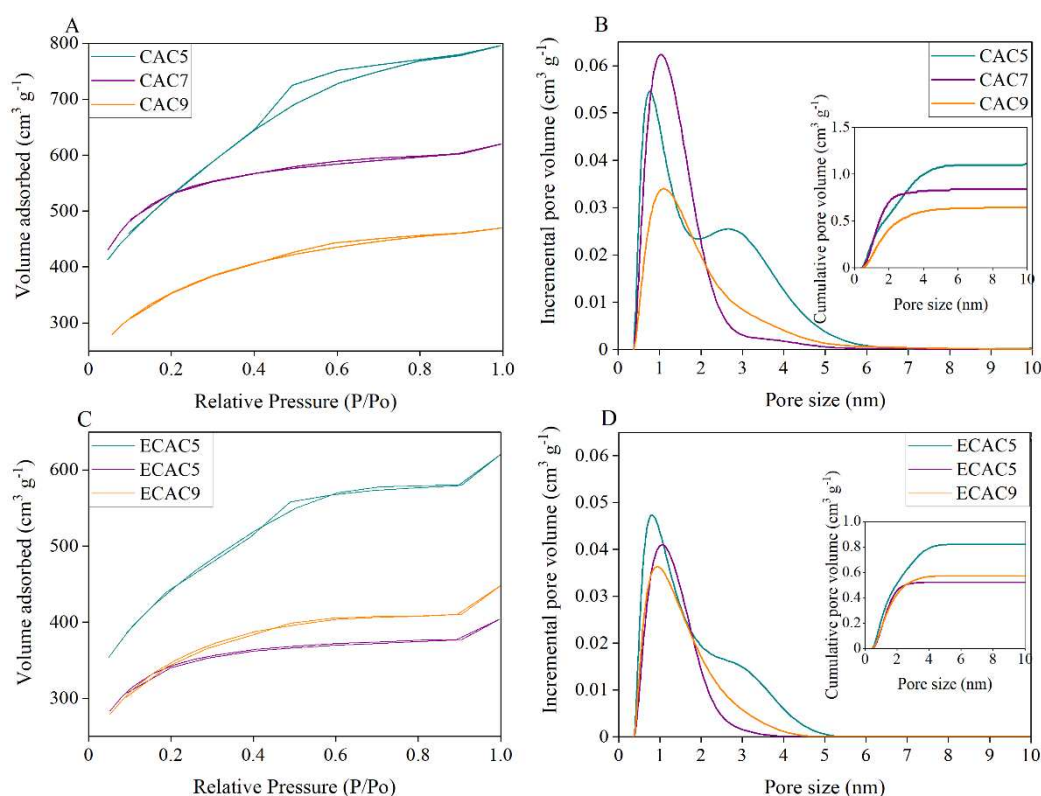


Tabela 3.3: Propriedades texturais dos carvões ativados e eletrodos obtidos a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N₂.

Material	SSA_{BET} $m^2 g^{-1}$	V_T $cm^3 g^{-1}$	V_{mic} $cm^3 g^{-1}$	V_{mes} $cm^3 g^{-1}$	$\%V_{mes}$	d_{50} nm
CAC5	1853	1.13	0.56	0.58	51.0	2.02
CAC7	1793	0.87	0.70	0.17	19.2	1.33
CAC9	1229	0.66	0.41	0.25	37.9	1.66
ECAC5	1526	0.88	0.51	0.37	42.0	1.65
ECAC7	1243	0.56	0.45	0.11	19.6	1.32
ECAC9	1223	0.63	0.42	0.21	33.3	1.48

Comparado a outros carvões ativados de biorresíduos (Tabela 3.4), o CAC tem SSA_{BET} e V_T superiores, tornando-o um candidato potencial para dessalinização capacitiva. A porosidade e a estrutura celular da cortiça (Fig. 3.10 (B)) contribuem para a formação de uma ampla gama de poros durante o processo de carbonização. Além disso, a temperatura de carbonização tem uma forte influência na formação de poros e na área de superfície específica. A redução dos valores de SSA_{BET} , V_T e $\%V_{mes}$ pelo aumento da temperatura de carbonização observada na Tabela 3.3 é atribuída à liberação mais rápida e maior de compostos voláteis que promovem rearranjos estruturais mais intensos (Elisadiki *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2020), influenciando assim a formação e estabilidade dos poros, levando a uma diminuição da porosidade total (Thach *et al.*, 2022).

Deve-se mencionar que a maioria dos estudos na área de CDI relata as propriedades texturais dos carvões ativados preparados, em vez das propriedades do eletrodo. A Tabela 3.3 destaca o papel do agente ligante na redução do BET do SSA e do volume dos poros, especialmente em relação à obstrução de mesoporos por PTFE (Barcelos, Oliveira and Ruotolo, 2020). Essa tendência chama a atenção para a necessidade de minimizar a porcentagem de ligante para evitar o bloqueio dos poros, mantendo a estabilidade mecânica do eletrodo.

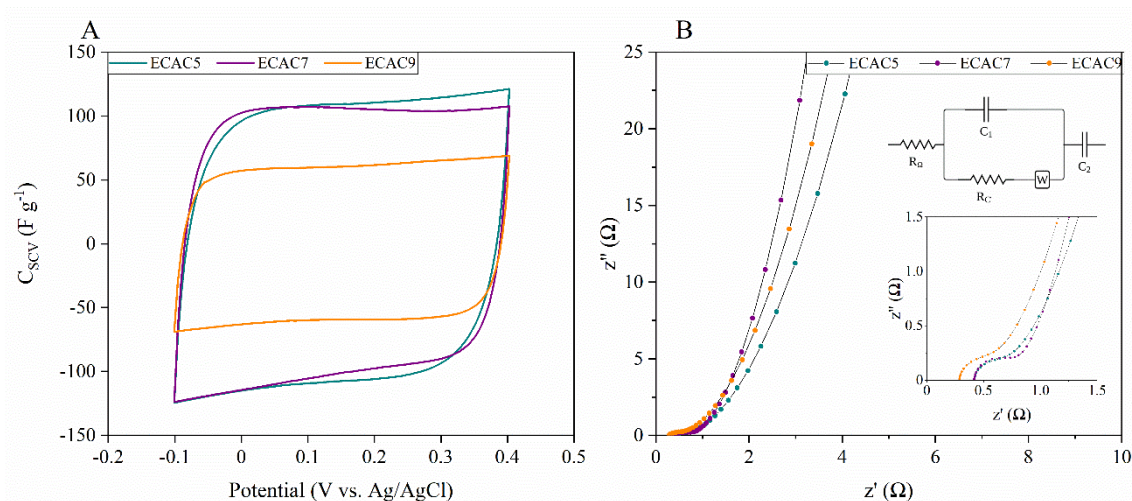
Tabela 3.4: Propriedades texturais de carvões ativados produzidos a partir de diferentes resíduos biológicos.

Precursor	Ativação	SSA_{BET} $m^2 g^{-1}$	V_T $cm^3 g^{-1}$	Referência
palm bark	ZnCl	874	0.435	(Chen, Cheng and Wang, 2018)
coconut shell carbon nanotubes	HNO ₃	613	-	(Le <i>et al.</i> , 2021)
sugarcane bagasse	KOH	1172	0.531	(Lado <i>et al.</i> , 2017)
almond shell	CO ₂	452	-	(Maniscalco <i>et al.</i> , 2020)
tamara seeds	KOH	1020	-	(Hai <i>et al.</i> , 2019)
jackfruit shell	KOH	1955	1.35	(Elisadiki <i>et al.</i> , 2019)
tamara leaves	NaOH	604	0.410	(Kyaw <i>et al.</i> , 2021)
chicken feather	KOH	181	0.046	(Samejo <i>et al.</i> , 2023)
silkworm cocoon	ZnCl ₂ /CO ₂	1311	0.740	(Zheng <i>et al.</i> , 2023)
coffee waste	KOH	323	0.260	(Hadebe, Cele and Gumbi, 2022)

3.4.2. Caracterizações eletroquímicas

As características eletroquímicas dos eletrodos foram avaliadas por voltametria cíclica e técnicas de EIS. A Fig. 3.11 (A) mostra que os voltamogramas registrados a 25 mV s⁻¹ apresentam formas quase retangulares semelhantes e ausência de picos redox. Essa característica é típica de eletrodos que exibem comportamento capacitivo, onde a resposta de carga e descarga é realizada principalmente por adsorção/dessorção de íons na interface eletrodo-eletrólito. A ausência de picos redox sugere que as reações redox, que geralmente estão associadas a processos faradaicos, não são proeminentes nesses eletrodos.

Figura 3.11: Capacitância específica de voltamogramas cíclicos registrados a 25 mV s⁻¹; e (B) Diagramas de Nyquist e circuito equivalente de Randle modificado.



A capacitância superior observada para ECAC5 e ECAC7 em comparação com ECAC9 sugere uma influência significativa da temperatura de carbonização nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos, o que pode ser atribuído a potenciais mudanças na estrutura e composição do material carbonizado, impactando diretamente a adsorção de íons e a formação de dupla camada (Zornitta *et al.*, 2018). Além disso, o maior SSA BET e volume de poros de ECAC5 e ECAC7 podem explicar sua maior capacitância, uma vez que um grande número de locais de adsorção de íons pode ser fornecido na interface eletrodo-eletrólito (Xu *et al.*, 2010). Essas tendências contribuem diretamente para maior capacitância de dupla camada, reforçando a relação entre propriedades texturais e eletroquímicas dos eletrodos.

Os diagramas de Nyquist apresentados na Fig. 3.11 (B) indicam que os eletrodos exibiram comportamento consistente com supercapacitores eletroquímicos típicos. Esta interpretação é apoiada pela presença de um semicírculo, característico do domínio de transferência de carga em altas frequências, e uma linha reta, representando a região de transferência de massa em baixas frequências (Qin *et al.*, 2016; Barcelos, Oliveira and Ruotolo, 2020). O diagrama de Nyquist foi ajustado a um circuito equivalente de Randle modificado, compreendendo elementos em série e paralelo (Barcelos, Oliveira and Ruotolo, 2020). A Tabela 3.5 mostra os valores dos elementos do circuito. A resistência ôhmica (R_Ω) surge das resistências do coletor de corrente e do eletrólito, que eram muito semelhantes. A resistência de carga (R_C), por sua vez, reflete uma propriedade intrínseca dos eletrodos de carbono. A largura do semicírculo de alta frequência determina o valor de R_C . Quanto menor R_C , maior a condutividade do eletrodo (Men *et al.*, 2022), que parece não ser afetada pela temperatura de carbonização empregada durante a preparação do eletrodo. Em relação à capacitância nos microporos

(C_2), a mesma tendência para C_{SCV} foi observada, mas esses valores foram muito inferiores aos determinados pela voltametria cíclica. A capacitância inferior observada para ECAC9 pode ser atribuída à alta temperatura de carbonização, resultando na formação de estruturas carbonizadas mais densas, que dificultam o acesso do KOH aos poros internos, dificultando a ocorrência das reações durante a etapa de ativação, conforme observado por Zornitta et al. (2020). Contrariamente, as menores temperaturas de carbonização favorecem a formação da estrutura turboestrática, facilitando o acesso do agente ativador às bordas do carbono grafítico, resultando não apenas em uma estrutura mais porosa, mas também em uma superfície mais funcionalizada com oxigênio que melhora a dessalinização, como será discutido posteriormente.

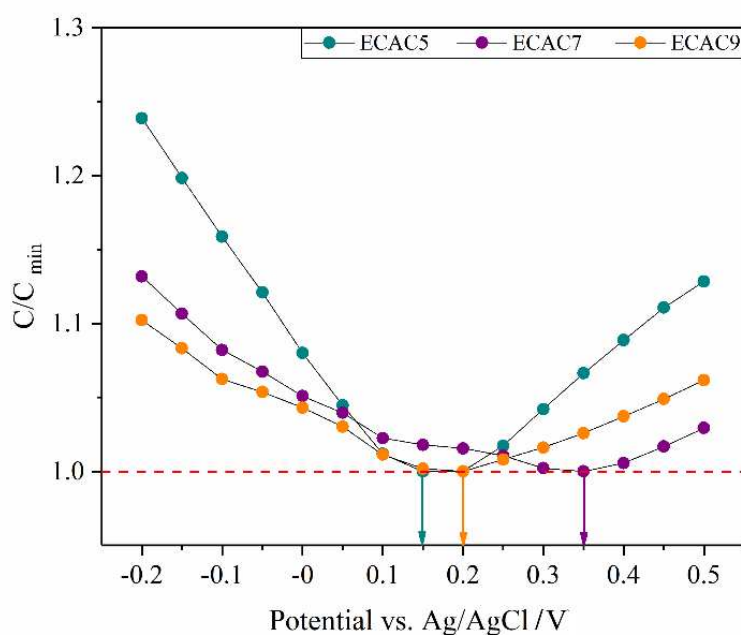
Tabela 3.5: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas de Nyquist ao circuito equivalente de Randles modificado.

Eletrodo	R_Ω Ω	R_C Ω	A_0 mS	C_1 F g⁻¹	C_2 F g⁻¹
ECAC5	0.428	0.423	846	0.95	29.8
ECAC7	0.417	0.436	820	0.63	30.6
ECAC9	0.288	0.449	832	0.80	25.6

O componente Warburg em um espectro EIS está associado à resistência à migração de íons nos poros de carbono. O parâmetro de admitância (A_0) é o inverso do elemento Warburg e está associado à facilidade de difusão dos íons nos microporos de carbono. Os valores de A_0 mostrados na Tabela 3.5 são consistentes com os valores de $\%V_{mes}$, portanto, ECAC5 apresenta o maior A_0 , uma vez que a presença de mais mesoporos facilita a transferência de massa e pode influenciar a dinâmica do processo de CDI. Um dos principais efeitos da temperatura de carbonização no carvão ativado obtido diz respeito à modificação da estrutura cristalográfica do carbono de turboestrática para grafítica à medida que a temperatura aumenta, conforme demonstrado anteriormente. Essa tendência pode afetar não apenas as propriedades texturais, mas também a química da superfície. A estrutura turboestrática obtida em condições de carbonização brandas (500 – 700 °C) fornece uma estrutura mais aberta (Fig. 3.8), que pode reagir com o agente ativador (neste caso KOH) durante o processo de ativação, formando uma grande quantidade de grupos de superfície de oxigênio nas bordas do plano grafítico basal do carbono. Os grupos funcionais de oxigênio são frequentemente relacionados à eficiência dos eletrodos de carbono para dessalinização de CDI. A presença de SOGs pode ser associada ao deslocamento de E_{PZC} para valores mais positivos, indicando assim o

excesso de cargas negativas na superfície do carbono devido à presença de SOGs (por exemplo, carboxílicos, fenólicos, carbonílicos, etc.). Para verificar o efeito da temperatura na carbonização da rolha de cortiça, a capacitância em função do potencial do eletrodo foi registrada e representada na Fig. 3.12. As setas indicam os valores de E_{PZC} de 0,15 V, 0,35 V e 0,20 V para ECAC₅, ECAC₇ e ECAC₉, respectivamente.

Figura 3.12: Capacitância normalizada em função do potencial do eletrodo (as setas indicam o E_{PZC}).

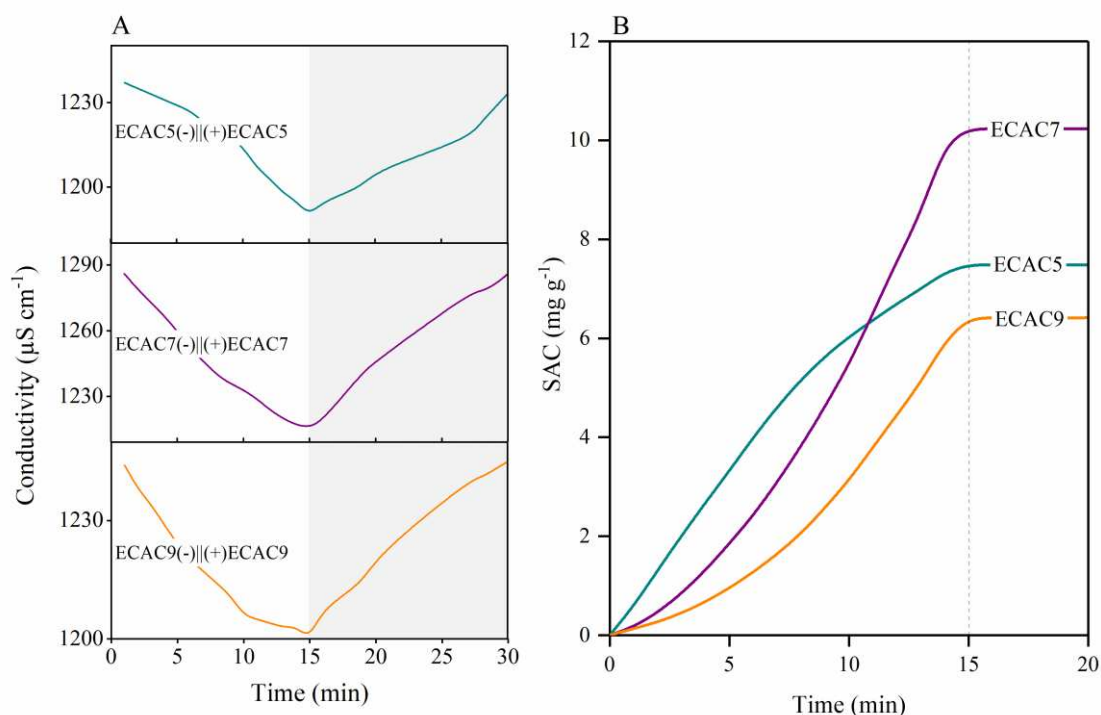


O ECAC₅ apresentou o menor E_{PZC} , indicando a menor quantidade de SOGs. Uma possível explicação para esse resultado seria a carbonização incompleta das rolhas de cortiça nessa temperatura no tempo de carbonização adotado. Ao contrário, o ECAC₇ apresentou o maior E_{PZC} , sugerindo uma superfície com grande excesso de cargas negativas, possivelmente devido à formação da estrutura turboestrática durante a etapa de carbonização. O E_{PZC} para o ECAC₉ é consistente com o esperado, pois altas temperaturas de carbonização levaram a uma estrutura de carbono mais densa, dificultando a formação de SOGs, conforme discutido anteriormente. Conforme comentado anteriormente, o E_{PZC} tem implicações importantes para o desempenho eletroquímico dos eletrodos na dessalinização. Quando o E_{PZC} se aproxima do potencial de redução padrão, ocorre a expulsão de co-íons da superfície do eletrodo (Zornitta *et al.*, 2018), desviando parte da carga aplicada e reduzindo a eficiência da carga, além de dificultar a capacidade do eletrodo de atrair e reter os íons de interesse.

3.4.3. Dessalinização

Perfis típicos de condutividade em estado estacionário obtidos durante os ciclos de eletrossorção/dessorção são mostrados na Fig. 3.13 (A), a partir dos quais os valores de SAC foram calculados (Eq. (3)) e representados na Fig. 3.13 (B). O SAC obtido após 15 min corresponde aos valores de mSAC mostrados na Fig. 3.14. A adsorção ocorreu em 15 min para todos os eletrodos, quando a estabilização do SAC foi atingida, significando que os sítios de eletrossorção disponíveis nos eletrodos foram gradualmente ocupados até sua saturação. O pH durante os ciclos de eletrossorção permaneceu entre 5,0 e 6,0, indicando que reações faradaicas como a divisão da água não ocorreram, portanto, não interferindo na condutividade da solução (Zornitta *et al.*, 2016).

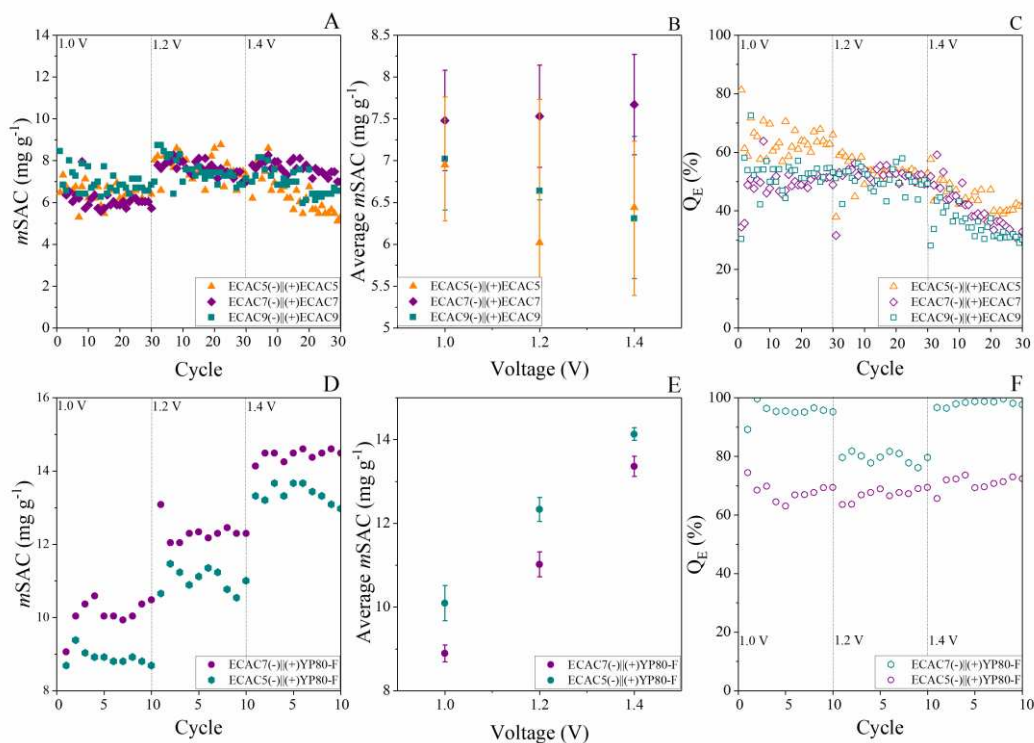
Figura 3.13: Perfis típicos de dessalinização de condutividade (A) e SAC (B) para os eletrodos preparados em diferentes temperaturas de carbonização. Célula $E = 1,2$ V, $C_0 = 600$ mg l⁻¹ NaCl.



Os resultados do mSAC para trinta ciclos de dessalinização usando configuração de eletrodo simétrica são mostrados na Fig. 3.14 (A,B), para diferentes potenciais de célula aplicados. Como pode ser visto, o mSAC sofre variação significativa ao longo dos ciclos, implícita nas grandes barras de erro exibidas na Fig. 3.14 (B). Considerando o mSAC médio e o desvio padrão mostrados na Tabela 3.6, pode-se concluir que usando configuração simétrica não houve tendência evidente do efeito dos

diferentes carvões ativados no desempenho da dessalinização, apesar de suas diferentes propriedades texturais e eletroquímicas. Além disso, as eficiências de carga muito baixas observadas para configuração simétrica (Fig. 3.14(C)) indicam que a repulsão de co-íons é o principal mecanismo que afeta o SAC, ou seja, usando o ECAC como eletrodo positivo, parte do potencial aplicado para dessalinização é desviada para repelir os íons positivos (co-íons) compensando o excesso de cargas negativas no ECAC, conforme confirmado pelas análises de E_{PZC} (Fig. 3.12).

Figura 3.14: mSAC (A) e Q_E (C) para diferentes potenciais de célula aplicados, e mSAC (B) como uma função do potencial de célula aplicado para a configuração de eletrodo simétrico ECAC(-)||(+)-ECAC. mSAC (D) e Q_E (F) para diferentes potenciais de célula aplicados, e mSAC (E) como uma função do potencial de célula aplicado para a configuração de eletrodo assimétrico ECAC(-)||(+)-YP80-F.



Em relação ao efeito do potencial da célula no desempenho da dessalinização, embora alguns autores relatem que potenciais mais altos podem levar a maiores capacidades de adsorção (Men *et al.*, 2022), a Fig. 3.14 (B) sugere o oposto para a configuração de eletrodo simétrico. Enquanto um aumento no mSAC foi observado quando o potencial da célula foi aumentado de 1,0 V para 1,2 V, uma redução no mSAC ocorreu em 1,4 V, possivelmente devido à ocorrência de reações de superfície (Yang *et al.*, 2001; Zornitta *et al.*, 2017). Essa tendência é ainda mais apoiada pelos valores mais baixos de Q_E observados em 1,4 V na Fig. 3.14 (C). Como consequência direta dos efeitos combinados de mSAC e Q_E mais baixos, o consumo específico de energia em 1,4 V foi

significativamente maior do que o observado em potenciais de célula mais baixos (Tabela 3.6). A aplicação de potenciais de célula mais altos pode alterar a interface eletrodo-eletrólito e levar à saturação mais rápida dos locais de adsorção (Wu *et al.*, 2023). Le et al. (2021) utilizaram carvão ativado de casca de coco e relataram um mSAC de 10,9 mg g⁻¹ a 1,2 V, o que é comparável aos resultados observados neste trabalho. No entanto, a aplicação de potenciais de célula mais elevados não melhorou a eficácia do processo, provavelmente devido ao início da eletrólise da água.

Tabela 3.6: Valores médios de mSAC, Q_E e η para dessalinização usando configurações de eletrodos simétricas (ECAC(-)||(+))ECAC e assimétricas (ECAC(-)||(+))YP80-F).

Configuração dos eletrodos	E_{cell} V	mSAC mg g ⁻¹	Q_E %	η J mg ⁻¹
ECAC5(-) (+))ECAC5	1.0	6.9 ± 0.5	64.2 ± 3.9	2.57 ± 0.15
	1.2	7.5 ± 0.6	52.9 ± 2.9	3.74 ± 0.22
	1.4	7.0 ± 0.7	43.8 ± 3.8	5.28 ± 0.40
ECAC7(-) (+))ECAC7	1.0	6.0 ± 0.5	49.0 ± 3.0	3.37 ± 0.23
	1.2	7.5 ± 0.6	51.8 ± 2.2	3.82 ± 0.21
	1.4	6.6 ± 1.1	40.6 ± 5.9	5.69 ± 0.80
ECAC9(-) (+))ECAC9	1.0	6.4 ± 0.8	52.5 ± 3.8	3.14 ± 0.27
	1.2	7.7 ± 0.6	50.5 ± 2.8	3.92 ± 0.23
	1.4	6.3 ± 0.9	35.1 ± 4.0	6.58 ± 0.72
ECAC5(-) (+))YP80-F	1.0	8.9 ± 0.2	68.0 ± 3.1	2.43 ± 0.11
	1.2	11.0 ± 0.3	67.0 ± 2.0	2.95 ± 0.09
	1.4	13.4 ± 0.2	71.0 ± 2.3	3.26 ± 0.11
ECAC7(-) (+))YP80-F	1.0	10.1 ± 0.4	95.4 ± 2.6	1.73 ± 0.04
	1.2	12.3 ± 0.3	79.5 ± 1.8	2.49 ± 0.05
	1.4	14.4 ± 0.1	99.0 ± 1.8	2.33 ± 0.04

Dado o desempenho da dessalinização e as propriedades de superfície exibidas na Fig. 6, o uso da assimetria E_{PZC} foi considerado como uma estratégia para melhorar o mSAC. Considerando os valores positivos do E_{PZC} para todos os eletrodos, um excesso de cargas superficiais negativas é esperado, então o ECAC foi usado como um eletrodo negativo para evitar a repulsão de co-íons (cátions). Da mesma forma, um eletrodo feito com o carvão ativado YP-80F foi usado como ânodo devido à sua carga de superfície neutra ($E_{PZC} = 0,0$ V vs. Ag /AgCl) e alta SSA_{BET} (2591 m² g⁻¹) (Tabela 3.2). Deve-se notar que o ECAC9 não foi investigado mais detalhadamente em configuração assimétrica, uma vez que os resultados anteriores já mostraram que ele é um material pouco promissor devido ao E_{PZC} (0,2 V vs. Ag /AgCl) e custo de preparação (alta temperatura de carbonização). Como pode ser observado na Fig. 3.14(DF), a assimetria do E_{PZC} foi muito eficaz para melhorar o desempenho da eletrossorção. Considerando o

pior caso (ECAC5, 1,0 V) e o melhor caso (ECAC7, 1,4 V), o mSAC foi aprimorado em 29% e 118%, respectivamente (Tabela 3.6). Também é importante mencionar que a dessalinização ao longo dos ciclos foi mais estável, com valores de desvio padrão estreitos (ver barras de erro na Fig. 3.14(E)).

O sucesso do uso da assimetria para melhorar o desempenho da dessalinização depende da melhor eficiência de carga, Fig. 3.14(F) e do uso mais eficaz do potencial da célula aplicada para remover os contra-íons, em vez de repelir os co-íons. Este efeito foi mais proeminente para ECAC7, o que pode ser atribuído à sua carga de superfície mais negativa (mais positivo E_{PZC}), apesar de seus menores SSA_{BET} , V_T e $\%V_{mes}$ (Tabela 3.3). Curiosamente, esses resultados sugerem que propriedades texturais, como altos SSA_{BET} e V_T , apesar de serem propriedades desejáveis para um eletrodo de carbono para CDI, não são suficientes para garantir um bom desempenho de dessalinização. Por outro lado, a química da superfície e a presença de SOGs parecem ser obrigatórias para obter altos mSAC e Q_E . Esta afirmação é corroborada pelo fato de que ECAC5 apresentou pior desempenho do que ECAC7, apesar de ambos os carbonos terem propriedades eletroquímicas semelhantes (Tabela 3.5). No entanto, de acordo com a Fig. 3.12, ECAC5 tem um E_{PZC} muito menor que ECAC7, embora ambos apresentem estruturas turboestráticas (Fig. 3.8); portanto, um E_{PZC} semelhante seria esperado. Uma possível explicação para a diferença no E_{PZC} para ECAC5 e ECAC7 seria a presença de diferentes tipos e quantidades de SOGs. De acordo com a Fig. 3.3 (A), 500 °C não seriam suficientes para garantir a liberação completa dos compostos voláteis presentes na cortiça durante a etapa de carbonização, o que é evidenciado pela morfologia da cortiça remanescente no CA (Fig. 3.3 (C)), o que não ocorre quando a carbonização foi realizada a 700 °C ou 900 °C (Fig. 3.5). Este resultado deve impactar o tipo e a quantidade de grupos de superfície funcionais, conforme relatado anteriormente por Zornitta et al. (2020) e corroborado aqui pelos distintos espectros de FTIR de CAC7 mostrados na Fig. 3.9 (C). Em resumo, a temperatura de carbonização deve ser otimizada para garantir a volatilização completa e fornecer estrutura turboestrática, a fim de obter os SOGs na superfície do CA para deslocar o E_{PZC} para valores mais positivos, fornecendo assim o melhor eletrodo para ser usado como cátodo em configuração assimétrica para dessalinização aprimorada em termos de Q_E e η . Deve-se destacar que acreditamos que uma das principais contribuições deste trabalho reside na compreensão dos mecanismos de carbonização e como a temperatura de carbonização pode ser facilmente ajustada para

obter o carvão ativado desejado em relação ao seu grau de grafitação e química de superfície.

Outro efeito importante do uso da configuração de eletrodo assimétrico foi a melhoria não apenas no mSAC, mas especialmente no Q_E como uma função do potencial de célula aplicado (Fig. 3.14(E)). A eficiência de carga de 99% mostrada na Tabela 3.6 a 1,4 V indica que, sob essa condição, a repulsão de co-íons foi praticamente eliminada usando ECAC7, e as reações de superfície faradaicas foram evitadas, principalmente pelo uso de YP-80F como eletrodo positivo (Barcelos, Oliveira and Ruotolo, 2020). Apesar dessas melhorias observadas, a análise de um processo de dessalinização diz respeito ao consumo específico de energia, quanta energia, ponderada por Q_E , é necessária para remover uma certa quantidade de sal. Nesse sentido, há um trade-off entre mSAC, Q_E e o potencial de célula aplicado, ou seja, um equilíbrio deve ser alcançado entre a quantidade de sal removida e a eficiência energética. De acordo com a Tabela 3.6, o uso de uma configuração de eletrodo simétrica resulta em altos valores de η porque mSAC e Q_E são muito baixos, independentemente do potencial de célula aplicado. Com a configuração assimétrica do ECAC5, apesar das melhorias observadas no mSAC, os valores de Q_E permaneceram muito baixos, resultando em η permanecendo alto. No entanto, quando o ECAC7 foi usado, o melhor η ($1,73 \text{ J mg}^{-1}$) não correspondeu à condição de maior mSAC (a 1,4 V), mas sim à dessalinização realizada a 1,0 V, considerando que o Q_E foi $> 95\%$ em ambas as condições. Nesse contexto, uma análise econômica completa é necessária para determinar o eletrodo e a condição operacional ideais, pois o uso de potenciais de célula mais baixos implica em menor mSAC, necessitando de mais carvão ativado para atingir o mesmo grau de dessalinização.

A Tabela 3.7 apresenta os principais resultados obtidos em estudos recentes que empregaram diversos materiais como eletrodos. Dentre esses materiais, a cortiça utilizada neste estudo se destaca por apresentar uma capacidade específica de adsorção (CSA) de $14,4 \text{ mg g}^{-1}$ a uma voltagem de 1,4 V, comparável a materiais como casca de coco e casca de arroz, com valores de CSA de $14,1$ e $15,5 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. No entanto, embora muitos estudos tenham utilizado resíduos agrícolas comuns, como casca de coco e casca de arroz, a novidade deste trabalho reside no uso de rolhas de cortiça frequentemente descartadas após o consumo de bebidas para a produção de eletrodos de carvão ativado.

Tabela 3.7: Desempenho de dessalinização usando diferentes eletrodos de carbono baseados em biomassa.

Material	C_0 mg L ⁻¹	E_{cell} V	SAC mg g ⁻¹	Referência
Egg White	500	1.2	26.7	(Zhang <i>et al.</i> , 2020)
Palm Leaves	100	1.8	5.38	(Kyaw <i>et al.</i> , 2021)
Coconut Shell	200	1.0	14.1	(Huynh <i>et al.</i> , 2020)
Watermelon rind	250	1.2	29.7	(Rambabu <i>et al.</i> , 2020)
Sorghum biomass	500	1.2	29.4	(Kim <i>et al.</i> , 2021)
Almond shell	500	1.2	19.2	(Maniscalco <i>et al.</i> , 2020)
Rice husk	600	1.2	15.5	(Silva <i>et al.</i> , 2021)
Cork	600	1.4	14.4	Este trabalho (ECAC7)

Finalmente, uma comparação com outros carvões ativados é meritória para confirmar o potencial celular da cortiça como um material promissor para CDI. Com a crescente demanda por ACs e avanços na pesquisa sobre dessalinização por CDI, materiais derivados de resíduos têm atraído atenção devido ao seu baixo custo e ampla disponibilidade de matérias-primas. Trabalhos anteriores já demonstraram materiais promissores para CDI, como casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, casca de coco, casca de amendoim e uma miríade de outros materiais (Tabela 3.7). No entanto, o desempenho depende de uma série de fatores, como métodos de pirólise, métodos de ativação, propriedades intrínsecas dos materiais e configuração do sistema operacional, que podem aumentar a eficiência do sistema (Tauk *et al.*, 2023). Le et al. (2021) alcançaram $mSAC$ de $\sim 10,9$ mg g⁻¹ usando casca de coco como material precursor, mas adicionaram nanotubos de carbono, aumentando assim o custo do eletrodo. Elisadiki et al. (2019) usaram casca de jaca como material precursor e, apesar de ter uma área superficial elevada (1955 m² g⁻¹), o $mSAC$ foi de apenas 5,74 mg g⁻¹ a 2,0 V. Em uma abordagem semelhante, Silva et al. (2021) produziram eletrodos de casca de arroz, adotando configuração assimétrica semelhante ao presente estudo. Eles alcançaram $mSAC$ semelhante (15,5 mg g⁻¹), mas aplicando 1,2 V. Esses resultados indicam a viabilidade de utilizar materiais derivados de resíduos para CDI, desde que seja dada atenção a diferentes condições de processamento e modificações específicas para otimizar o desempenho. A escolha da fonte de material de carbono é, sem dúvida, um dos principais fatores que determinam o sucesso do CDI e os resultados apresentados até agora destacam que as rolhas de cortiça podem ser uma opção viável. O uso de materiais

de fontes naturais, como a cortiça, não só abre caminho para abordagens mais sustentáveis, mas também ressalta a importância de explorar uma ampla gama de recursos disponíveis.

3.5. Conclusão

O levantamento sobre o consumo e descarte de rolhas de cortiça revelou que, apesar de sua demanda significativa, prevalece o descarte inadequado, impondo desafios ambientais e exigindo novos destinos, como a conversão para carvão ativado com o objetivo de aplicação como eletrodos para dessalinização de CDI. Todos os eletrodos investigados demonstraram eletrossorção/dessorção reversíveis e $mSAC$ comparável com aqueles obtidos usando eletrodos de outras ACs de biorresíduos. A configuração do eletrodo na célula CDI provou ser um fator crucial, com eletrodos assimétricos mostrando melhor desempenho em comparação com os simétricos, uma vez que a assimetria baseada no E_{PZC} favorece a adsorção de contra-íons e impede a repulsão de co-íons, aumentando assim a eficiência de carga e a capacidade de dessalinização. Além do alto SSA_{BET} dos ECACs, a química da superfície prevaleceu como o fator mais importante que afeta a eletrossorção. A quantidade e o tipo de SOGs determinam o $mSAC$ e Q_E , que são altamente influenciados pela temperatura de carbonização empregada durante a preparação do AC. Aqui, descobrimos que a temperatura de carbonização pode afetar o grau de grafitização, portanto, pode ser usada para ajustar a química da superfície e, conseqüentemente, o E_{PZC} , a fim de obter eletrodos com as propriedades desejadas para aplicação em CDI. Em relação ao desempenho da dessalinização, a assimetria combinada com o $E_{célula}$ apropriado pode ser otimizado para obter eficiências de carga próximas a 100% e SAC máximo, resultando em consumo específico de energia minimizado. A cortiça, derivada de rolhas descartadas, provou ser uma alternativa sustentável e eficiente em comparação com outros materiais derivados de resíduos. O uso da cortiça fornece uma abordagem ecologicamente correta, alinhada aos princípios da química verde, e pode atingir desempenho comparável ou até mesmo superior a outros materiais, reforçando sua viabilidade para aplicação em tecnologias ambientais.

4. CAPÍTULO IV: Otimização de Eletrodos de Cortiça Ativada para Dessalinização Capacitiva: Papel do Aditivo Condutivo Printex® XE-2B

4.1. Resumo

A deionização capacitiva (CDI) desponta como uma tecnologia promissora para a dessalinização sustentável de águas de baixa salinidade, combinando alta eficiência energética e operação regenerativa. Neste trabalho, apresentamos uma abordagem inovadora para o desenvolvimento de eletrodos de carbono derivados de cortiça reciclada, modificados com o aditivo condutivo Printex® XE-2B, com o objetivo de otimizar a condutividade elétrica, estabilidade cíclica e eficiência de dessalinização. As rolhas de cortiça foram ativadas quimicamente com KOH a 850 °C, originando materiais com estrutura hierárquica micro/mesoporosa (SSABET até 1773 m²·g⁻¹), elevada molhabilidade ($\theta = 53^\circ$) e desempenho eletroquímico competitivo. A incorporação de 5% de Printex® XE-2B promoveu um aumento significativo na eficiência de carga ($Q_e \approx 96\%$) e na estabilidade eletroquímica ao longo de múltiplos ciclos, apesar da redução da área superficial (1289 m²·g⁻¹) e da leve obstrução de microporos. Em sistemas de CDI, a combinação assimétrica ECAC7(-)||(+)-YP80-F demonstrou desempenho superior, atingindo capacidade de adsorção de sal (mSAC) de 14,96 mg·g⁻¹ e consumo energético de 2,11 J·mg⁻¹, enquanto o sistema ECACPX(-)||(+)-YP80-F apresentou menor mSAC (10,80 mg·g⁻¹), porém menor consumo energético ($\eta = 2,01$ J·mg⁻¹). Estes resultados evidenciam que o desempenho de eletrodos de cortiça ativada é regido por um equilíbrio triplo entre condutividade elétrica, acessibilidade porosa e potencial de carga zero (E_{PZC}), sendo a otimização dessas propriedades fundamental para maximizar a eficiência de dessalinização e minimizar perdas energéticas.

4.2. Introdução

O aumento contínuo da demanda por água potável e a escassez de recursos hídricos em regiões áridas e semiáridas têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias de dessalinização sustentáveis e energeticamente eficientes (Zhang et al., 2018). A deionização capacitiva (CDI), como uma tecnologia econômica, ecologicamente correta e energeticamente eficiente, tem ganhado cada vez mais atenção nas últimas décadas, particularmente na dessalinização de fluxos de água com baixo a moderado teor de sal. Essa tecnologia baseia-se na adsorção eletrostática de íons dissolvidos em eletrodos porosos sob a aplicação de uma diferença de potencial, promovendo a formação de duplas camadas elétricas (EDL) e a remoção seletiva de cátions e ânions da solução (Porada et al., 2013; Zhao et al., 2023)

O desempenho da CDI é fortemente dependente das propriedades físico-químicas dos eletrodos, em especial da área superficial específica, distribuição de poros,

molhabilidade, condutividade elétrica e estabilidade estrutural (Lee et al., 2020; Kim & Yoon, 2018). Tradicionalmente, materiais à base de carvão ativado (CA) têm sido amplamente utilizados, devido ao seu alto custo-benefício, estabilidade química e elevada área superficial ($1000\text{--}3000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) (REZMA et al., 2019; RAMBABU et al., 2020). No entanto, eletrodos formados exclusivamente por carvão ativado sofrem de baixa condutividade elétrica, resistência interna elevada e degradação progressiva durante ciclos sucessivos de carga e descarga, o que limita sua durabilidade e eficiência energética (Ren et al., 2023).

Nos últimos anos, tem-se observado um avanço significativo na busca por materiais de carbono sustentáveis e de baixo custo como alternativa aos carvões ativados convencionais (BASHEER et al., 2021). A valorização de resíduos a partir de biomassa desponta como uma abordagem ambientalmente estratégica, reduzindo o impacto de resíduos sólidos e viabilizando a produção de eletrodos com características ajustáveis (DEMERTZI et al., 2015). Nesse contexto, a cortiça natural, subproduto amplamente disponível da indústria vinícola, surge como uma matéria-prima notável devido à sua composição rica em lignina, suberina e polissacarídeos, que favorecem a formação de estruturas carbonosas altamente porosas após ativação térmica (Domingos et al., 2024). Estudos recentes demonstram que o carvão ativado derivado de cortiça apresenta uma morfologia hierárquica tipo “favo de mel”, elevada área superficial específica e boa estabilidade eletroquímica, características que o tornam competitivo para aplicações em dessalinização capacitiva (Hu et al., 2024). Além de sua natureza renovável, o uso de cortiça residual contribui para a economia circular, promovendo o aproveitamento de resíduos industriais e reduzindo a pegada de carbono na produção de materiais avançados para tratamento de água (Demertzi et al., 2015).

Apesar dessas vantagens, a principal limitação dos carvões ativados derivados de biomassa ainda é a baixa condutividade elétrica intrínseca, que compromete a transferência eletrônica durante a adsorção e dessorção de íons (Elisadiki et al., 2020). Uma estratégia amplamente estudada para mitigar esse problema é a incorporação de aditivos condutivos, como negros de fumo (carbon blacks) (Folaranmi et al., 2021), nanotubos de carbono (CNTs) (Pham et al., 2020) ou grafenos (Liu et al., 2022), que atuam como pontes elétrica entre as partículas de carbono, reduzindo a resistência ôhmica e melhorando a distribuição do campo elétrico (Yin et al., 2022; Ren et al., 2023). Trabalhos recentes mostraram que a adição de carbon black pode reduzir a resistência

interna dos eletrodos, melhorar a distribuição de carga e aumentar a eficiência de adsorção de íons, resultando em uma dessalinização mais rápida e eficiente (Alsultan et al., 2023). O negro de fumo, como um aditivo comum, é geralmente usado como um intensificador de condutividade para melhorar o desempenho da dessalinização, uma vez que pode atuar como uma ponte condutora entre o coletor de corrente e o carvão ativado, ou dentro de partículas de carvão ativado (Yu et al., 2022).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar a influência do aditivo condutivo Printex® XE-2B nas propriedades estruturais, eletroquímicas e de estabilidade cíclica de eletrodos de carvão ativado derivados de cortiça aplicados em sistemas CDI, avaliando diferentes configurações de eletrodos. Para isso, os materiais foram caracterizados quanto à morfologia, textura, estrutura cristalina, química de superfície e molhabilidade, e avaliados em termos de eficiência de carga, capacidade de adsorção de sal (mSAC), resistência eletroquímica e estabilidade operacional. A partir dos resultados obtidos, buscou-se compreender o equilíbrio entre condutividade, porosidade e potencial de carga zero, com vistas ao desenvolvimento de eletrodos de carbono sustentáveis, eficientes e duráveis para tecnologias de dessalinização de baixo impacto energético.

4.3. Materiais e Métodos

4.3.1. Produção do carvão ativado e eletrodos

4.3.1.1. Produção de carvão ativado

Os carvões ativados (CACs) foram preparados por pirólise de duas etapas com ativação química por KOH sólido. No primeiro processo de carbonização, rolhas de cortiça foram aquecidas da temperatura ambiente até 700 °C em um forno tubular sob atmosfera de nitrogênio (150 mL min⁻¹), com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A temperatura final foi mantida por 2 h. O material carbonizado foi então misturado com KOH sólido na proporção de 1:4 (wt/wt) e moído em um pó uniforme, seguido por ativação térmica a 850 °C por 1,5 h no mesmo forno tubular sob fluxo de nitrogênio. Os produtos foram lavados com solução de HCl 0,5 M e água destilada aquecida (60 °C) até que o pH se tornasse neutro e, posteriormente, secos em estufa a 105 °C por 24 h. Os carvões ativados foram abreviados como CAC₇, correspondendo à temperatura de carbonização utilizada no processo.

4.1.1.1. Preparação dos eletrodos

O processo de preparação do eletrodo já foi descrito em outro trabalho (Domingos et al., 2024). Os eletrodos foram preparados pela mistura de 90% de carvão ativado (45 μm) e 10% de PTFE, formando uma pasta homogênea em etanol. A mistura foi amassada, laminada em uma máquina de laminação (Atlas 150, Marcato) e seca em estufa a 120 °C por 24 h. Os eletrodos foram denominados ECAC₇, conforme a nomenclatura previamente adotada.

Com o objetivo de melhorar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos, foi incorporado o Negro de Fumo Printex® XE-2B, fornecido pela Orion Engineered Carbons, devido à sua alta pureza de carbono (>99%) e elevada área superficial (1000 m² g⁻¹). A preparação desses eletrodos seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente, com a adição de 5% Printex em relação ao peso do CAC na etapa de mistura, junto à base de carvão ativado e PTFE. O eletrodo foi denominado como ECAC_{PX}.

4.1.2. Caracterizações

As análises de caracterização dos materiais foram conduzidas seguindo os procedimentos descritos por Domingos et al. (2024). A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL JSM-6390LV) com uma tensão de aceleração de 10 kV. A área superficial específica e a porosidade dos eletrodos foram determinadas por adsorção-dessorção de N₂ a 77 K, com análise das isotermas pelo modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume total de poros (V_{total}), a distribuição do tamanho dos poros (PSD) e o volume de microporos (V_{mic}) foram estimados pelo modelo 2D-NLDFT, utilizando o software SAIEUS. A composição química dos materiais foi analisada por espectroscopia de infravermelho com reflectância total atenuada por transformada de Fourier (FTIR) (Agilent Cary 660). As medições foram realizadas na faixa espectral de 650 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, considerando a média de 20 varreduras por amostra. A molhabilidade do eletrodo (hidrofobicidade ou hidrofiliidade) foi determinada por medidas de ângulo de contato (θ), de acordo com o método da gota sêssil (Lee et al., 2009). A estrutura dos materiais sintetizados foi caracterizada por difração de raios X (XRD) com radiação CuK α = 1,5406 Å e varrida para valores de 2 θ de 5 a 50° utilizando um difratômetro (Cad-4 da Enraf-Nonious®).

4.1.3. Caracterizações eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas em uma célula de três eletrodos, composta por eletrodos de carbono como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, e um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado). Para garantir equilíbrio eletroquímico, a massa do contra-eletrodo foi três vezes maior que a do eletrodo de trabalho. Os eletrodos foram separados por uma membrana de fibra de vidro (2,7 μm de porosidade) e conectados a um potenciostato PGStat 204 (Autolab). Os voltamogramas foram registrados em taxas de varredura de 25, 50 e 100 mV s^{-1} , dentro da faixa de potencial de -0,1 V a +0,4 V vs. Ag/AgCl. A capacitância específica (C_{SCV}) foi determinada pela Equação 1, onde I é a corrente (A), v a taxa de varredura (V s^{-1}) e m a massa de carvão ativado no eletrodo de trabalho (g).

$$C_{\text{SCV}} = \frac{I}{v \cdot m} \quad (1)$$

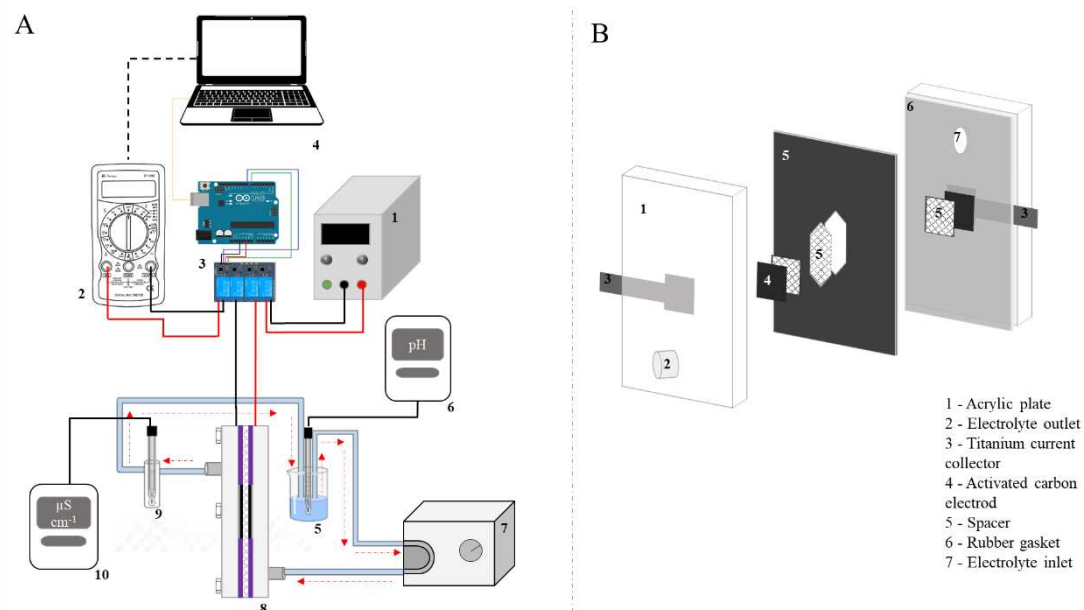
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi conduzida em NaCl 1,0 mol L^{-1} , com frequências de 1 mHz a 100 kHz, aplicando 0,0 V vs. Ag/AgCl e 10 mV de amplitude. Parâmetros como resistência ôhmica (R_{Ω}), resistência de carga (R_c), foram extraídos dos diagramas de Nyquist e ajustados a um circuito equivalente de Randle modificado via software Metrohm Autolab NOVA v2.1.

4.1.4. Dessalinização eletroquímica

Os experimentos de eletrossorção foram conduzidos em um sistema de batelada recirculante (Figura 4.1 A), utilizando uma célula de dessalinização composta por duas placas acrílicas com eletrodos de carbono (2,5 $\times$ 2,5 cm) fixados sobre placas de grafite de 5 mm de espessura (Figura 1 B). Dois parafusos funcionaram como coletores de corrente, garantindo contato elétrico com os eletrodos. Os eletrodos foram separados por uma tela plástica de 2,9 mm de espessura, permitindo o fluxo do eletrólito. A vedação da célula foi garantida com borrachas de látex e fixação por parafusos e porcas. A alimentação elétrica foi fornecida por uma fonte de alimentação assimétrica (Hikari-21N156), operando com tensões de 1,0, 1,2 e 1,4 V na etapa de eletrossorção e 0 V na dessorção. A troca entre os ciclos foi controlada por um sistema de relé acionado por um Arduino. A corrente foi monitorada a cada 10 s por um multímetro digital (Minipa ET-2232), conectado a um computador para registro via software ET-2077/2232 Minipa. A solução de NaCl (600 ppm) foi recirculada a uma vazão constante de 25 mL min^{-1} , utilizando uma bomba peristáltica (Milan BP600). A condutividade elétrica foi medida

na saída da célula e registrada a cada 60 s por um condutivímetro (Hanna Edge). O pH da solução também foi monitorado em intervalos de 60 s por um pHmetro (Hanna Edge).

Figura 4.1: Ilustração esquemática do sistema CDI (A): 1) fonte de alimentação; 2) multímetro; 3) arduino e relé; 4) computador para registro de dados; 5) reservatório para solução salina; 6) pHmetro; 7) bomba peristáltica; 8) célula de dessalinização; 9) sensor de condutividade; 10) condutivímetro, e da célula CDI (B): 1) placa de acrílico; 2) saída do solução; 3) coletor de corrente de titânio; 4) eletrodo de carvão ativado; 5) espaçadores; 6) borracha de vedação; 7) saída da solução.



O desempenho da dessalinização foi avaliado por meio da capacidade de adsorção de sal (SAC), eficiência de carga (Q_E) e consumo específico de energia (η), conforme descrito no item 3.2.4, utilizando as Equações 3, 4 e 5.

$$SAC = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m_E} \quad (3)$$

$$Q_E = 100 \cdot \frac{z \cdot F \cdot V \cdot (C_0 - C)}{M_{NaCl} \int_{t_1}^{t_2} I dt} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{E_{cell} \cdot \int_{t_1}^{t_2} I dt}{m_{rem}} \quad (5)$$

Nessas equações, C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}), C (mg L^{-1}) é a concentração no tempo t , V é o volume do eletrólito (L), m_E é a massa de material ativo em ambos os eletrodos (g), F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), z é a carga do íon, I é a corrente (A), M_{NaCl} é a massa molecular do NaCl ($58,4 \text{ g mol}^{-1}$) e m_{rem} é a massa de íons removidos (mg). A remoção máxima de adsorção de sal foi denotada como m_{SAC}

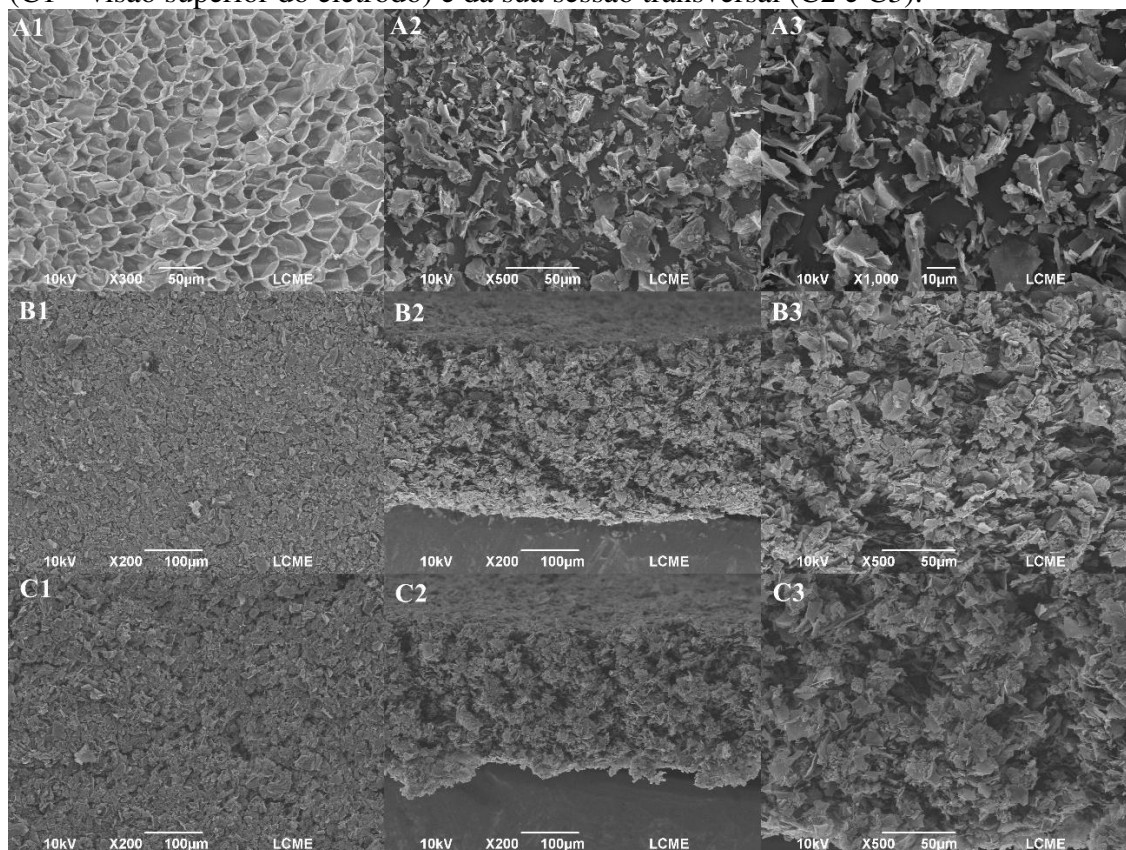
4.4.Resultados e Discussão

4.4.1. Caracterização morfológicas e estrutural de rolhas de cortiça, carvão ativado e eletrodos

A análise de MEV da cortiça evidencia sua estrutura celular alveolar típica, composta por células prismáticas fechadas em arranjo semelhante a um favo de mel, com paredes finas e regulares (Figura 2 –A1). Essa morfologia, observada também por Miranda et al. (2013) e Silva et al. (2005), é responsável pelas propriedades de leveza, elasticidade e impermeabilidade da cortiça. As imagens revelam uma estrutura homogênea e bem preservada, com poucas deformações ou rupturas nas paredes celulares, confirmando a integridade do material. Nas Figura 2 - A2 e A3 é possível observar o carvão ativado produzido a partir da cortiça, onde revela uma superfície rugosa e altamente porosa, composta por partículas irregulares e lamelares com cavidades bem definidas, características típicas do processo de ativação térmica e química da biomassa. Essa morfologia, observada também por Ochai-Ejeh et al. (2017) e Wang et al. (2021), indica o desenvolvimento de uma estrutura hierarquicamente porosa, com microporos e mesoporos interconectados que aumentam a área superficial e favorecem a adsorção. A presença de fragmentos e lâminas finas, visíveis nas ampliações de 500× e 1000×, sugere a decomposição parcial das paredes celulares originais da cortiça, mantendo ainda vestígios da estrutura tipo “favo de mel” do material precursor. Estudos semelhantes demonstram que esse padrão está associado à remoção da suberina e lignina durante a ativação, resultando em um carbono leve e altamente permeável (Mitravinda et al., 2021; Li et al., 2019).

Figura 4.2: Imagens de MEV de rolhas de cortiça (A1), do carvão ativado produzido com a cortiça (A2 e A3), do eletrodo produzido com o CAC (B1 – visão superior do eletrodo)

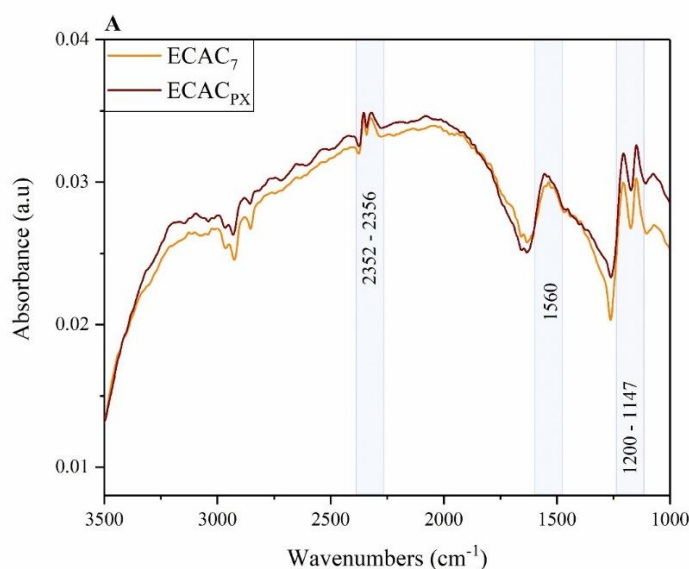
e da sua sessão transversal (B2 e B3) e do eletrodo produzido com a adição de Printex (C1 – visão superior do eletrodo) e da sua sessão transversal (C2 e C3).



O ECAC₇ (Fig. 2 B1–B3) apresentou uma superfície relativamente homogênea, com presença de estruturas porosas bem distribuídas e elevada rugosidade superficial. As seções transversais (Fig. 2- B2) mostraram boa compactação do eletrodo, sem colapsos estruturais evidentes, enquanto a imagem ampliada (Fig. 2- B 3) revelou paredes de poros interconectados, favorecendo a difusão do eletrólito. Esse tipo de morfologia é típico de carvões ativados produzidos em altas temperaturas (>700 °C), em que a ativação química gera rede porosa hierárquica (Wang et al., 2013; Han et al., 2014). O ECAC_{PX} (Fig. 2 C1–C3) apresentou uma superfície compacta e pouco rugosa, com menor desenvolvimento de porosidade visível. A seção transversal (Fig. 2- C2) mostrou menor heterogeneidade estrutural, enquanto a ampliação (Fig. 2- C3) evidenciou a presença de partículas esféricas características do negro de fumo, que parecem recobrir parte da matriz carbonácea. Essa morfologia sugere possível obstrução de poros pela adição de Printex® XE-2B, reduzindo a fração de área ativa disponível para adsorção. Isso mostra que o uso excessivo de negro de fumo pode bloquear microporos e limitar a acessibilidade do eletrólito (Ren et al. (2023) e Nadakatti et al. (2011)).

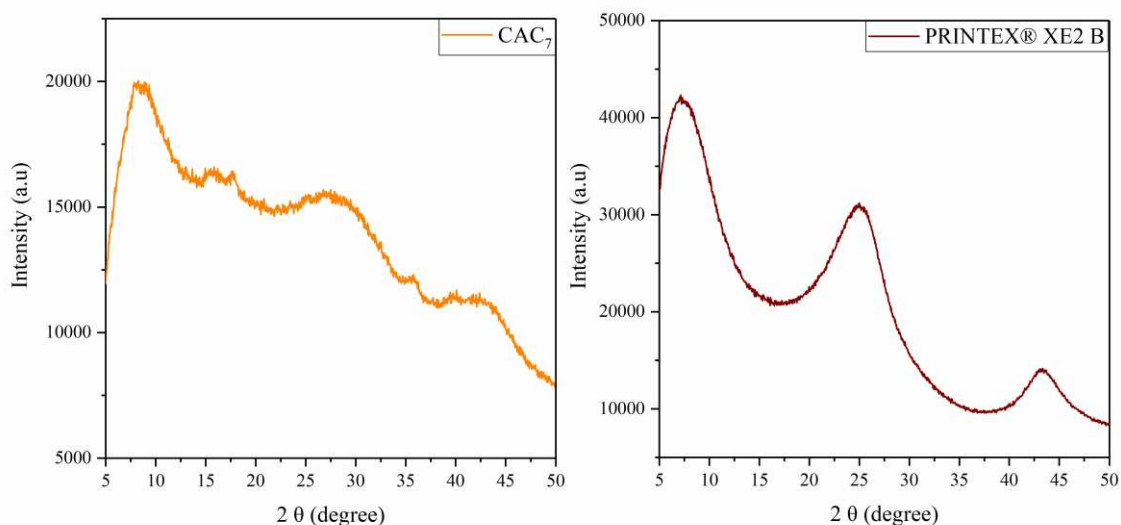
A análise espectroscópica por FTIR-ATR foi utilizada para investigar os grupos funcionais presentes na superfície dos eletrodos com diferentes modificações. Os espectros obtidos (Figura 3) apresentam bandas típicas de materiais carbonáceos parcialmente oxidados. Observa-se uma banda centrada em $\sim 1147\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento assimétrico de ligações C–O de álcoois, éteres ou epóxi. Essa banda, comum a todos os eletrodos, indica a presença de grupos oxigenados residuais provenientes da matéria-prima carbonosa. A região em $\sim 1200\text{--}1204\text{ cm}^{-1}$ corresponde a estiramentos C–O–C e deformações angulares associadas a grupos fenólicos ou carboxílicos, cuja presença é reforçada após a incorporação do negro de fumo, sugerindo uma leve reorganização superficial e aumento de heterogeneidade química. Já a banda em $\sim 1533\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ está relacionada ao estiramento C=C de anéis aromáticos conjugados e, possivelmente, a grupos COO^- , característicos de estruturas gráficas parcialmente oxidadas. Por fim, a banda em torno de $2352\text{--}2356\text{ cm}^{-1}$ indica a eliminação de compostos orgânicos voláteis naturais da cortiça durante o processo térmico, como reportado por Domingos et al. (2024)

Figura 4.3: Espectros de FTIR para ECAC₇ e ECAC_{PX}



A análise comparativa dos difratogramas ampliados de DRX para o carvão ativado da cortiça (CAC₇) e o negro de fumo Printex® XE2-B são mostradas na Figura 4, e evidencia diferenças marcantes no grau de organização estrutural e no caráter cristalino dos materiais.

Figura 4.4: Padrões de DRX para amostras de CAC7 e Printex® XE2-B



O espectro do CAC₇ apresenta duas bandas largas, a primeira em torno de $2\theta \approx 22^\circ$, correspondente ao plano (002), e outro mais difuso próximo de $2\theta \approx 43^\circ$, referente ao plano (100). A grande largura e baixa intensidade desses picos indicam uma estrutura altamente amorfa e turbostrática, composta por domínios grafíticos de pequeno tamanho e empilhamento desordenado (Girgis et al., 2007). Esse comportamento é típico de carvões ativados obtidos de biomassa, como descrito por Domingos et al. (2024), que associam as bandas largas ao alto teor de oxigênio superficial e à presença de grupos funcionais derivados do processo de ativação. Já o Printex® XE2-B apresenta picos mais intensos e definidos em $2\theta \approx 25^\circ$ (plano 002) e 43° (plano 100), denotando um maior grau de grafitização e empilhamento mais regular dos planos grafíticos. Essa estrutura mais ordenada foi relatada por Surovikin et al. (2020), que demonstraram que negros de fumo condutores, como o Printex XE2-B, possuem distâncias interplanares menores, conferindo-lhes alta condutividade elétrica.

A área superficial e a distribuição de poros exercem papel fundamental no desempenho dos materiais durante o processo de dessalinização, pois determinam a quantidade de sítios ativos disponíveis para a eletrossorção de íons (Deng et al., 2024; Liu et al., 2020; Yoon et al., 2023). Nesse contexto, foi conduzida análise por meio de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, com interpretação via modelo BET para determinação da área superficial específica (SSA_{BET}), e modelo 2D-NLDFT para determinação do volume total de poros (V_{total}), volume de microporos (V_{mic}) e volume de mesoporos (V_{mes}). Os principais parâmetros estão resumidos na Tabela 1 e na Figura 5. Conforme a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC,

2020), as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio apresentadas na Figura 5 B para os eletrodos ECAC₇ e ECAC_{PX} podem ser enquadradas como do tipo I(b), típicas de materiais essencialmente microporosos, mas que também exibem uma contribuição secundária de mesoporos. Além disso, nota-se a ocorrência de um ciclo de histerese do tipo H4, comumente associado à presença de microporos conectados a mesoporos estreitos, refletindo uma estrutura porosa complexa e heterogênea.

Figura 4.5: Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (A) e distribuições de tamanho de poros (B) para ECAC₇ e ECAC_{PX}

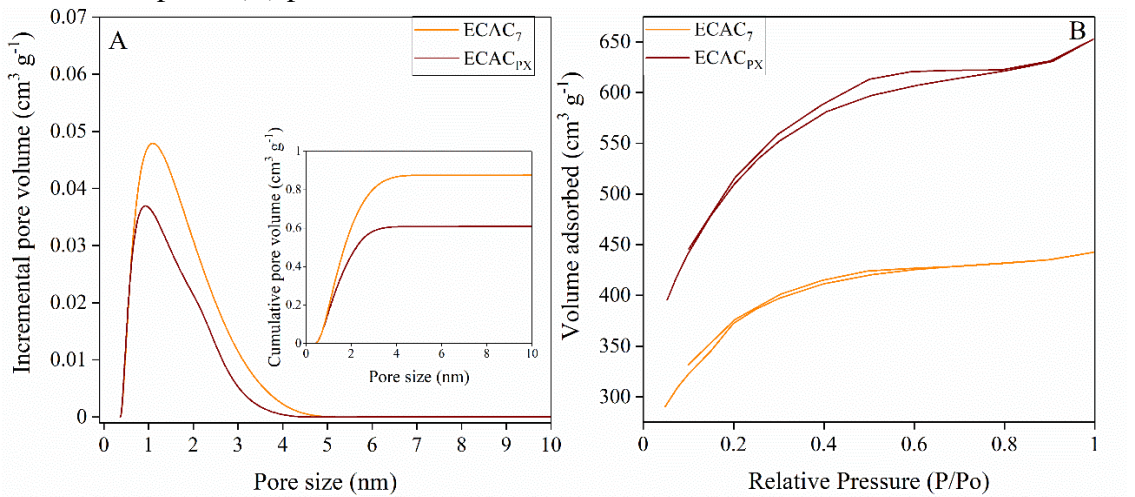


Tabela 4.1: Propriedades texturais dos carvões ativados e eletrodos obtidos a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N₂

Material	SSABET (m²/g)	Vtotal (cm³/g)	Vmic (cm³/g)	% Vmes	d50 (nm)	Vmes (cm³/g)
ECACPX	1289	0,62	0,45	27,54	1,44	0,17
ECAC7	1773	0,91	0,61	32,97	1,58	0,30

O ECAC₇ apresentou a maior área superficial (1773 m²·g⁻¹) e o maior volume total de poros (0,91 cm³·g⁻¹), com contribuição significativa dos mesoporos (32,97%). Essa configuração equilibrada entre microporos e mesoporos está em consonância com estudos que ressaltam a importância de estruturas hierárquicas para o desempenho otimizado em sistemas de deionização capacitiva (CDI), em que uma razão adequada micro/mesoporos pode melhorar a cinética de adsorção (Yeh et al., 2015), enquanto a mesoporosidade favorece o transporte rápido de íons em materiais carbonosos hierárquicos (Baroud e Giannelis, 2019). Por sua vez, o ECAC_{PX} apresentou a menor área superficial (1289 m²·g⁻¹) e o menor volume total de poros (0,62 cm³·g⁻¹), com volume de mesoporos reduzido (0,17 cm³·g⁻¹). Essa diminuição pode estar relacionada à adição do negro de fumo Printex® XE2-B como aditivo condutivo, o qual pode ter provocado

obstrução parcial dos poros da matriz de carvão ativado, reduzindo a fração efetivamente disponível para adsorção (Ren et al., 2023; Nadakatti et al., 2011; Ntakirutimana et al., 2020). Essa configuração implica em acessibilidade iônica mais limitada e capacidade de adsorção reduzida, posicionando o ECAC_{PX} em desvantagem em relação ao ECAC₇. Contudo, não apenas a área superficial, mas também a proporção adequada de mesoporos, é determinante para o desempenho em CDI, sendo materiais com baixa mesoporosidade menos eficientes (Chen et al., 2018).

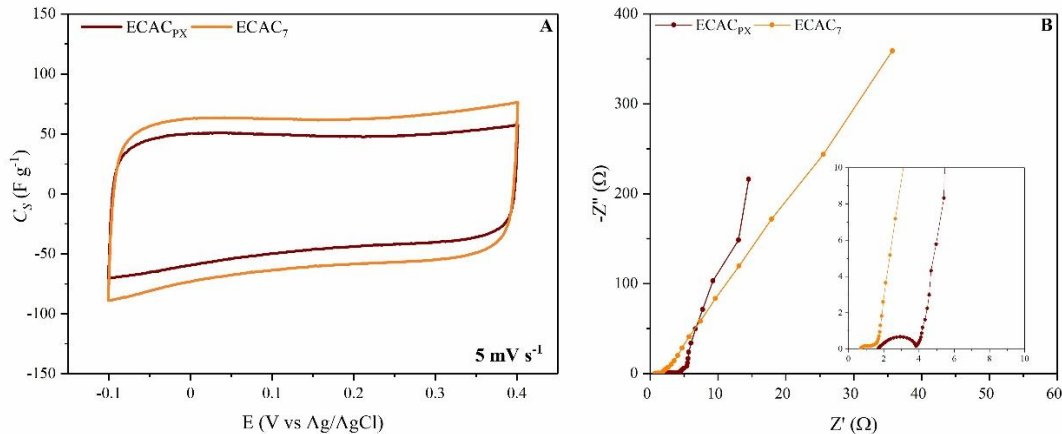
A análise de molhabilidade mostrou diferenças significativas entre os materiais avaliados. O ECAC₇ apresentou um ângulo de contato de 53°, indicando superfície predominantemente hidrofílica, característica esperada de materiais carbonáceos de origem lignocelulósica que preservam grupos oxigenados (–OH, –COOH, C=O) em sua estrutura superficial (Demiral et al., 2021). Esses grupos aumentam a energia superficial polar e favorecem a interação com a água, resultando em melhor espalhamento do líquido sobre a superfície do eletrodo (González-García et al., 2013). Por outro lado, o eletrodo ECAC_{PX}, modificado com negro de fumo Printex® XE2-B, apresentou um ângulo de contato maior (82°), o que evidencia um comportamento mais hidrofóbico. Esse aumento da hidrofobicidade observada para o Printex® XE2-B apresenta natureza intrinsecamente hidrofóbica, exigindo dispersantes específicos para se misturar em meios aquosos, devido à baixa densidade de grupos polares e alta proporção de domínios grafíticos (Hauptman et al. (2011)). Esse mesmo comportamento foi observado por Oliveira (2025), que reportou aumento do ângulo de contato de 75,89° para 82,64° em eletrodos modificados com Printex® L6, confirmando que a adição de negros de fumo altamente grafíticos tende a reduzir a molhabilidade da superfície.

4.1.1. Caracterizações eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram analisadas por voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), conforme apresentado na Figura 6. Ambos os materiais exibiram curvas voltamétricas com perfil quase retangular, característica de capacitores de dupla camada (EDLCs). Contudo, a área da curva foi substancialmente menor para o ECAC_{PX}, revelando uma capacitância específica inferior (Morales e Risch 2021; Allagui et al., 2016). Isso pode ser explicado pela sua baixa área superficial específica e ausência de grupos funcionais polares, como já destacado em estudos sobre materiais carbonáceos grafíticos (Hossen, 2022; Yu Jiheon, 2017). Embora o Printex apresente excelente condutividade elétrica, sua morfologia

esférica com baixa rugosidade superficial e a ausência de grupos funcionais de superfície reduzem drasticamente o número de sítios efetivos para armazenamento de carga (Neffati & Brokken-Zijp, 2021).

Figura 4.6: (A) Capacitância específica de voltamogramas cíclicos registrados a 5 mV s⁻¹; e (B) Diagramas de Nyquist



Os diagramas de Nyquist (Fig 6B) indicam que ambos os eletrodos exibiram comportamento típico de supercapacitores eletroquímicos, caracterizado pela presença de um semicírculo na região de alta frequência, correspondente ao domínio de transferência de carga, e de uma linha inclinada em baixas frequências, (Barcelos et al., 2020). A Tabela 2 mostra os valores dos elementos do circuito.

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas de Nyquist

Eletrodo	RΩ (Ω)	RC (Ω)
ECAC _{PX}	1.98	1.94
ECAC ₇	0.68	0.63

A resistência ôhmica (RΩ) está associada à resistência interna do material, incluindo o substrato, o contato elétrico e o eletrólito, já a resistência de carga (RC), por sua vez, reflete uma propriedade intrínseca dos eletrodos de carbono. A largura do semicírculo de alta frequência determina o valor de RC. Quanto menor RC, maior a condutividade do eletrodo (Barcelos et al., 2020). As resistências ôhmica (RΩ) e de carga foram significativamente menores para o ECAC₇ (0,68 Ω e 0,63 Ω, respectivamente) em comparação ao ECAC_{PX} (1,98 Ω e 1,94, respectivamente), indicando melhor condutividade elétrica e contato interparticular mais eficiente. Essa diferença pode ser atribuída não apenas à estrutura mais porosa e interconectada do ECAC₇, mas também à sua superfície hidrofílica, evidenciada pelo ângulo de contato de 53°. A maior molhabilidade facilita a penetração do eletrólito nos poros, reduz a resistência ao fluxo

iônico, contribuindo diretamente para os menores valores de resistência medidos (Zhao et al., 2023). Por outro lado, o eletrodo ECACPX, modificado com negro de fumo Printex® XE2-B, apresentou valores mais elevados de resistência, o que pode estar relacionado à redução da área superficial efetiva e à obstrução parcial dos poros causada pela incorporação do aditivo condutor, conforme relatado em estudos anteriores (Ren et al., 2023; Nadakatti et al., 2011). Embora o Printex apresente alta condutividade intrínseca, sua morfologia esférica, baixa rugosidade e caráter hidrofóbico comprometem o contato elétrico uniforme com o eletrólito, elevando as resistências medidas (Zhang et al., 2024; Khodabakhshi et al., 2020). Essa tendência está em conformidade com os resultados de molhabilidade, que revelaram um ângulo de contato de 82° para o ECACPX, indicando uma superfície significativamente mais hidrofóbica. Essa hidrofobicidade reduz a afinidade com o eletrólito aquoso, dificultando a penetração e a formação de uma interface eficiente para a transferência de carga (Zhao, et al., 2023).

4.1.2. Dessalinização

Perfis típicos de condutividade em estado estacionário obtidos durante os ciclos de eletrossorção/dessorção são apresentados na Figura 7 (A–D). Em todos os casos, observa-se uma redução acentuada da condutividade da solução durante a etapa de adsorção (1,2 V), seguida por um retorno gradual ao valor inicial na fase de dessorção (0 V), caracterizando o comportamento típico de sistemas de deionização capacitiva (CDI). Essa variação confirma que os íons de Na^+ e Cl^- foram eficientemente removidos da solução e posteriormente liberados, evidenciando a reversibilidade dos processos eletrossortivos. A partir desses perfis, os valores de capacidade de adsorção de sal (SAC) foram calculados pela Eq. (3) e representados na Figura 8, que mostra a evolução do SAC em função do tempo. Após cerca de 15 minutos de operação, todos os eletrodos atingiram estabilização do SAC, indicando que os sítios ativos disponíveis para adsorção foram gradualmente ocupados até a saturação. Esse comportamento de equilíbrio é típico de materiais carbonáceos microporosos, nos quais a difusão iônica ocorre de forma controlada até a completa ocupação das regiões ativas da superfície (Liu et al., 2020; Ma et al., 2021).

Figura 4.7: Perfis de condutividades típicos de dessalinização

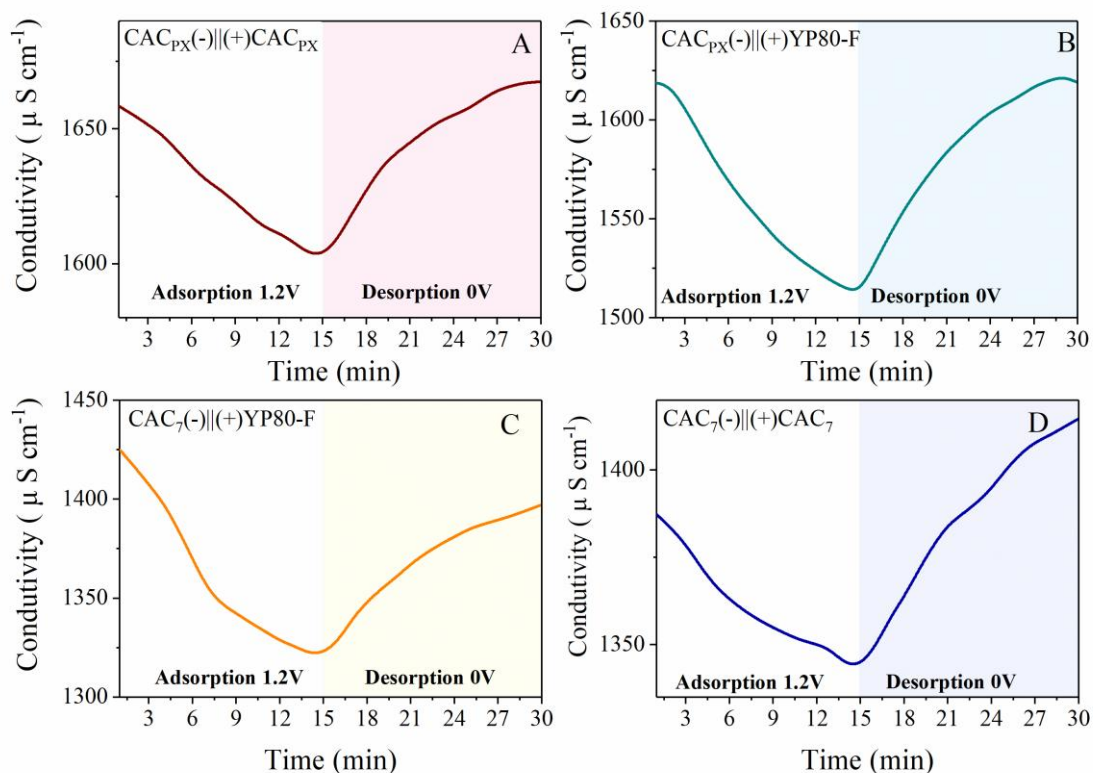
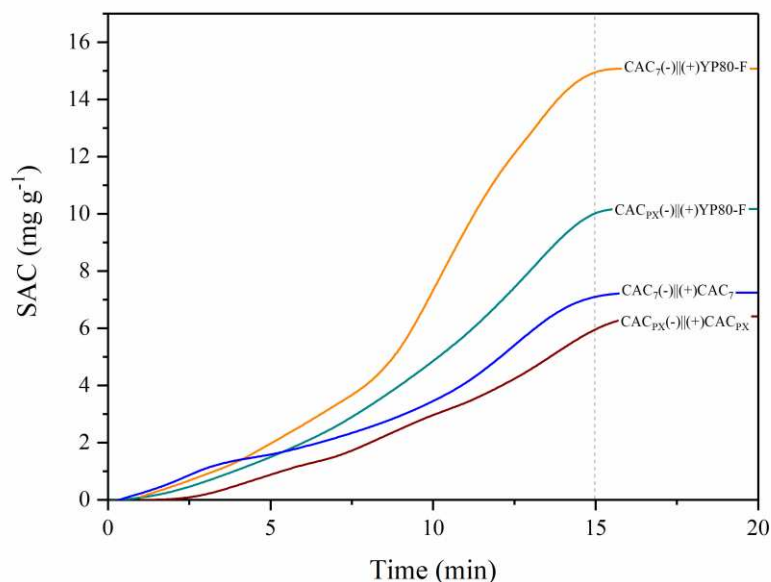


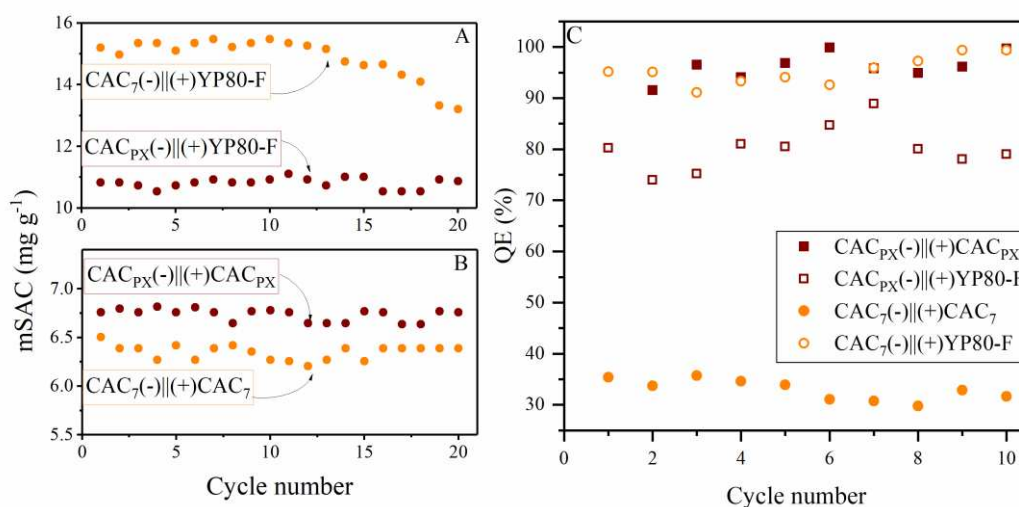
Figura 4.8: Perfil cinético de SAC para as diferentes configurações de eletrodos



O mSAC obtido nos 20 ciclos é apresentado na Figura 9, em configuração de eletrodos simétricos (Figura 9B) e configuração de eletrodos assimétricos (FiguraA). Observa-se que nos ensaios simétricos não houve diferença significativa no desempenho de dessalinização entre os materiais, apesar das diferenças estruturais e texturais evidentes, mantendo um mSAC de 6,34 para $ECAC_7(-)||(+)ECAC_7$ e 6,75 para

$\text{ECAC}_{\text{PX}}(-)||(+)\text{ECAC}_{\text{PX}}$. No entanto, uma diferença marcante foi observada na eficiência de carga (Q_e): o sistema $\text{ECAC}_7(-)||(+)\text{ECAC}_7$ apresentou eficiência de cerca de 33,06%, enquanto o $\text{ECAC}_{\text{PX}}(-)||(+)\text{ECAC}_{\text{PX}}$ alcançou aproximadamente 80,23%. Nas configurações simétricas, o uso do mesmo material em ambos os eletrodos resulta em potenciais de carga zero na superfície semelhantes, o que favorece a repulsão de co-íons e reduz a eficiência do processo de dessalinização (Zornitta et al., 2018). Nessa condição, parte do potencial aplicado é desviada para repelir íons de mesma carga (coíons), em vez de ser integralmente utilizada na atração de contraíons, o que compromete a eficiência de carga (Domingos et al., 2024). Comportamento semelhante foi observado nas configurações baseadas em ECAC_{PX} , porém com valores de mSAC ligeiramente menores. O sistema $\text{ECAC}_{\text{PX}}(-)||(+)\text{ECAC}_{\text{PX}}$ apresentou mSAC de $6,73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e eficiência de carga de 80,23%, indicando desempenho superior ao ECAC_7 simétrico, possivelmente devido à maior condutividade elétrica proporcionada pelo aditivo Printex® XE-2B

Figura 4.9: SAC para configurações de eletrodos assimétricas (A) e simétricas (B) e Q_e para as diferentes configurações de simetria de eletrodos (C)



Assim como em outros trabalhos reportados na literatura, a configuração assimétrica foi empregada como uma estratégia eficaz para otimizar a seletividade iônica e aumentar a eficiência de carga dos sistemas de deionização capacitiva (CDI). Os resultados obtidos mostram que o sistema $\text{ECAC}_7(-)||(+)\text{YP80-F}$ apresentou mSAC de $14,96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e Q_e de 94,87%, enquanto o sistema $\text{ECAC}_{\text{PX}}(-)||(+)\text{YP80-F}$ apresentou mSAC de $10,80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e Q_e de 96,14%. O ECAC_7 e o ECAC_{PX} apresentaram valores positivos de EPZC, de +0,20 V e +0,15 V vs. Ag/AgCl, respectivamente. Essa característica implica que, em potenciais próximos a 0 V, ambos os eletrodos tendem a

repelir cátions (Na^+), prejudicando a eficiência de adsorção quando utilizados em configuração simétrica (Zornitta et al., 2018). O YP-80F, com EPZC próximo a 0,0 V e elevada área superficial específica ($2591 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), apresenta superfície eletricamente neutra e estrutura altamente porosa, o que minimiza a ocorrência de reações faradaicas (Barcelos et al., 2020). Essa configuração reduz significativamente a repulsão de coíons e permite que o potencial aplicado seja utilizado de forma mais eficiente para a adsorção de contraíons, resultando também em menor consumo energético (Zhao et al., 2023). Nesses sistemas, a utilização de um eletrodo com E_{PZC} mais positivo como cátodo favorece a adsorção de cátions, enquanto o uso de um material com E_{PZC} próximo da neutralidade (como o YP-80F, 0,0 V) como ânodo proporciona adsorção eficiente de ânions. De acordo com Domingos et al. (2024), a diferença de EPZC entre os eletrodos gera uma assimetria no potencial de superfície, promovendo melhor distribuição de carga elétrica e redução da dissipação energética durante os ciclos de adsorção/dessorção. Simultaneamente, o ECAC₇ e ECAC_{PX}, devido ao seu E_{PZC} mais positivo, atua como cátodo ideal, favorecendo a adsorção seletiva de cátions (Na^+) e reduzindo a repulsão de coíons, e permite que o potencial aplicado seja utilizado de forma mais eficiente para a adsorção de contraíons, resultando também em menor consumo energético.

Além disso a estrutura porosa é um fato influente durante o processo de dessalinização. A configuração ECAC₇(-)||(+)-YP80-F apresentou desempenho superior, resultado diretamente associado à sua elevada área superficial específica ($1773 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e à estrutura hierárquica bem equilibrada de micro e mesoporos ($V_{\text{mic}} = 0,61 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$; $V_{\text{mes}} = 0,30 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). Essa arquitetura porosa favorece a acessibilidade dos íons Na^+ e Cl^- aos sítios ativos, reduz as resistências difusivas internas e otimiza a cinética de adsorção, culminando em maior eficiência global do processo. Em contraste, a configuração ECAC_{PX}(-)||(+)-YP80-F apresentou mSAC inferior, atribuída à redução da área superficial ($1289 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e à obstrução parcial dos microporos provocada pela incorporação do aditivo condutivo. A adição de negros de fumo a eletrodos de carvão ativado tende a diminuir a capacidade eletrossortiva em função do bloqueio de poros internos e da consequente redução da área efetivamente acessível à adsorção iônica (Ren et al., 2023).

A adição do Printex® XE-2B ($\sim 1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), embora beneficie a condutividade elétrica, pode ter resultado em sobreposição e interconexão de poros, reduzindo a fração efetivamente acessível aos íons durante o processo de eletrossorção.

Esse comportamento foi confirmado pelas análises morfológicas por MEV, que revelaram uma superfície mais compacta e com menor desenvolvimento de porosidade visível para o ECAC_{PX}, indicando oclusão parcial dos poros e consequente limitação da capacidade de adsorção. Essa tendência está de acordo com observações previamente relatadas na literatura, que apontam que aditivos com menor área superficial favorecem um transporte iônico mais eficiente entre as partículas de carbono, reduzindo o caminho de difusão dos íons e promovendo uma distribuição mais homogênea na matriz carbonácea (Ren et al., 2023).

Tabela 4.3: Valores médios de mSAC, Q_e e η para dessalinização utilizando configurações de eletrodos simétricas e assimétricas.

Configuração do eletrodo	mSAC (mg g ⁻¹)	Q_e (%)	η (J mg ⁻¹)
ECAC ₇ (-) (+)-ECAC ₇	6,34 ± 0,77	33,06 ± 2,12	3,01 ± 0,32
ECAC ₇ (-) (+)-Yp80-F	14,96 ± 0,81	94,87 ± 2,49	2,11 ± 0,15
ECAC _{PX} (-) (+)-ECAC _{PX}	6,73 ± 0,05	80,23 ± 4,54	2,88 ± 0,16
ECAC _{PX} (-) (+)-Yp80-F	10,80 ± 0,12	96,14 ± 2,60	2,01 ± 0,09

Embora o ECAC₇ tenha apresentado maior capacidade de adsorção, sua estabilidade ao longo dos ciclos foi inferior à observada para o ECAC_{PX}, que, apesar de exibir menor mSAC inicial, manteve desempenho mais constante e reproduzível. Essa diferença pode estar relacionada à presença do aditivo condutivo Printex® XE-2B no ECAC_{PX}, que favorece a distribuição de cargas elétricas e reduz o estresse eletroquímico durante a operação prolongada. A melhoria na conectividade eletrônica contribui para a diminuição da polarização local e evita a degradação precoce dos sítios ativos, resultando em maior estabilidade operacional. Tendências semelhantes foram relatadas em estudos anteriores, que apontam que a adição de aditivos condutivos, como negros de fumo, pode reduzir a capacidade inicial de adsorção, mas aumentar significativamente a eficiência de carga e a estabilidade eletroquímica ao longo dos ciclos (Ren et al., 2023; Alsultan et al., 2023). No caso do ECAC₇, a estrutura mais porosa e a área superficial elevada parecem favorecer a adsorção inicial, porém tornam o material mais suscetível à oxidação superficial e à degradação de grupos funcionais oxigenados, o que explica a perda gradual de desempenho observada (Li et al., 2020).

4.5. Conclusão

O presente estudo demonstrou o potencial da cortiça ativada como matriz carbonácea sustentável para a fabricação de eletrodos aplicados em sistemas de dessalinização capacitiva (CDI), destacando o papel decisivo da engenharia de

porosidade e da modificação com aditivos condutivos na otimização do desempenho eletroquímico e energético. A ativação química com KOH proporcionou materiais com elevada área superficial específica (até $1773 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e distribuição hierárquica de poros, características essenciais para a eficiente adsorção de íons Na^+ e Cl^- . A incorporação do negro de fumo Printex® XE-2B modificou significativamente as propriedades estruturais e superficiais dos eletrodos, resultando em uma redução da área superficial e da fração de mesoporos, mas com ganhos expressivos em condutividade elétrica e estabilidade cíclica. Embora o eletrodo ECAC_{PX} tenha apresentado menor capacidade de adsorção de sal (mSAC) quando comparado ao ECAC_7 , exibiu maior eficiência de carga ($Q_e \approx 96\%$) e melhor desempenho operacional ao longo dos ciclos, evidenciando a relevância do equilíbrio entre condutividade e acessibilidade porosa para o funcionamento otimizado da CDI. As configurações assimétricas, em especial $\text{ECAC}_7(-)||(+)\text{YP80-F}$, alcançaram o melhor desempenho global, com mSAC de $14,96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Q_e de $94,87\%$ e consumo energético específico (η) de $2,11 \text{ J} \cdot \text{mg}^{-1}$. Esses resultados reforçam que a combinação de eletrodos com diferentes potenciais de carga zero (E_{PZC}) é uma estratégia eficaz para minimizar a repulsão de co-íons, melhorar a seletividade iônica e maximizar o aproveitamento do potencial aplicado. Por outro lado, o $\text{ECAC}_{\text{PX}}(-)||(+)\text{YP80-F}$ apresentou menor mSAC ($10,80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), porém maior eficiência energética ($\eta = 2,01 \text{ J} \cdot \text{mg}^{-1}$), confirmando que o Printex® XE-2B atua como estabilizador estrutural e facilitador da transferência eletrônica, apesar de reduzir a área ativa disponível. Em síntese, os resultados comprovam que o desempenho de eletrodos de cortiça ativada em CDI é fortemente governado por três parâmetros interdependentes: (i) a estrutura hierárquica de poros, que controla a acessibilidade iônica; (ii) a condutividade elétrica, determinada pela natureza e dispersão dos aditivos; e (iii) o potencial de carga zero, que define a eficiência da separação iônica. O equilíbrio entre esses fatores permitiu a obtenção de um sistema de dessalinização de baixo consumo energético, alta reversibilidade e excelente estabilidade operacional.

5. CAPÍTULO V: Carbono amorfo poroso sustentável para a remoção eficiente de corantes industriais²

ORIGINAL RESEARCH ARTICLE

Sustainable amorphous porous carbon for efficient removal of industrial dyes

Dayane G. Domingos^{1*}, Beatriz Lima Santos Klienchien Dalari²,
Marina C. de Moraes¹, Antonio I. Ramos Filho³, Luís A. M. Ruotolo⁴,
Maria Ángeles Lobo-Recio¹, and Maria Eliza Nagel-Hassemer¹

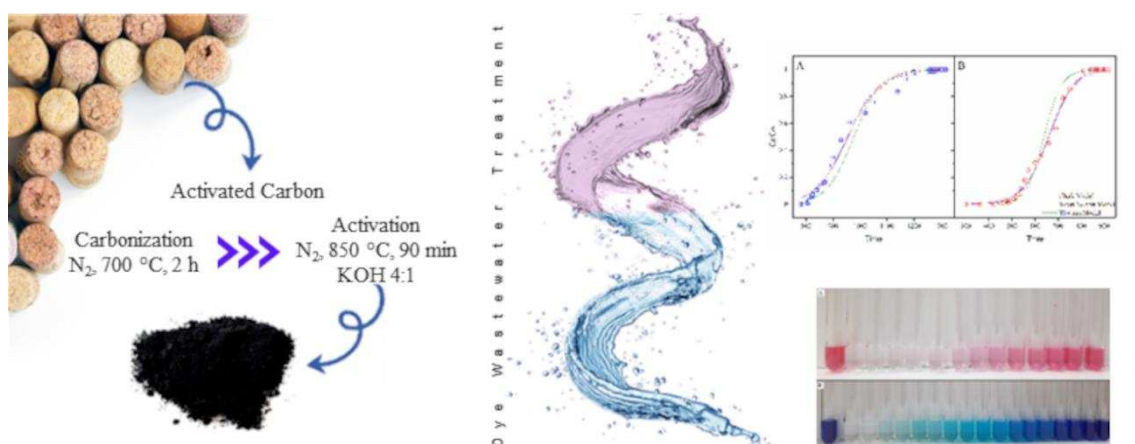
¹Department of Environmental Engineering, Center of Technological Sciences (CTC), Federal University of Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

²Department of Environmental and Sanitary Engineering, School of Engineering and Applied Sciences, University of Vale do Itajaí (UNIVALI), Itajaí, Santa Catarina, Brazil

³Department of Materials Engineering, Center of Technological Sciences (CTC), Federal University of Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

⁴Department of Chemical Engineering, Center for Exact Sciences and Technology (CCET), Federal University of São Carlos (UFSCar), São Carlos, São Paulo, Brazil

Figura 5.1: Resumo gráfico.



5.1. Resumo

A cortiça, um biopolímero poroso, é composta por células prismáticas ocas com paredes finas, organizadas em uma estrutura compacta semelhante a um favo de mel, o que a torna um material promissor para processos de adsorção. Neste estudo, carvões ativados derivados de cortiça (CACs) foram sintetizados por meio de pirólise com ativação química utilizando KOH sólido, para posterior aplicação na remoção de corantes industriais. A estrutura, morfologia e grupos funcionais do CAC foram caracterizados pelas análises de BET, MEV e FTIR. A análise BET revelou uma área superficial específica de $1793 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, favorecendo uma alta capacidade de adsorção. Ensaios em batelada e em coluna de leito fixo avaliaram a adsorção dos corantes Azul de Metileno (MB) e Vermelho Reativo (RR). O modelo de pseudo-segunda ordem descreveu

² Artigo aceito e em processo de publicação na revista Journal of Energy and Sustainability, 2025.

adequadamente a cinética de adsorção, enquanto o modelo de Langmuir indicou adsorção em monocamada para MB, e o modelo de Freundlich representou melhor a adsorção heterogênea de RR. A capacidade de adsorção (q_m) foi de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $105 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para MB e RR, respectivamente. Os resultados demonstraram que o CAC produzido apresentou alta eficiência de adsorção e significativo potencial para aplicações na remediação de efluentes industriais e no tratamento de águas contaminadas com compostos persistentes.

Palavras chaves: Carvão ativado. Adsorção. Cortiça. Efluentes industriais.

5.2.Introdução

A sustentabilidade global tornou-se um eixo central nos esforços científicos e industriais, impulsionada pela necessidade urgente de mitigar os impactos ambientais e otimizar o uso de recursos naturais (Hameed *et al.*, 2024; Luo *et al.*, 2024; Yuan *et al.*, 2024). Nesse contexto, a reutilização de resíduos industriais destaca-se como uma estratégia-chave para promover a economia circular e desenvolver tecnologias sustentáveis. Entre os resíduos mais relevantes, as rolhas de cortiça, subprodutos da indústria do vinho, representam um material promissor devido à sua baixa pegada de carbono e características renováveis. A cortiça, derivada do sobreiro (*Quercus suber*), é amplamente reconhecida como um recurso natural renovável, com propriedades únicas, tais como baixa densidade, flexibilidade e resistência a agentes químicos (Azevedo *et al.*, 2022). No entanto, apesar de sua relevância econômica e ambiental, uma quantidade significativa de rolhas de cortiça descartadas após o uso não é devidamente tratada, resultando na perda de materiais valiosos e no agravamento de problemas ambientais, como o acúmulo de resíduos em aterros sanitários (Rives *et al.*, 2011; Demertzi *et al.*, 2016; Ramos *et al.*, 2020). Esse problema é ainda intensificado pela dificuldade de reutilizar diretamente as rolhas de cortiça para o mesmo fim, devido à perda de propriedades físicas e químicas durante o uso. Nesse cenário, a valorização desse resíduo por meio de transformações químicas e térmicas surge como uma alternativa promissora para reduzir o impacto ambiental associado ao seu descarte (Rives *et al.*, 2011; Arroja *et al.*, 2016; Ramos *et al.*, 2020).

Paralelamente, a crescente contaminação de corpos hídricos por efluentes industriais tem se tornado uma preocupação global. Entre os poluentes mais persistentes destacam-se os corantes, amplamente utilizados nas indústrias têxtil, de papel, plásticos e couros. Esses compostos orgânicos apresentam alta toxicidade, estabilidade química e resistência a processos convencionais de degradação, tornando seu tratamento e remoção

particularmente desafiadores. A presença desses corantes em águas residuárias não apenas compromete a qualidade ambiental, como também representa riscos significativos à saúde humana e à biodiversidade aquática. Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias eficazes e economicamente viáveis para o tratamento desses poluentes tornou-se uma prioridade na área ambiental (Altowyan et al., 2022; Chander et al., 2024).

Nesse contexto, o carvão ativado produzido a partir de resíduos lignocelulósicos, como a cortiça, tem se destacado como uma solução viável e sustentável. Esse material, conhecido por sua elevada área superficial, porosidade ajustável e excelente capacidade de adsorção, é amplamente aplicado no tratamento de efluentes industriais (Wang *et al.*, 2021). A produção de carvão ativado a partir de resíduos de rolhas de cortiça não apenas contribui para o reaproveitamento de resíduos, como também oferece uma alternativa de baixo custo e eficiente para a remoção de poluentes orgânicos (Pintor *et al.*, 2012; Mestre *et al.*, 2014; Mallek *et al.*, 2018). Estudos indicam que a estrutura porosa do carvão ativado, caracterizada pela razão entre microporos e mesoporos, desempenha papel crucial na adsorção de diferentes tipos de poluentes, incluindo corantes industriais (Novais et al., 2018).

A produção de carvão ativado é amplamente reconhecida como um processo consolidado e estabelecido, aplicado em diversas áreas industriais e ambientais (Giles and Danell, 1983). Contudo, avanços recentes em sua fabricação têm recebido destaque, com foco em modificações estruturais e melhorias que permitem maior controle sobre suas propriedades físico-químicas. Esses desenvolvimentos incluem métodos inovadores de síntese que regulam a formação de poros, bem como a funcionalização superficial voltada para aumentar o desempenho em aplicações específicas, como a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de sistemas aquosos (Novais *et al.*, 2018; Quan *et al.*, 2023; Chen *et al.*, 2025; Xu *et al.*, 2025).

O controle da estrutura porosa, com especial atenção à proporção entre microporos, mesoporos e macroporos, tornou-se um dos parâmetros mais estudados, devido à sua influência direta sobre a capacidade adsortiva do material (Zou, 2023; Zhao *et al.*, 2025). A otimização dessas características permite ajustar o carvão ativado para a adsorção de compostos de diferentes tamanhos moleculares, tornando-o uma ferramenta versátil para o tratamento ambiental. Estudos recentes têm explorado, por exemplo, técnicas de ativação física e química que promovem a distribuição controlada de poros, além de modificações superficiais que ampliam as interações com contaminantes

específicos, como metais pesados e corantes industriais (Guo et al., 2017; Zhang et al., 2019).

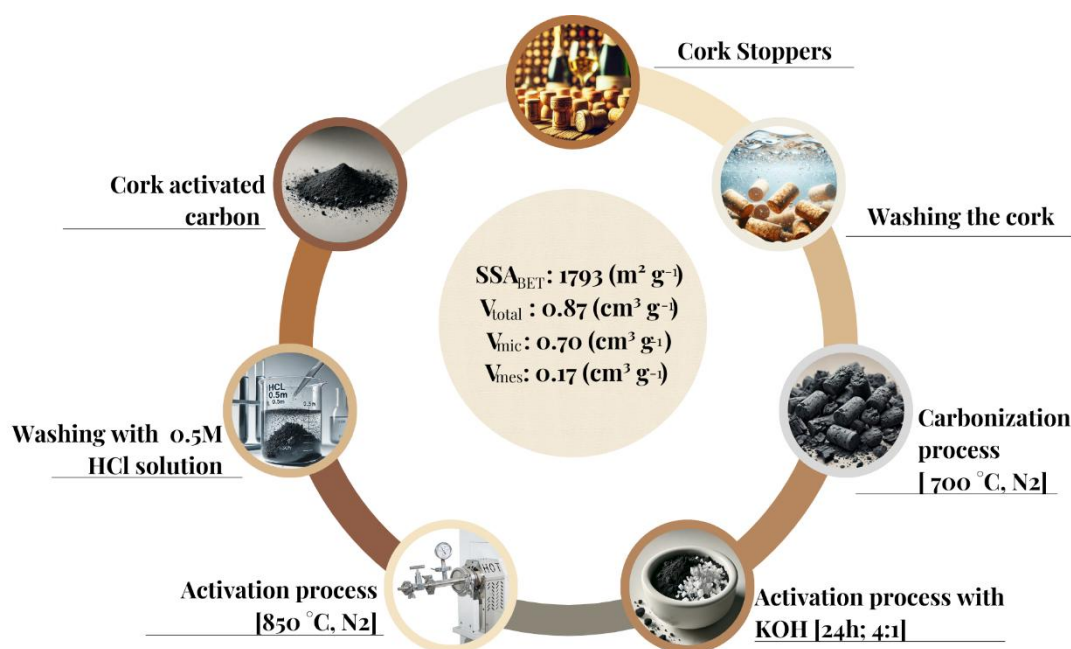
Esses esforços visam não apenas aumentar a eficiência do carvão ativado, mas também torná-lo uma alternativa mais sustentável por meio do uso de resíduos lignocelulósicos e outros materiais de baixo custo como precursores. Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo sintetizar carvão ativado a partir de rolhas de cortiça utilizando ativação química com KOH, caracterizar as propriedades físico-químicas do material resultante por meio das análises BET, MEV, FTIR e DRX, e avaliar seu desempenho na adsorção dos corantes Azul de Metileno (MB) e Vermelho Reativo (RR) em sistemas em batelada e em coluna de leito fixo, incluindo estudos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos.

5.3. Materiais e métodos

5.3.1. Produção de Carvão Ativado

Rolhas de cortiça (RC), provenientes de garrafas de vinho e espumante, foram utilizadas como matéria-prima neste estudo. Após a coleta, as rolhas foram lavadas em água corrente para remoção de impurezas e partículas. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24 horas. O processo de carbonização foi realizado em forno tubular (JUNG) a 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 2 horas, sob fluxo contínuo de nitrogênio (150 mL min⁻¹). Após a carbonização, o material foi ativado utilizando pastilhas de KOH, na razão mássica de carbono:KOH de 4:1. A ativação foi conduzida em condições semelhantes às da carbonização, com aquecimento por 1,5 horas na mesma taxa de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio a 850 °C. O carvão ativado (CA) resultante foi lavado com solução de HCl 0,5 M e água morna (60 °C) até alcançar pH constante, seguido de secagem em estufa a 105 °C por 24 horas. Um modelo esquemático ilustrando o processo é apresentado na Fig. 5.2.

Figura 5.2: Ilustração esquemática mostrando o processo de preparação do CAC



Fonte: o autor, 2025.

5.3.2. Caracterização

A caracterização do material, incluindo Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise de porosidade, Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (DRX), foi previamente descrita em outro estudo (Domingos et al., 2024). De forma resumida, a análise termogravimétrica (TGA) e derivada (DTG) das rolhas de cortiça foram realizadas em um analisador termogravimétrico TGA-50 (Shimadzu), sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}), com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A caracterização morfológica foi conduzida por MEV, utilizando o microscópio JSM-6390LV (JEOL). A análise de FTIR foi realizada em um espectrômetro Agilent Cary 660, com média de 20 varreduras na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , e resolução espectral de 4 cm^{-1} . A identificação das fases cristalinas foi conduzida por DRX, utilizando um difratômetro Cad-4 (Enraf-Nonius®). Para determinação da porosidade e da área superficial específica, foram realizados testes de fisorção pelos métodos BJH e BET, respectivamente, utilizando um analisador Autosorb 1C (Quantachrome). O modelo heterogêneo de superfície 2D-NLDFT foi aplicado para o cálculo da distribuição do tamanho de poros (PSD), volume total de poros (V_{total}) e área superficial específica (SSA_{DFT}), com auxílio do software SAIEUS. O volume total de poros foi obtido a partir da distribuição acumulada de poros, enquanto o volume de mesoporos (V_{mes}) foi determinado pela subtração do volume de microporos (V_{mic}) de V_{total} .

5.3.3. Ensaios de Adsorção em Batelada

Para avaliar o desempenho do carvão ativado (CAC), foram conduzidos experimentos de adsorção utilizando os corantes Azul de Metileno (MB) e Vermelho Reativo PF-3B (RR). Os efeitos do tempo de contato, concentração do adsorvente, concentração do corante, temperatura e pH foram investigados. Nos ensaios, 100 mL da solução de corante foram adicionados a frascos de Erlenmeyer contendo a dose correspondente de carvão ativado, sendo posteriormente agitados em banho termostaticado com agitador orbital (Marq Labor, BM/DR, BR). Após o processo de adsorção, o sobrenadante foi filtrado e centrifugado a 10.000 rpm por 2 minutos, e a absorbância foi medida em espectrofotômetro UV-Vis, nos comprimentos de onda de 665 nm para MB e 538 nm para RR, com base nas curvas de calibração. Os experimentos foram realizados sob as seguintes condições: agitação a 160 rpm; concentrações de corante variando de 50 a 250 mg L⁻¹; dose de adsorvente entre 0,2 e 1 g L⁻¹; pH na faixa de 3 a 11; e temperatura de 298,15 a 328,15 K. A capacidade de adsorção do carvão ativado (q_t , mg g⁻¹) e a eficiência de remoção dos corantes (R, %) foram calculadas de acordo com as Equações (1) e (2), respectivamente.

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

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde: C_0 (mg L⁻¹) e C_t (mg L⁻¹) são as concentrações do corante no tempo inicial e no tempo t , respectivamente; m (g) é a massa de carvão ativado; e V (L) é o volume da solução utilizada.

5.3.4. Modelos de Adsorção

A cinética de adsorção dos corantes foi analisada utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (PSO) (Ho and Mckay, 1998), Elovich (Ferreira *et al.*, 2019) e difusão intrapartícula (Weber and Morris, 1963). As isotermas de adsorção foram ajustadas aos modelos de Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1907) e Redlich-Peterson (R-P) (Ayawei, Ebelegi and Wankasi, 2017). Os modelos cinéticos e termodinâmicos (Lima *et al.*, 2019) empregados neste estudo estão detalhados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Equações utilizadas para modelos cinéticos, isotermas e termodinâmicas.

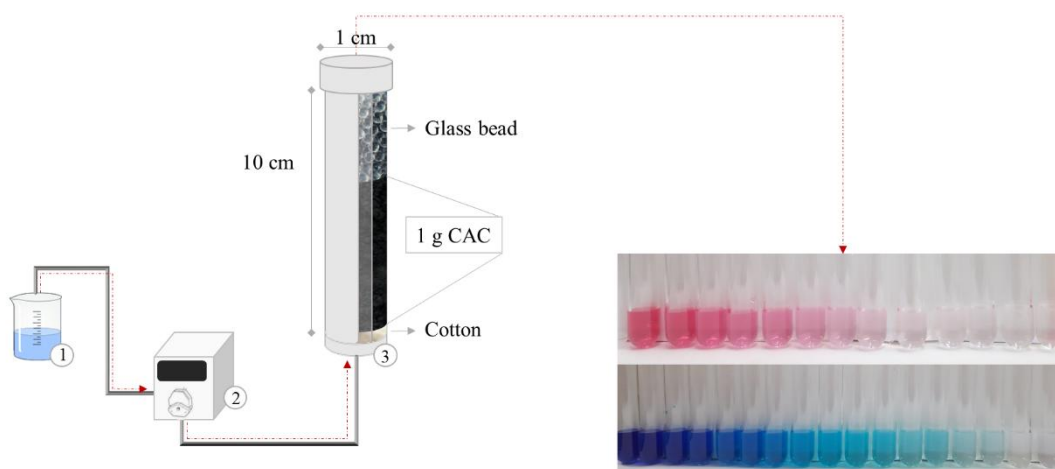
Modelo	Equação	Parâmetros
Pseudo-1st-order (PFO)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	k_1 (min^{-1}), constante de velocidade; q_t , q_e , valores teóricos da capacidade de adsorção.
Pseudo-2nd-order (PSO)	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)}$	q_t , q_e , valores teóricos da capacidade de adsorção; k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), constante de velocidade (mg g^{-1}).
Difusão Intrapartícula	$q_t = K_{diff} t^{1/2} + C$	q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção em um determinado tempo; t (min) é o tempo do processo de adsorção estudado; K_{diff} é a constante de taxa de difusão intrapartícula ($\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$); C (mg g^{-1}) é constante relacionada à resistência à difusão e à espessura da camada limite.
Elovich	$qt = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{1}{\beta} \ln t$	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) = taxa inicial de adsorção; β (g mg^{-1}) está relacionada ao grau de cobertura superficial e à energia de ativação no processo de quimissorção; (mg g^{-1}) = quantidade adsorvida em um tempo t (min); o intercepto do gráfico q_t versus $\ln t$ corresponde à quantidade adsorvida durante a fase inicial de adsorção.
Langmuir	$q_e = q_L \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q_L = capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir (mg g^{-1}); k_L = constante de Langmuir (L mg^{-1}).
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	k_F = constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}_F$]; $1/n$ = fator de heterogeneidade.
Redlich-Peterson	$N = \frac{KC}{(1 + \alpha C^n)}$	N , quantidade adsorvida no equilíbrio; K , constante do modelo; C , concentração no equilíbrio; α , parâmetro do modelo R-P; n , fator exponencial.
Modelo	$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln(K_e) \\ \Delta G^0 &= \Delta H^0 - T \Delta S^0 \\ \ln(K_e) &= \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \\ k_e &= \frac{k M_W \gamma^D}{\gamma} \end{aligned}$	k_e = constante de equilíbrio; k = parâmetro constante do modelo de isoterma mais adequado (L mg^{-1}); MW = massa molar dos corantes (g mol^{-1}); γ_D = coeficiente de atividade dos corantes em solução (adimensional, assumindo $\gamma = 1$); γ = coeficiente de atividade unitário do Azul de Metileno (1

		mol L ⁻¹); T = temperatura (K); R = constante universal dos gases (8,31 × 10 ⁻³ kJ mol ⁻¹ K ⁻¹).
Clark Model	$\frac{C_t}{C_i} = \frac{1}{[1 + Ae^{-rt}]^{\frac{1}{n-1}}}$	n = constante de Freundlich; r = constante de Clark ou constante fractal-like Clark (min ⁻¹); A = constante de Clark.
Thomas	$\frac{C_t}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{Th}}{Q}(qt^x - C_0 v_{eff})}}$	K_Th = constante do modelo de Thomas (mL min mg ⁻¹); V_eff = volume do efluente (mL).
Yoon-Nelson	$\frac{C_t}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{K_{YN}(\tau - t)}}$	K_YN = constante de velocidade (min ⁻¹); τ = tempo necessário para 50 % de ruptura do adsorbato (min); t = tempo de ruptura (amostragem) (min).

5.3.5. Adsorção em Coluna

Um sistema de coluna de leito fixo foi construído para avaliar o desempenho contínuo de adsorção do carvão ativado (AC) para MB e RR (Fig. 5.3). A coluna de adsorção consistiu em um tubo cilíndrico de plexiglass, com 10 cm de altura e 1 cm de diâmetro interno. A coluna foi preenchida com 1 g de AC, sendo adicionada uma camada de algodão e outra de esferas de vidro como suporte, a fim de evitar perdas e entupimentos durante a operação. As soluções de MB e RR (100 mg L⁻¹) foram continuamente bombeadas (T: 25 °C) em fluxo ascendente, utilizando uma bomba peristáltica (32 mL h⁻¹). Amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados até a saturação da coluna (C/C₀ = 1).

Figura 5.3: Ilustração esquemática da coluna de adsorção: (1) reservatório da solução do corante; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de adsorção.



Fonte: O autor, 2025.

A curva de ruptura (*breakthrough curve*) pode ser obtida a partir do gráfico da razão entre a concentração de saída e a concentração de entrada (C/C_0) em função do tempo (t). A capacidade máxima de adsorção do corante, considerando uma vazão específica, a concentração da amostra e a altura do leito fixo, foi determinada a partir da área total sob a curva de ruptura, conforme descrito na Equação (3).

$$q_{total} = \frac{C_0 \times F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=t_{total}} \frac{1-C}{C_0} dt \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde: Q = capacidade máxima de adsorção na coluna (mg g^{-1}); C_0 = concentração inicial da solução (mg L^{-1}); C = concentração do corante em um determinado volume no tempo t (mg L^{-1}); m_s = massa do adsorvente (g); F_m = vazão volumétrica (L min^{-1}); T = tempo (min).

Os modelos matemáticos de Thomas (Chen *et al.*, 2012), Clark (Hu *et al.* 2000) e Yoon-Nelson (Omitola *et al.*, 2022) foram empregados para avaliar o desempenho do sistema, sendo suas expressões cinéticas apresentadas na Tabela 5.1.

5.4. Resultados e Discussão

5.4.1. Caracterização do Adsorvente

As análises de caracterização utilizadas neste estudo foram previamente detalhadas por Domingos *et al.* (2024), no qual o mesmo material foi investigado. Os dados obtidos servem como referência para a compreensão dos resultados aqui apresentados, permitindo uma correlação direta entre os estudos acerca das propriedades do material. A cortiça é amplamente reconhecida por sua estrutura celular única, semelhante a um favo de mel, que proporciona elevada porosidade e baixa densidade. Essas características a tornam um excelente precursor para a produção de carvão ativado. A carbonização da cortiça, realizada a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de nitrogênio, promove a decomposição de componentes orgânicos como suberina, lignina, celulose e hemicelulose, resultando em uma matriz carbonácea inicial. Esse comportamento é evidenciado pelas curvas de TGA (Domingos *et al.*, 2024), que mostram perda significativa de massa até $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, com aproximadamente 75,2% de perda total. A maior perda de massa está associada à decomposição da lignina e da suberina, principais constituintes da cortiça, com 53,7% de perda aos $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Silva *et al.*, 2013). Acima de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, a taxa de perda de massa diminui, restando cerca de 3,79% do peso original, composto por cinzas.

Após a carbonização, a ativação química com KOH a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ promove o desenvolvimento de uma estrutura altamente porosa. O KOH atua como um agente

ativante forte, induzindo reações redox entre o agente químico e o carbono da estrutura (Guo and Lua, 2002). Inicialmente, o KOH reage com o carbono, formando compostos intermediários como carbonato de potássio (K_2CO_3) e óxido de potássio (K_2O), além de liberar produtos gasosos como CO e CO_2 (Zornitta *et al.*, 2018)..

A ativação química com KOH é um dos métodos mais eficazes para a produção de carvões ativados com elevada área superficial e estruturas altamente porosas. O excesso de KOH e as altas temperaturas promovem a remoção contínua de átomos de carbono, favorecendo o desenvolvimento de microporos e mesoporos. Durante o processo, a decomposição do carbonato de potássio gera óxido de potássio e libera dióxido de carbono, contribuindo para a formação da estrutura porosa (Bagheri and Abedi, 2009). O KOH atua simultaneamente como agente ativante e molde químico, esculpindo uma rede microporosa interconectada, o que aumenta significativamente a área superficial, frequentemente ultrapassando $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Singh *et al.*, 2023). A temperatura de ativação, especialmente em torno de $850 \text{ }^\circ\text{C}$, desempenha papel fundamental na modificação estrutural do material, resultando em um adsorvente altamente eficiente (Luo *et al.*, 2017). Após a ativação com KOH, o carvão ativado contém resíduos inorgânicos, principalmente carbonato de potássio (K_2CO_3) e óxido de potássio (K_2O), que podem obstruir microporos e comprometer a eficiência adsortiva do material. A lavagem com HCl 0,5 M promove a reação desses compostos com o ácido, formando cloreto de potássio (KCl) solúvel, posteriormente removido por enxágue com água morna. Esse tratamento ácido é essencial para a eliminação de impurezas minerais, preservando a estrutura porosa desenvolvida durante a ativação e garantindo a acessibilidade dos sítios ativos de adsorção (Williams, Oba and Aydinlik, 2022).

As análises SSA_{BET} e SSA_{DFT} confirmaram a elevada porosidade do carvão ativado derivado de cortiça, destacando o equilíbrio entre microporos e mesoporos (Tabela 5.2). A área superficial específica de $1793 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ obtida pela análise SSA_{BET} , juntamente com a confirmação pelo método SSA_{DFT} ($1430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), revela predominância de microporos ($0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e uma fração significativa de mesoporos ($0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Esses valores indicam que o carvão ativado é altamente eficiente para adsorver tanto moléculas pequenas quanto moléculas maiores, como compostos orgânicos e poluentes. O diâmetro médio de poro ($1,33 \text{ nm}$) encontra-se dentro da faixa típica de microporos, reforçando o perfil microporoso do material.

Tabela 5.2: Características do CAC com base nas isotermas de adsorção-dessorção de N₂.

Material	SSA _{BET} (m ² g ⁻¹)	SSA _{DFT} (m ² g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ g ⁻¹)	V _{mic} (cm ³ g ⁻¹)	V _{mes} (cm ³ g ⁻¹)	%V _{mes}	V _{mic} /V _{mes}	d ₅₀ (nm)
CAC	1793	1430	0.87	0.70	0.17	19	4.12	1.33

A estrutura celular natural da cortiça in natura, composta por células poliédricas ocas com paredes finas, desempenha um papel crucial no desenvolvimento da porosidade do carvão ativado (Fig. 5.4A). Durante os processos de carbonização e ativação, essas células sofrem transformações significativas; entretanto, parte de sua arquitetura é preservada (Fig. 5.4B e Fig. 5.5), servindo como precursora para a formação de microporos e mesoporos. As paredes delgadas das células de cortiça se decompõem em altas temperaturas, originando uma extensa rede de microporos, o que resulta em uma área superficial significativa e excelente capacidade de adsorção para moléculas pequenas, como gases e compostos orgânicos voláteis (Xu *et al.*, 2021) (Fig. 5.4E). Esse comportamento é refletido no elevado volume total de poros (0,87 cm³ g⁻¹), do qual a maior parte (0,70 cm³ g⁻¹) é composta por microporos. A estrutura residual das células poliédricas da cortiça também contribui para a integridade estrutural do carvão ativado, auxiliando na preservação de macroporos que atuam como canais de difusão (Cardoso *et al.*, 2008). Embora os mesoporos representem uma fração menor do volume total de poros (0,17 cm³ g⁻¹), eles desempenham papel essencial no transporte de moléculas maiores, como corantes e pesticidas, até as regiões microporosas internas, onde ocorre a adsorção efetiva (Xun *et al.*, 2007; Zhuang *et al.*, 2009; Abdoul *et al.*, 2023). Durante a ativação com KOH, o processo ocorre de forma radial e lateral: a ativação radial promove a criação de microporos, enquanto a ativação lateral expande esses microporos em mesoporos adicionais, aumentando assim a acessibilidade e a capacidade do carvão ativado de adsorver moléculas de diferentes tamanhos (Luo *et al.*, 2024).

Figura 5.4: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CAC.

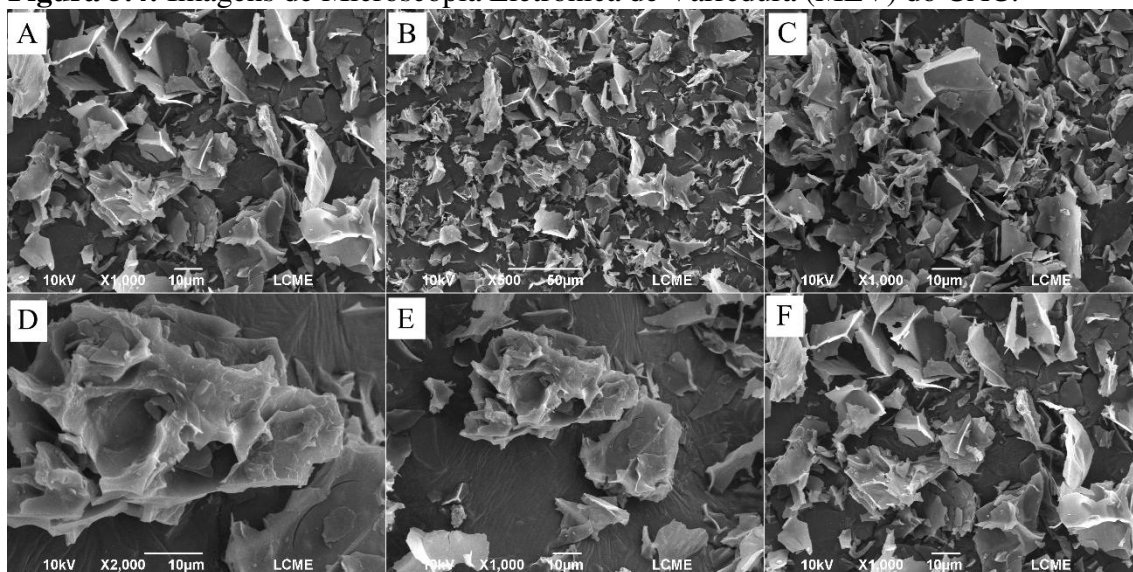
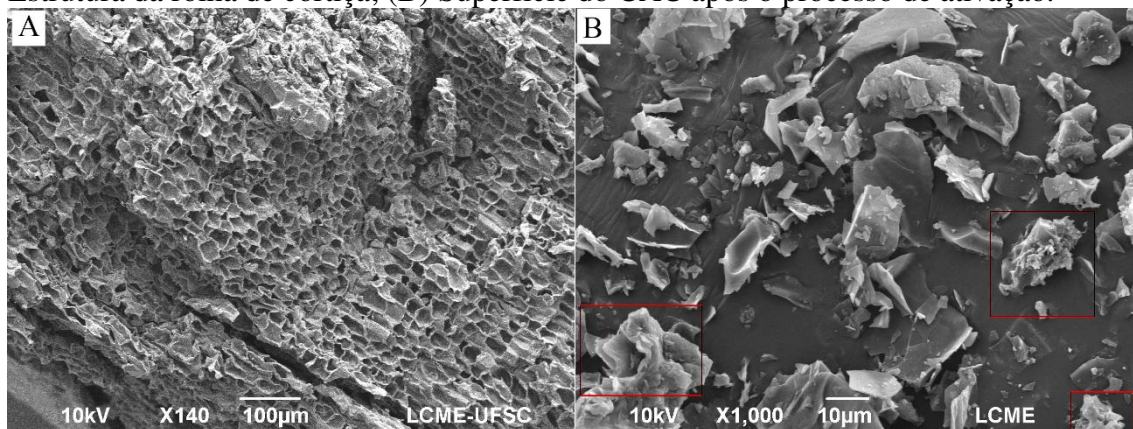


Figura 5.5: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de rolhas de cortiça e CAC. (A) Estrutura da rolha de cortiça; (B) Superfície do CAC após o processo de ativação.



Esse comportamento estrutural foi observado por meio da análise de FTIR das rolhas de cortiça, previamente reportada por Domingos et al. (2024), a qual revelou a presença de grupos funcionais característicos dos principais constituintes da cortiça, como suberina, lignina e celulose, que permanecem após a carbonização. O espectro apresentou um pico em 3437 cm^{-1} , associado ao estiramento O–H de grupos hidroxila presentes em álcoois, fenóis e água adsorvida, típicos de materiais lignocelulósicos. Os picos em 2925 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} correspondem ao estiramento C–H de cadeias alifáticas longas da suberina, conferindo à cortiça propriedades hidrofóbicas e estabilidade. O pico em 1738 cm^{-1} é atribuído ao estiramento carbonílico (C=O) de ésteres da suberina, reforçando seu papel estrutural. Já os picos em 1626 cm^{-1} e 1511 cm^{-1} indicam a presença de carbonilas conjugadas e ligações C=C associadas à lignina, que confere rigidez ao material. Os picos em 1462 cm^{-1} e 1249 cm^{-1} correspondem, respectivamente, a estiramentos C–H e C–O de ácidos graxos esterificados, enquanto os sinais em 1159 cm^{-1}

e 1102 cm^{-1} estão relacionados a vibrações C–O–C de polissacarídeos como a celulose e a hemicelulose, os quais sustentam a matriz estrutural da cortiça (Cardoso *et al.*, 2008). Após a carbonização a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a ativação da cortiça, foram observadas alterações químicas na estrutura do material, embora alguns grupos funcionais tenham sido preservados. O pico em 3438 cm^{-1} confirma a retenção de grupos hidroxila (-OH), que favorecem interações com moléculas polares, como corantes e íons metálicos. Os picos em 2917 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} indicam a preservação parcial de cadeias alifáticas da suberina, conferindo ao material propriedades hidrofóbicas e potencial para adsorver compostos apolares. Sinais em 1109 cm^{-1} e 1015 cm^{-1} sugerem a presença residual de polissacarídeos. Além disso, o pico em 805 cm^{-1} , indicativo de estruturas aromáticas estáveis, sugere maior resistência e capacidade de adsorção para compostos orgânicos (Mestre *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2023).

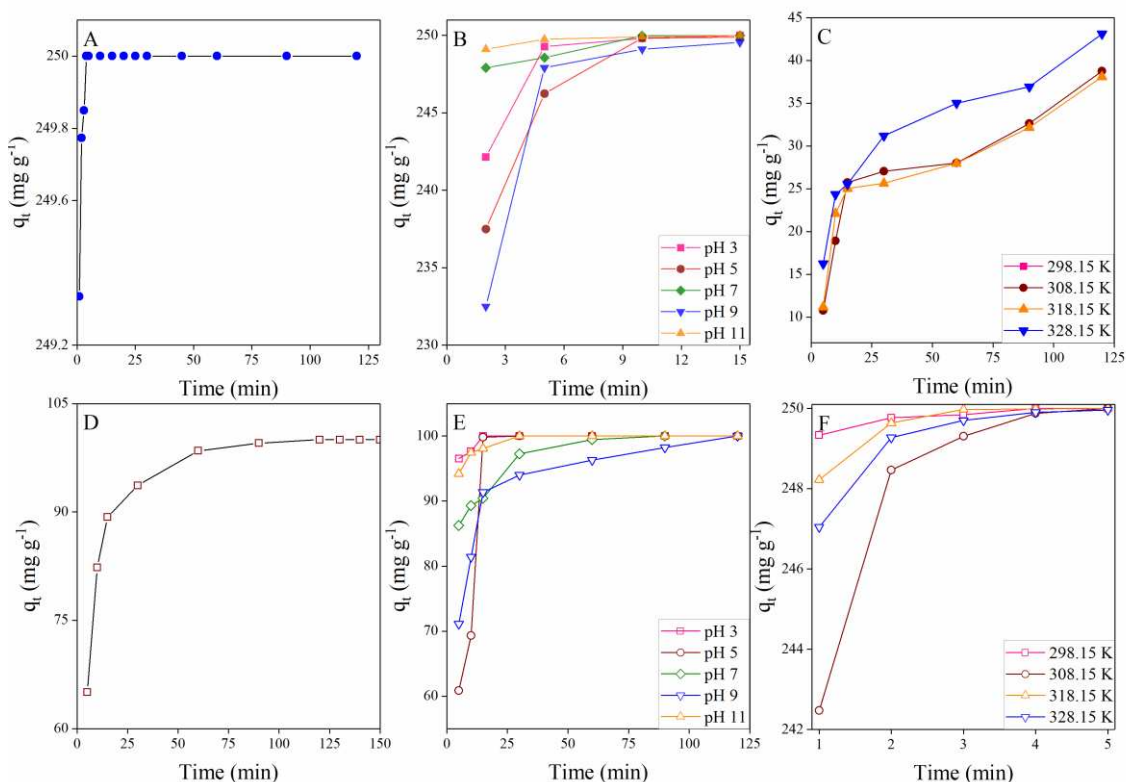
A ativação com KOH é amplamente reconhecida por produzir carvões ativados com elevada porosidade e predominância de microporos (Feng *et al.*, 2024). Entretanto, esse processo também induz a formação de uma estrutura desordenada, como observado no padrão de DRX do CAC (Domingos *et al.*, 2024), que apresenta um pico largo e difuso em 22° (2θ), indicando estrutura predominantemente amorfa. Esse comportamento é comum em carvões ativados com KOH, nos quais a remoção de carbono dificulta a formação de camadas cristalinas gráficas, resultando em um arranjo estrutural desordenado (Apriyani *et al.*, 2024). A ausência de planos cristalinos bem definidos facilita a formação de microporos e aumenta a área superficial disponível para adsorção (Anas *et al.*, 2019; Sinaga and Indayaningsih, 2022). Ademais, a ausência de picos próximos a 43° (2θ), tipicamente associados a planos gráficas organizados, sugere que o CAC não apresenta grafitação significativa. Resultados semelhantes foram reportados por Hardi *et al.* (2020) em carvões ativados derivados de cascas de palma, reforçando a tendência dos carvões ativados com KOH de apresentarem estrutura amorfa.

5.4.2. Adsorção em Batelada utilizando CAC

Para avaliar a eficiência do carvão ativado derivado de cortiça (CAC) na adsorção dos corantes Azul de Metileno (MB) e Vermelho Reativo (RR), foram investigados os efeitos de variáveis como tempo de contato, pH, temperatura e concentração inicial do corante. A Figura 5.6 ilustra a capacidade de adsorção ao longo do tempo. O CAC apresentou maior afinidade pelo MB, atingindo aproximadamente 250 mg g^{-1} (Fig. 5.6A) em apenas 5 minutos, enquanto o RR atingiu capacidade máxima de

105 mg g⁻¹ (Fig. 5.6D) após 75 minutos. Essa diferença pode ser atribuída ao menor diâmetro cinético do MB, que facilita sua difusão nos microporos do adsorvente, ao contrário do RR, que enfrenta maior resistência devido ao seu tamanho molecular mais elevado (Hadi *et al.*, 2015; Aguiar *et al.*, 2016; Streit *et al.*, 2024). A estrutura molecular dos corantes reativos influencia diretamente o processo de adsorção. Compostos mais complexos, como o RR, contêm grupos funcionais como sulfonatos e azo, além de elevado peso molecular, o que dificulta a difusão na matriz porosa do CAC, especialmente em materiais predominantemente microporosos (Heinz Langhals, Sylvia Sprenger, 1995). Moléculas mais simples, como o MB, atingem o equilíbrio de adsorção de forma mais eficiente devido à menor resistência difusional e à redução das interações intermoleculares (Heinz Langhals, Sylvia Sprenger, 1995; Li *et al.*, 2013).

Figura 5.6: Cinética de adsorção de MB e RR sobre o CAC sob diferentes condições experimentais.



(A) Capacidade de adsorção ao longo do tempo para MB (C_0 : 100 mg L⁻¹, T: 25 °C, CAC: 0,4 g L⁻¹). (B) Efeito do pH na cinética de adsorção de MB (C_0 : 100 mg L⁻¹, T: 25 °C, CAC: 0,4 g L⁻¹). (C) Influência da temperatura na adsorção de MB (C_0 : 100 mg L⁻¹, CAC: 0,4 g L⁻¹). (D) Capacidade de adsorção ao longo do tempo para RR (C_0 : 100 mg L⁻¹, T: 25 °C, CAC: 1 g L⁻¹). (E) Efeito do pH na cinética de adsorção de RR (C_0 : 100 mg L⁻¹, T: 25 °C, CAC: 1 g L⁻¹). (F) Influência da temperatura na adsorção de RR (C_0 : 100 mg L⁻¹, CAC: 1 g L⁻¹).

O pH da solução exerce forte influência sobre a carga superficial do adsorvente e sobre o estado de ionização dos corantes. Em estudos conduzidos por Wang et al. (2022) sobre a produção de carvão ativado de cortiça utilizando KOH, o ponto de carga zero (pHpzc) foi determinado em 2,2. Em valores de pH acima desse limite, a superfície do adsorvente torna-se negativamente carregada, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas, como o MB, por meio de atração eletrostática. Nesse sentido, o MB apresentou maior remoção em pH alcalino (9–10), enquanto o RR, por ser aniônico, foi adsorvido mais eficientemente em condições ácidas (pH 3–4), quando a superfície do CAC se encontra carregada positivamente, intensificando a atração (Figs. 5.6B e 4E). As variações de temperatura também impactaram a eficiência de adsorção. Para o MB, temperaturas mais elevadas (318–328 K) aumentaram a adsorção, consistente com um processo endotérmico, impulsionado pelo aumento da energia cinética e pela difusão molecular mais rápida (Saeed, Sharif and Iqbal, 2010; Q. Wang *et al.*, 2022) (Fig. 5.6C). Em contraste, o RR apresentou menor sensibilidade térmica (Fig. 5.6F), sugerindo que interações específicas com a superfície do adsorvente desempenham papel mais relevante em seu processo de adsorção. Com base nos efeitos combinados de tempo de contato, pH e temperatura, foram estabelecidas as condições ótimas de adsorção para ambos os corantes. Para o MB, o melhor desempenho foi obtido em meio alcalino (pH $\approx$ 9–10), em temperaturas elevadas (318–328 K), com dose de adsorvente de $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, atingindo capacidade máxima de $\sim 250 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ em apenas 5 minutos. Já para o RR, as condições ótimas ocorreram em pH ácido (pH $\approx$ 3–4), à temperatura ambiente (298 K), com dose de adsorvente de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, alcançando $\sim 105 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ após 75 minutos.

5.4.3. Adsorção em Batelada – Cinética

5.4.3.1. Cinética de Adsorção

As cinéticas de adsorção foram analisadas utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e difusão intrapartícula, para MB e RR, conforme ilustrado na Figura 5.7 e detalhado na Tabela 5.3. A modelagem cinética é essencial para compreender os mecanismos que controlam a adsorção, incluindo as etapas limitantes de velocidade e a natureza das interações entre adsorvente e adsorvato. A comparação entre os modelos permite identificar se a adsorção é governada por reações de superfície, quimissorção ou processos difusionais. Além disso, essa abordagem fornece parâmetros preditivos críticos para a escala industrial de sistemas de adsorção (Mohamed Nasser, Abbas and Trari, 2024). Os dados experimentais

apresentaram o melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), com coeficientes de determinação (R^2) de 0,9985 para MB e 0,9987 para RR, sugerindo que o processo de adsorção é predominantemente governado por interações químicas entre os corantes e os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado (Pereira *et al.*, 2003; Pego *et al.*, 2019). A análise pelo modelo de Elovich também indicou boa cinética, especialmente para o MB, que apresentou $R^2 = 0,9977$, enquanto o RR obteve ajuste satisfatório ($R^2 = 0,9809$), corroborando a influência da heterogeneidade superficial do CAC (Farias *et al.*, 2022). Para complementar a interpretação, o modelo de difusão intrapartícula foi empregado para avaliar a resistência ao transporte dos corantes dentro da estrutura porosa do CAC (Fig. 5.7C e D). Os resultados indicaram que a adsorção ocorre em três fases distintas: (i) uma fase inicial rápida, (ii) uma etapa intermediária e (iii) uma fase final de equilíbrio. A inclinação da curva na etapa intermediária sugere que a difusão intrapartícula não é o único mecanismo controlador da taxa, indicando que outros fatores, como interações de Van der Waals, também influenciam o processo adsorptivo (Valderrama *et al.*, 2008; Dharmarathna and Priyantha, 2024). Para o MB, a alta microporosidade do CAC ($V_{mic} = 0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) favorece a adsorção rápida, enquanto para o RR, os mesoporos ($V_{mes} = 0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) desempenham papel fundamental ao permitir acesso aos sítios ativos.

Figura 5.7: Modelagem cinética da adsorção dos corantes, com ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para MB (A) e RR (B), e análise de difusão intrapartícula para MB (C) e RR (D).

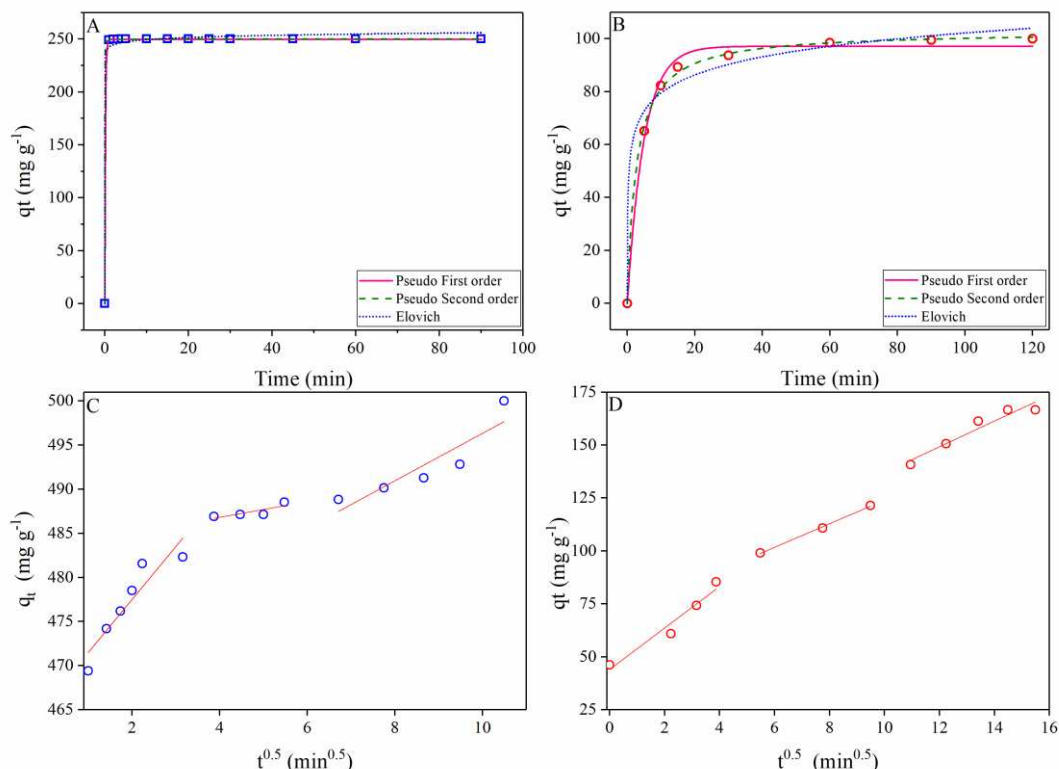


Tabela 5.3: Parâmetros cinéticos para adsorção de MB e RR

Parametro	MB	RR
PFO		
q_e (mg g ⁻¹)	249.96 ± 0.02	97.17 ± 1.23
K_1 (min ⁻¹)	5.98 ± 0.11	0.20 ± 0.01
R^2	0.9935 ± 0.005	0.9936 ± 8.15
PSO		
q_e (mg g ⁻¹)	250.05 ± 0.01	102.86 ± 0.67
K_1 (g.mg.min ⁻¹)	1.54 ± 0.12	0.01 ± 2.08
R^2	0.9985 ± 0.002	0.9987 ± 1.56
Elovich		
B (mg g ⁻¹)	0.407 ± 0.09	0.10 ± 0.01
R^2	0.9977 ± 16.25	0.9837 ± 22.37

Para complementar a interpretação da cinética de adsorção, o modelo de difusão intrapartícula foi empregado para avaliar a resistência ao transporte dos corantes dentro da estrutura porosa do CAC (Fig. 5.7 C e D). Os resultados indicaram que a adsorção ocorre em três fases distintas: uma fase inicial rápida, uma fase intermediária e uma fase final de equilíbrio. A inclinação da curva na fase intermediária sugere que a difusão intrapartícula não é o único mecanismo controlador da taxa, indicando que outros fatores, como interações de Van der Waals, também influenciam o processo de adsorção

(Valderrama *et al.*, 2008; Dharmarathna and Priyantha, 2024). Para o MB, a elevada microporosidade do CAC ($V_{mic} = 0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) favorece a adsorção rápida, enquanto para o RR, os mesoporos ($V_{mes} = 0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) desempenham papel crucial ao facilitar o acesso aos sítios ativos.

5.4.3.2.Isotermas de Adsorção

A análise de isotermas de adsorção para MB e RR foi realizada utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich–Peterson (RP), conforme apresentado na Figura 5.8 e na Tabela 5.4. A modelagem de isotermas é fundamental para compreender a natureza do processo de adsorção, incluindo homogeneidade da superfície, afinidade adsorvato–adsorvente e potencial para formação de multicamadas. Esses modelos também permitem calcular parâmetros-chave, como a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) e a intensidade de adsorção, essenciais tanto para a interpretação mecanística quanto para o dimensionamento de sistemas em escala industrial (Weber and Morris, 1963).

Figura 5.8: Isotermas de adsorção ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich–Peterson para MB (A) e RR (B) no CAC.

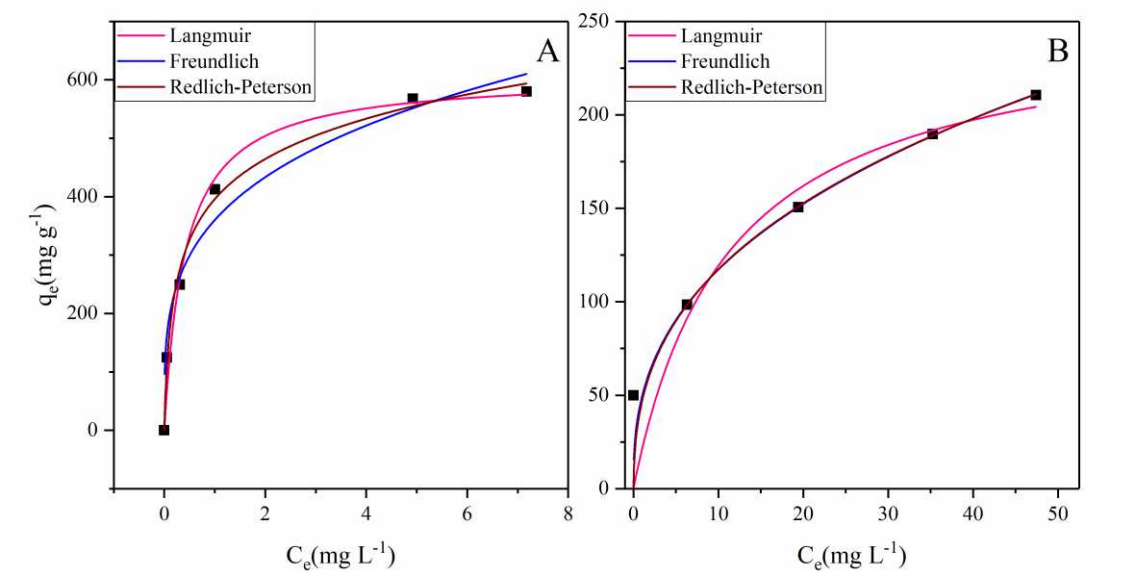


Tabela 5.4: Parâmetros das isotermas para a adsorção dos corantes MB e RR.

Parâmetro	MB	RR
Langmuir		
q_m (mg g ⁻¹)	607.89 ± 28.27	252.40 ± 56.79
B (L mg ⁻¹)	2.42 ± 0.51	0.08 ± 0.06
R^2	0.9857 ± 0.81	0.8454 ± 0.79
Freundlich		
K_F	359.89 ± 22.52	49.04 ± 0.73
n	0.26 ± 0.03	0.37 ± 0.004

R ²	0.9658 ± 0.75	0.9998 ± 0.71
Redlich-Peterson		
q _m (mg g ⁻¹)	3517.47 ± 3.34	457.36 ± 3.56
α (L mg ⁻¹)	7.88 ± 4.17	8.83 ± 3.12
β (L mg ⁻¹)	0.84 ± 0.04	0.63 ± 0.95
R ²	0.9941 ± 0.52	0.8562 ± 0.72

A análise revelou comportamentos distintos entre os corantes, refletindo tanto as características moleculares quanto a porosidade do adsorvente. O modelo de Langmuir, com coeficiente de determinação (R²) de 0,9857 para MB (Fig. 5.8A), indicou que a adsorção ocorre predominantemente em sítios homogêneos, favorecida pela alta microporosidade do CAC. Esse comportamento de adsorção em monocamada, possivelmente governado por interações químicas entre MB e grupos oxigenados na superfície, está em consonância com estudos prévios sobre adsorção em superfícies homogêneas (Ghaffar and Younis, 2015; Dhaouadi *et al.*, 2020). Em contraste, o menor valor de R² (0,8454) obtido para o modelo de Langmuir aplicado ao RR (Fig. 5.8B) sugere que esse modelo não representa adequadamente a complexidade das interações entre RR e CAC, possivelmente devido ao maior tamanho molecular do RR e à sua dependência dos mesoporos para difusão. O modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste para o RR, com R² = 0,9998, indicando que o corante interage com sítios de diferentes energias distribuídos em uma superfície heterogênea. Esse modelo reflete melhor a contribuição dos mesoporos do CAC, que representam 19% do volume total de poros (0,17 cm³ g⁻¹), facilitando o transporte de moléculas maiores de RR, em que as interações de Van der Waals exercem papel relevante. A heterogeneidade da superfície do CAC, portanto, é mais bem descrita pelo modelo de Freundlich para RR, indicando adsorção multicamada (Wang *et al.*, 2023). O modelo de Redlich–Peterson, que combina aspectos de Langmuir e Freundlich, apresentou o melhor ajuste para o MB (R² = 0,9941), com parâmetro β = 0,84, próximo de 1, sugerindo que a superfície de adsorção para MB é predominantemente homogênea, mas com pequenas variações na energia de adsorção que o modelo de Langmuir não captura integralmente. Para o RR, o modelo de Redlich–Peterson apresentou desempenho inferior (R² = 0,8562; β = 0,63), reforçando que a maior heterogeneidade superficial desse corante é melhor representada pelo modelo de Freundlich. O ajuste do modelo de Langmuir ao MB confirma que as moléculas interagem predominantemente com sítios homogêneos na superfície do CAC, favorecendo adsorção em monocamada. Em contrapartida, a adsorção de RR é mais bem descrita pelo modelo

de Freundlich, que contempla sítios ativos heterogêneos e interações multicamada. Essa distinção decorre do maior tamanho molecular e da estrutura mais complexa do RR, que exige acesso a mesoporos e induz adsorção não uniforme em superfícies heterogêneas (Belhachemi and Addoun, 2011).

5.4.3.3. Termodinâmica da Adsorção

A avaliação dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção de RR e MB permitiu uma melhor compreensão da espontaneidade e da natureza energética do processo. Conforme mostrado na Tabela 5.5, os valores negativos da energia livre de Gibbs (ΔG) indicam que ambos os corantes são adsorvidos espontaneamente pelo CAC em todas as temperaturas analisadas. No entanto, os perfis energéticos das interações diferem: enquanto a adsorção de MB foi caracterizada como um processo endotérmico, a adsorção de RR apresentou comportamento exotérmico, evidenciado pelos valores negativos de entalpia (ΔH).

Tabela 5.5: Parâmetros termodinâmicos dos corantes MB e RR

Corante	Temperatura (K)	kc	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
MB	298	8.251 x10 ²	-1.25 x10 ⁴	75.456	56.092
	308	8.272 x10 ²	-1.31 x10 ⁴		
	318	8.276 x10 ²	-1.36 x10 ⁴		
	328	8.275 x10 ²	-1.42 x10 ⁴		
RR	298	14.681	9.067 x10 ⁵	-11.96 x10 ⁴	-45.601
	308	6.079	9.071 x10 ⁵		
	318	5.971	9.076 x10 ⁵		
	328	6.760	9.081 x10 ⁵		

A natureza exotérmica da adsorção de RR sugere que seu mecanismo é predominantemente governado por interações físicas, como forças de Van der Waals e atração eletrostática. Sendo um corante aniônico, o RR contém grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) que interagem mais eficientemente com a superfície positivamente carregada do carvão ativado em condições ácidas ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 2,2$). Esse fenômeno favorece a atração eletrostática entre cargas opostas, promovendo uma adsorção rápida, porém energeticamente mais fraca, com liberação de calor durante o processo. Esse comportamento é típico de processos exotérmicos, nos quais a energia liberada durante a interação é suficiente para estabilizar o corante na superfície, sem necessidade de energia adicional de ativação (Al-Degs et al., 2005). A variação negativa de entropia (ΔS) para RR indica uma redução na desordem do sistema, sugerindo que as moléculas do corante

são acomodadas de forma mais estruturada na superfície do adsorvente. Esse mecanismo contrasta com a adsorção de MB, que ocorre principalmente nos microporos do carvão ativado, facilitando interações π - π e ligações de hidrogênio típicas de um processo endotérmico, no qual a elevação da temperatura favorece a formação de ligações químicas mais fortes entre o corante e a superfície do adsorvente (Tran et al., 2017). A análise da entalpia de adsorção (ΔH) reforça essa distinção entre os mecanismos de adsorção. A natureza endotérmica da adsorção de MB sugere o envolvimento de interações químicas mais fortes, que requerem aporte de energia externa para estabilização. Isso ocorre porque o MB interage com grupos oxigenados na superfície do carvão ativado, estabelecendo ligações químicas e interações π - π , aumentando a afinidade do corante à medida que a temperatura se eleva (Streit et al., 2024). Por outro lado, a adsorção de RR apresenta valores negativos de ΔH , confirmando sua natureza exotérmica e indicando que o processo ocorre sem necessidade de energia adicional. Como as interações predominantes são físicas, a menor energia de ativação reflete um mecanismo menos seletivo, no qual a estrutura porosa do carvão ativado desempenha papel determinante. O RR, por ser uma molécula maior, enfrenta maior resistência difusional nos microporos e é preferencialmente acomodado nos mesoporos do adsorvente, onde as interações são menos energéticas (Y. Wang et al., 2022). A variação de entropia (ΔS) também fornece informações relevantes sobre a organização das moléculas adsorvidas. Os valores positivos de ΔS para MB indicam um aumento na desordem do sistema, associado a maior liberdade de movimento das moléculas menores dentro da rede microporosa do carvão ativado. Em contraste, os valores negativos de ΔS para RR sugerem uma adsorção mais ordenada, típica de moléculas volumosas que se acomodam nos mesoporos de maneira estruturalmente restrita (Sellaoui et al., 2017).

5.4.4. Adsorção em Coluna

A Figura 5.9 apresenta o comportamento da curva de ruptura (*breakthrough curve*) para MB e RR em coluna de leito fixo preenchida com CAC. Inicialmente, ambos os corantes foram eficientemente removidos, com a razão C_t/C_0 próxima de zero até o tempo de ruptura entre 700 e 750 minutos, indicando alta disponibilidade de sítios ativos no CAC (Fig. 5.9A). Após 750 minutos, o RR apresentou rápido aumento na concentração do corante no efluente ($C_t/C_0 > 0$), marcando o ponto de ruptura e indicando o início da zona de transferência de massa e a saturação do adsorvente (Fig. 5.9A). Esse comportamento pode ser atribuído ao maior peso molecular e à natureza aniônica do RR,

que limitam seu acesso aos microporos do CAC e restringem a difusão intrapartícula. Em contrapartida, o MB apresentou desempenho superior, com ponto de ruptura em torno de 800 minutos (Fig. 5.9A). O menor tamanho molecular e a natureza catiônica do MB favorecem a difusão e promovem interações eletrostáticas com os grupos oxigenados da superfície do CAC, resultando em remoção mais prolongada do corante. Os modelos de Clark e Yoon–Nelson foram aplicados para prever e interpretar o comportamento de adsorção em colunas de leito fixo devido à sua capacidade de descrever diferentes aspectos da dinâmica de saturação e da curva de ruptura em sistemas contínuos (Fig. 5.9 B e C). Ambos os modelos apresentaram excelente desempenho, com coeficientes de determinação ($R^2 > 0,9878$) para MB e RR (Tabela 5.6).

Figura 5.9: Curvas de ruptura para a adsorção de MB e RR sobre o CAC em coluna de leito fixo (A). As linhas representam o ajuste dos modelos de Clark, Yoon–Nelson e Thomas para MB (B) e RR (C).

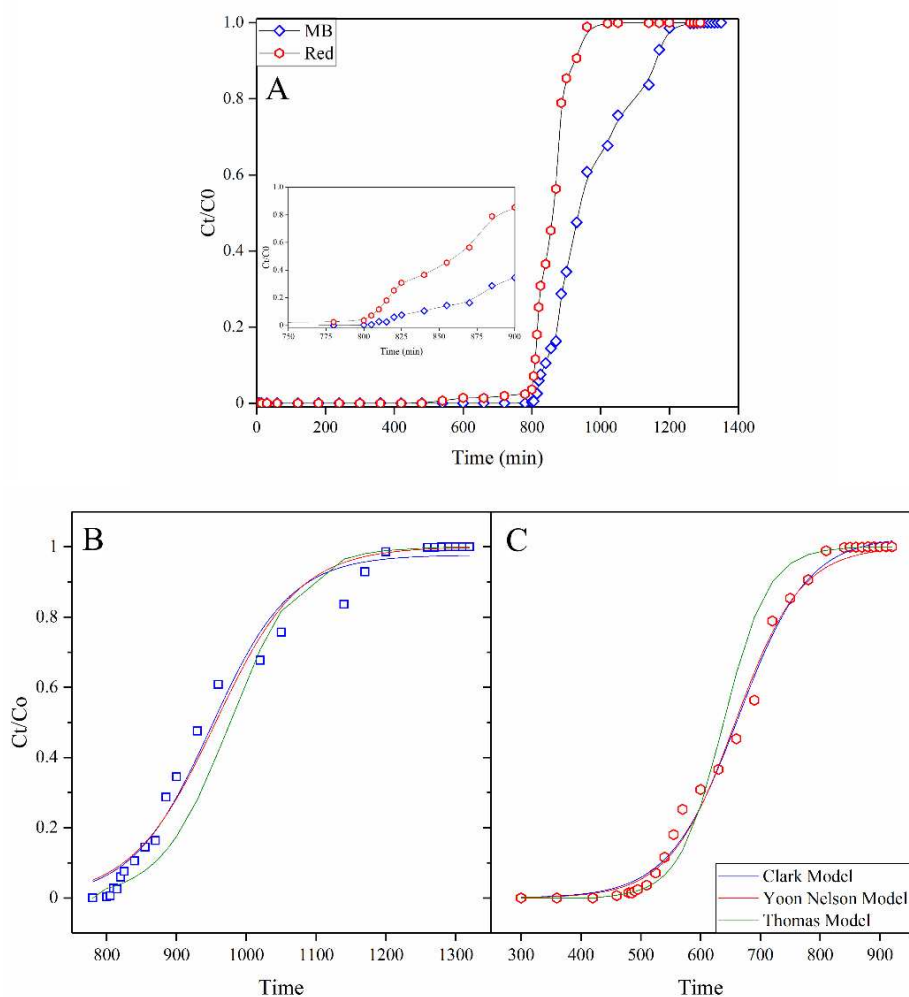


Tabela 5.6: Parâmetros dos modelos cinéticos de Thomas, Yoon–Nelson e Clark para a adsorção em coluna de leito fixo de MB e RR.

Modelo	Parametro	MB	RR
Thomas	K_{Th} (mg g ⁻¹)	0.0083 ± 0.002	0.0072 ± 0.001
	Q_0 (mg g ⁻¹)	1992.07 ± 1.19	4500.48 ± 6.66
	R^2	0.9916 ± 0.001	0.9963 ± 0.007
Yoon-Nelson	K_{yn} (min ⁻¹)	0.03 ± 0.01	0.0413 ± 0.02
	R^2	0.9843 ± 0.002	0.9941 ± 0.001
	τ (h)	0.51 ± 0.42	0.44 ± 0.34
Clark	A (L mg ⁻¹)	$1.9313 \times 10^7 \pm 2.70$	91814.5 ± 5.12
	r	0.0176 ± 0.001	0.01723 ± 0.08
	R^2	0.9852 ± 0.002	0.9950 ± 0.001

Os parâmetros do modelo de Thomas indicaram que a constante da taxa de adsorção (K_{Th}) foi maior para MB ($0,0083 \text{ mg g}^{-1}$) em comparação com RR ($0,0072 \text{ mg g}^{-1}$). O modelo de Clark forneceu informações adicionais sobre a capacidade total de adsorção (A) e a dinâmica de saturação (Tabela 5.6). O parâmetro A , relacionado à capacidade total de adsorção, foi significativamente maior para MB ($1,9313 \times 10^7 \text{ L mg}^{-1}$) do que para RR ($91814,5 \text{ L mg}^{-1}$). Apesar dessas diferenças, os valores igualmente baixos de r ($0,0176$ para MB e $0,0172$ para RR) sugerem que a saturação ocorre de forma gradual para ambos os corantes, indicando um mecanismo predominantemente controlado pelo transporte intrapartícula. O modelo de Yoon–Nelson revelou que o valor de K_{YN} , que reflete a taxa de saturação, foi maior para RR ($0,0413 \text{ mg g}^{-1}$) do que para MB ($0,0328 \text{ mg g}^{-1}$), indicando que a coluna atinge a saturação mais rapidamente com RR. Por outro lado, o valor de τ foi mais elevado para MB ($0,51 \text{ h}$) em comparação com RR ($0,44 \text{ h}$), demonstrando que MB apresenta maior estabilidade operacional antes de atingir 50% de saturação. Essa relação inversa entre K_{YN} e τ reflete o equilíbrio entre a cinética de adsorção e a capacidade total, comportamento amplamente relatado em sistemas contínuos de adsorção. Esses achados são consistentes com os resultados do modelo de Clark, que também indicaram maior capacidade total de adsorção (A) para MB em relação ao RR.

5.4.5. Mecanismo de Adsorção

O CAC demonstrou excelentes propriedades para a adsorção de MB e RR. Sua estrutura porosa, caracterizada pela predominância de microporos ($0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e mesoporos ($0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), desempenhou papel crucial na eficiência do processo de adsorção de ambos os corantes. Esse equilíbrio entre microporosidade e mesoporosidade confere ao CAC significativa versatilidade como adsorvente, ressaltando a importância

de uma estrutura de poros bem distribuída para a remoção eficiente de contaminantes com diferentes tamanhos moleculares (Liu *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2023). Esses resultados reforçam a relevância da razão $V_{mic}/V_{mes} = 4,12$, que fornece ao carvão ativado uma estrutura adequada para adsorver eficientemente moléculas de diferentes dimensões. Estudos recentes apoiam essa observação, demonstrando que a combinação entre microporos e mesoporos desempenha papel crucial na otimização da adsorção de corantes. Por exemplo, Al-Degs et al. (2005) enfatizaram que o volume de microporos secundários, mais do que a área superficial total, é determinante para a adsorção de corantes reativos. De forma semelhante, Wu et al. (2005) destacaram que os microporos são essenciais para compostos de baixo peso molecular, enquanto os mesoporos facilitam a adsorção de moléculas maiores, como corantes volumosos. Manocha e Brahmabhatt (2011) demonstraram que carvões ativados com proporções equilibradas de microporos e mesoporos apresentam maiores capacidades de adsorção para o azul de metileno, enquanto Zhuang et al. (2009) relataram que mesoporos ordenados são essenciais para capturar eficientemente corantes volumosos em efluentes industriais. Esses resultados são particularmente relevantes para materiais com razões V_{mic}/V_{mes} semelhantes às observadas para o CAC avaliado neste estudo. Além disso, trabalhos recentes de Abdoul et al. (2023) e Subba Reddy et al. (2023) indicaram que o aumento da mesoporosidade não apenas melhora a eficiência de adsorção, mas também favorece as taxas de dessorção, otimizando os processos de regeneração do adsorvente. Essa característica é essencial para aplicações industriais em que a reutilização do material é uma prioridade. Do ponto de vista prático, a Tabela 5.7 apresenta os principais aspectos envolvidos nos mecanismos de adsorção de MB e RR.

Tabela 5.7: Comparação dos parâmetros de adsorção de MB e RR sobre o CAC

Aspecto	MB	RR
Tipo de adsorção	quimiossorção	fissiossorção
Principal porosidade	micro	meso
Efeito do pH	pH básico	pH ácido
Efeito da temperatura	endotérmico	exotérmico
Modelo cinético	PSO	PSO

Além da distribuição de poros, os sítios ativos do CAC desempenham papel central no mecanismo de adsorção. A análise de FTIR confirmou a presença de grupos funcionais oxigenados, como hidroxilas (–OH), carboxilas (–COOH) e carbonilas (C=O), que atuam como sítios polares para a formação de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas com as moléculas dos corantes (Chander et al., 2024). Os domínios

gráficos presentes na superfície do carbono também contribuem por meio de interações π - π com os anéis aromáticos do MB e do RR (Q. Wang et al., 2022). A carga superficial, definida pelo ponto de carga zero ($\text{pHpzc} = 2,2$), modula a atividade desses sítios: em $\text{pH} > \text{pHpzc}$, sítios negativamente carregados ($-\text{COO}^-$) favorecem a adsorção do corante catiônico (MB), enquanto em $\text{pH} < \text{pHpzc}$, sítios protonados ($-\text{OH}_2^+$) intensificam a adsorção do corante aniônico (RR) (Ayawei, Ebelegi and Wankasi, 2017). Em conjunto, esses grupos funcionais e sítios carregados representam os principais centros de adsorção do CAC, atuando em sinergia com sua rede micro/mesoporosa para garantir alta afinidade por moléculas estruturalmente distintas.

A elevada capacidade de adsorção de MB no CAC resulta da combinação de atração eletrostática, interações π - π e ligações de hidrogênio, associadas a uma adaptação dinâmica da superfície do material durante o processo adsorptivo (Tran *et al.*, 2017). O CAC, negativamente carregado em valores de pH acima de 2,2, apresenta forte afinidade com as moléculas catiônicas de MB, permitindo que o equilíbrio de adsorção seja atingido em menos de 5 minutos. As interações π - π entre os anéis aromáticos do corante e os sistemas conjugados do CAC facilitam a aproximação do MB à superfície do adsorvente (Wang *et al.*, 2022). Essas interações são corroboradas pela presença de picos característicos de ligações aromáticas C=C no espectro de FTIR, detectados em torno de 1575 cm^{-1} , que permanecem intactos após a adsorção, indicando a estabilidade estrutural do carvão ativado (Fig. 5.10 A) (Wang *et al.*, 2021). A retenção de MB também é reforçada por ligações de hidrogênio formadas entre grupos hidroxila ($-\text{OH}$) e, possivelmente, grupos amina presentes na superfície do CAC. O alargamento significativo do pico em 3419 cm^{-1} após a adsorção indica o aumento da intensidade dessas interações. Esse comportamento é consistente com estudos prévios que ressaltam o papel crucial dos grupos OH na adsorção de corantes hidrofílicos (Olivella *et al.*, 2012). O aparecimento de um novo pico em 3743 cm^{-1} , juntamente com o alargamento do pico em 3419 cm^{-1} , sugere que o processo de adsorção induziu uma reorganização dos grupos funcionais na superfície do CAC. Esse rearranjo, possivelmente envolvendo grupos hidroxila e outros grupos funcionais, reflete a capacidade do material de adaptar sua superfície para otimizar as interações com o MB, promovendo maior estabilização do complexo adsorvente-adsorvato (Wang *et al.*, 2021). Os espectros de FTIR dos corantes estão disponíveis na Fig. 5.11 para complementar a análise das interações observadas.

Figura 5.10: Espectros de FTIR do CAC antes e após a adsorção dos corantes (A), com ampliação da região espectral entre 1000 e 2000 cm^{-1} (B).

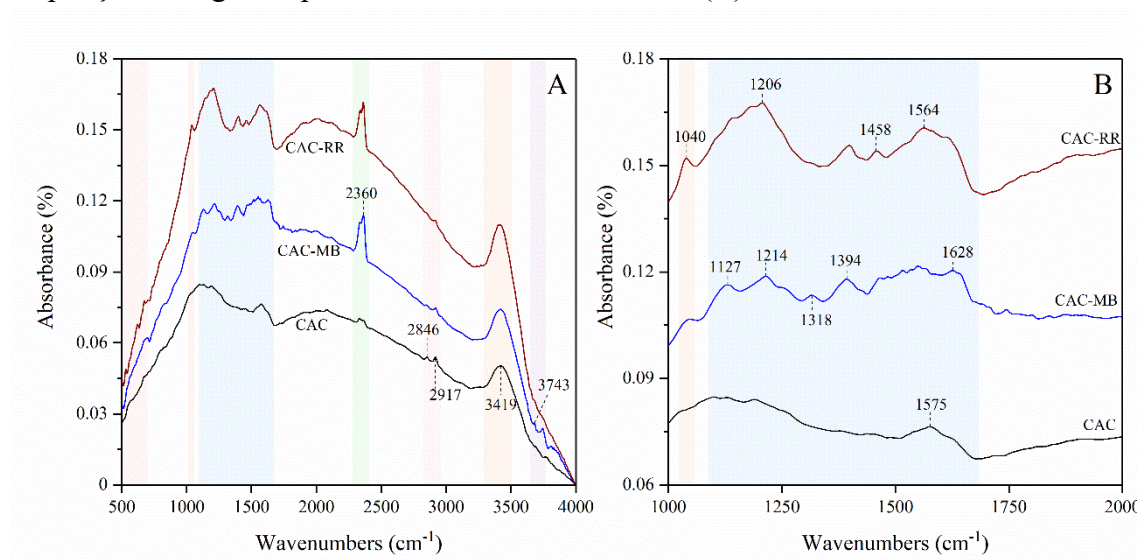
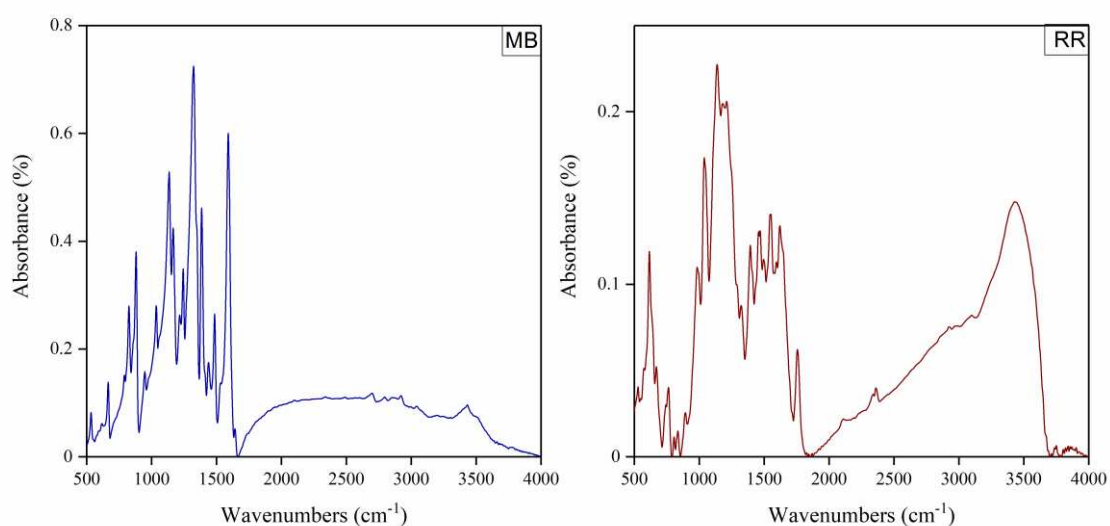


Figura 5.11: Espectros de FTIR dos corantes MB e RR.



Em contraste com o MB, a adsorção de RR no carvão ativado derivado de cortiça (CAC) ocorre predominantemente por meio de interações físicas e é influenciada por fatores como pH, estrutura porosa e temperatura. Em condições de pH fortemente ácido, a superfície do CAC torna-se positivamente carregada devido ao seu ponto de carga zero ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 2,2$), favorecendo interações eletrostáticas com os grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) do RR (Nascimento *et al.*, 2023). A interação de corantes reativos com adsorventes depende fortemente de forças específicas, como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações $\pi-\pi$, cuja eficiência é diretamente afetada pela arquitetura molecular complexa do corante (El-desouky *et al.*, 2022). O desempenho do processo de adsorção desses compostos requer condições rigidamente controladas, incluindo ajustes

precisos de pH e temperatura (Langhals e Sprenger, 1995; Li et al., 2013). As forças de Van der Waals desempenham papel predominante nesse processo, caracterizando a fisissorção, como evidenciado pelos valores negativos de entalpia (ΔH), que indicam um processo exotérmico. Essa característica explica a redução da eficiência de adsorção em temperaturas elevadas, uma vez que o enfraquecimento das forças de interação sob estresse térmico compromete a retenção do corante (Aragaw and Alene, 2022; Behloul *et al.*, 2022). A estrutura porosa do CAC, com equilíbrio entre microporos e mesoporos, é crítica nesse processo. Os mesoporos facilitam o transporte de moléculas maiores, enquanto os microporos contribuem para a retenção eficiente do corante em sítios ativos internos. Contudo, uma predominância excessiva de microporos pode limitar a eficiência da adsorção devido às barreiras difusionais enfrentadas pelo RR (Khraisheh *et al.*, 2002). No espectro de FTIR, o pico em 3419 cm^{-1} foi alargado após a adsorção, acompanhado pelo surgimento de um novo pico em 3743 cm^{-1} , sugerindo que grupos hidroxila ($-\text{OH}$) na superfície do CAC participaram ativamente na formação de ligações de hidrogênio com o corante (Lafi, Montasser and Hafiane, 2019). Os grupos sulfonato do RR também tiveram papel fundamental, como indicado pela intensificação e deslocamento de picos na região $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, atribuídos às vibrações $\text{S}=\text{O}$ (Fig. 5.11B). Essas alterações confirmam interações diretas entre tais grupos e os sítios ativos do CAC, reforçando a retenção do RR na superfície do adsorvente (Altaleb, 2024). Os mecanismos de adsorção de MB e RR no CAC envolvem tanto interações físicas quanto químicas; entretanto, a via predominante difere para cada corante. Para o MB, a adsorção é governada principalmente pela quimissorção, como indicado pelo bom ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO), pela isoterma de Langmuir e pelo caráter endotérmico do processo (Ho and Mckay, 1998; Ayawei, Ebelegi and Wankasi, 2017). Esses resultados demonstram fortes interações entre as moléculas de MB e os sítios de superfície negativamente carregados, reforçadas por ligações de hidrogênio e interações $\pi\text{--}\pi$ (Q. Wang et al., 2022). Em contraste, a adsorção de RR é predominantemente caracterizada por fisissorção. O processo é exotérmico, com menor estabilidade em temperaturas elevadas, e é melhor descrito pela isoterma de Freundlich, refletindo a presença de sítios heterogêneos e a formação de multicamadas (Foo and Hameed, 2011). A estrutura molecular volumosa do RR e os efeitos estéricos limitam o acesso aos microporos, tornando os mesoporos essenciais para sua retenção por forças mais fracas, como Van der

Waals e difusão intrapartícula. Embora as ligações de hidrogênio também contribuam, o mecanismo global é dominado por interações físicas.

Conforme resumido na Tabela 5.8, a capacidade de adsorção do CAC derivado de cortiça é comparável ou superior à de vários carvões ativados reportados na literatura. Por exemplo, carvões derivados de cascas de amêndoa e de casca de arroz apresentaram capacidades de adsorção de 788 mg g⁻¹ e 362,6 mg g⁻¹ para MB, respectivamente. Já o CAC de cortiça atingiu 250 mg g⁻¹ em condições otimizadas, apesar da maior complexidade molecular dos corantes investigados. No caso do RR, a capacidade de 105 mg g⁻¹ obtida com CAC de cortiça superou significativamente os valores reportados para carvões derivados de algas marinhas e de lodo de esgoto (33–132 mg g⁻¹), evidenciando sua eficiência frente a corantes aniônicos volumosos.

Tabela 5.8: Capacidade de adsorção de corantes pelos carvões ativados

Precursor	SSA (m ² g ⁻¹)	Corante	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	Ref
Cascas de amêndoas	1133	MB	788	(Thitame and Shukla, 2015)
Casca de mangostão	1621	MB	1193	(Nasrullah <i>et al.</i> , 2019)
Casca de arroz	752	MB	362.60	(Foo and Hameed, 2011)
Alga marinha	683	Reactive Red 23	59.88	(Sun <i>et al.</i> , 2013)
Lodo de esgoto		Reactive Blue 171	71.94	
		Reactive Blue 4	131.93	
Cortiça	159	Remazol Brilliant Blue R	33.07	(Silva <i>et al.</i> , 2016)
Cascas de amêndoas	1793	MB	250	Este trabalho
		Reactive Red	105	

Esses resultados demonstram que a cortiça, um resíduo lignocelulósico com características estruturais únicas, é um precursor altamente competitivo para a produção de carvões ativados, oferecendo simultaneamente alto desempenho adsorativo e vantagens de sustentabilidade.

5.5. Conclusão

Este estudo demonstrou o potencial da conversão de resíduos de rolhas de cortiça em carvão ativado de alta eficiência (CAC) para a remoção de corantes industriais em matrizes aquosas. A caracterização estrutural revelou uma distribuição otimizada de

microporos e mesoporos, resultando em alta área superficial específica ($1793 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), fator determinante para a eficiência adsortiva do material. Em condições otimizadas, as capacidades máximas de adsorção atingiram 608 mg g^{-1} para Azul de Metileno (MB) e 252 mg g^{-1} para Vermelho Reativo (RR), com a diferença de desempenho atribuída às características estruturais e às interações superficiais do material. O MB apresentou desempenho superior, impulsionado por interações eletrostáticas favoráveis em meio alcalino e pelo seu menor tamanho molecular, que facilita a difusão nos microporos do CAC. Em contraste, a adsorção de RR foi predominantemente governada por interações físicas e pela difusão intrapartícula, evidenciando a importância da distribuição de mesoporos para a retenção de corantes de maior volume molecular. A modelagem cinética indicou que o processo de adsorção seguiu, majoritariamente, o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), sugerindo a influência de interações químicas na adsorção de MB, enquanto a adsorção de RR foi fortemente afetada pela difusão nos mesoporos. As isotermas reforçaram essa distinção: MB ajustou-se ao modelo de Redlich–Peterson, associado a superfícies homogêneas, enquanto RR foi melhor descrito pelo modelo de Freundlich, condizente com sítios heterogêneos e adsorção em multicamadas. Os parâmetros termodinâmicos revelaram que a adsorção de MB é um processo endotérmico e espontâneo, favorecido pelo aumento da temperatura, enquanto a adsorção de RR apresentou comportamento exotérmico, com menor eficiência em condições de temperatura elevada. Experimentos em coluna de leito fixo demonstraram a robustez do CAC em sistemas contínuos, com maior estabilidade operacional e capacidade de adsorção para MB, evidenciada por um tempo de ruptura mais prolongado em comparação ao RR. A otimização da estrutura porosa e das interações superficiais do CAC sustenta sua aplicação em processos de adsorção de contaminantes emergentes, contribuindo para soluções eficazes e sustentáveis no tratamento de águas contaminadas.

6. CAPÍTULO VI: CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo teve como objetivo desenvolver, caracterizar e aplicar carvões ativados produzidos a partir de resíduos de rolhas de cortiça descartadas, com foco em processos de adsorção de poluentes e dessalinização de águas por processo de deionização capacitiva. O trabalho integrou de forma inédita as abordagens de valorização de resíduos naturais, mitigação de impactos ambientais e inovação tecnológica em tratamento de água, representando uma contribuição significativa para o avanço da química ambiental e da engenharia de materiais sustentáveis. Inicialmente, foram realizadas etapas de preparo e ativação da cortiça, proveniente do descarte de rolhas pós-consumo, cuja destinação inadequada tem se tornado uma preocupação ambiental crescente. Apesar de ser um material natural e biodegradável, o volume crescente de rolhas descartadas provenientes das indústrias de bebidas ainda representa um passivo ambiental considerável, principalmente pela presença de compostos impermeabilizantes e aditivos sintéticos utilizados em seu processamento. A reutilização deste resíduo como precursor na produção de carvão ativado integra-se nos princípios da economia circular, promovendo a valorização de um material de alto potencial, reduzindo o descarte inadequado e evitando a extração de novas matérias-primas.

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram a elevada eficiência do carvão ativado de cortiça na remoção de diferentes classes de poluentes inorgânicos, incluindo corantes industriais. O desempenho superior está associado à estrutura altamente porosa do material, rica em microporos e mesoporos, e à presença de grupos funcionais oxigenados que favorecem a interação eletrostática e a quimissorção. A ativação química e térmica controlada permitiu ajustar a área superficial e a distribuição de poros, conferindo ao material propriedades comparáveis ou superiores às de carvões ativados comerciais obtidos a partir de fontes convencionais, como coco e carvão mineral.

Em relação à aplicação na dessalinização de água, o carvão ativado de cortiça apresentou excelente desempenho como eletrodo capacitivo em sistemas de deionização capacitiva (CDI), demonstrando alta capacidade de adsorção iônica, rápida cinética de remoção e boa estabilidade eletroquímica. Os testes realizados confirmaram que a estrutura condutiva e o caráter hidrofílico do material são determinantes para a eficiência do processo, permitindo a regeneração do eletrodo e o reaproveitamento da água dessalinizada. Essa abordagem apresenta vantagens ambientais e econômicas

expressivas, uma vez que reduz o consumo energético e elimina o uso de reagentes químicos típicos de outros métodos de dessalinização, como a osmose reversa. A integração entre os processos de adsorção e dessalinização revelou-se uma estratégia sinérgica e promissora. O mesmo material, desenvolvido a partir de um resíduo natural, foi capaz de atuar de forma eficiente em diferentes contextos de purificação de água, reforçando a versatilidade e aplicabilidade tecnológica do carvão ativado de cortiça. Além disso, a performance observada indica que a modificação superficial do material pode ser ajustada para atender a diferentes tipos de contaminantes, o que amplia suas possibilidades de uso em escala industrial e em sistemas descentralizados de tratamento de efluentes.

Do ponto de vista científico, esta pesquisa consolidou o entendimento das relações entre estrutura, propriedades físico-químicas e desempenho de adsorção, permitindo estabelecer parâmetros de correlação entre área superficial, volume de poros e eficiência de remoção. O estudo também evidenciou que o controle das variáveis de síntese – como temperatura de ativação, agente químico e tempo de carbonização – é essencial para a obtenção de materiais com desempenho otimizado. Sob o ponto de vista ambiental, a utilização de rolhas de cortiça descartadas como matéria-prima para a produção de carvão ativado representa um importante passo em direção à sustentabilidade e à redução de passivos ambientais. O aproveitamento desse resíduo evita o acúmulo em aterros e reduz emissões associadas à decomposição ou incineração, além de contribuir para a valorização de cadeias produtivas locais e para o cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) relacionados ao consumo responsável, à inovação e à preservação da água.

Em termos tecnológicos, os resultados confirmam que o carvão ativado de cortiça possui alto potencial para aplicação em sistemas híbridos de tratamento de água, unindo as vantagens da adsorção física e da dessalinização eletroquímica. A escalabilidade do processo, aliada à disponibilidade do resíduo e ao baixo custo de produção, tornam esta tecnologia uma alternativa competitiva e ambientalmente correta frente às soluções comerciais convencionais. Adicionalmente, o estudo abre novas perspectivas para o desenvolvimento de compósitos e materiais híbridos baseados em cortiça modificada, visando o aprimoramento de propriedades específicas para aplicações ambientais avançadas.

6.1. Recomendações para trabalhos futuros

Por fim, recomenda-se que estudos futuros explorem:

- I. a modificação química da superfície da cortiça para aumentar a seletividade do material a diferentes classes de contaminantes para processos de adsorção.
- II. a integração com outras tecnologias de tratamento, como fotocatálise e processos biológicos.
- III. o aprofundamento dos estudos voltados ao aprimoramento estrutural e funcional do carvão ativado de cortiça, com foco na modificação química da superfície por meio da introdução de grupos funcionais ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$) e na dopagem com heteroátomos (N, P e S), estratégias capazes de aumentar a densidade de carga, a condutividade elétrica e a capacidade eletroquímica do material. A formação de compósitos híbridos com nanomateriais condutores, como grafeno, nanotubos de carbono e óxidos metálicos (MnO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4), para a obtenção de eletrodos mais estáveis e duráveis, com melhor desempenho em processos de deionização capacitiva (CDI). Avaliar o controle da micro e mesoporosidade para otimizar o transporte iônico e a área de adsorção, assegurando elevada eficiência e reprodutibilidade. Em conjunto, essas abordagens podem consolidar o carvão ativado de cortiça como um material sustentável, tecnicamente competitivo e de alto potencial para aplicações industriais em purificação e dessalinização de águas.
- IV. análises de ciclo de vida e custo-benefício para consolidar o potencial de aplicação industrial. A combinação entre inovação tecnológica, reaproveitamento de resíduos e sustentabilidade ambiental apresentada neste trabalho demonstra que a cortiça, um recurso natural renovável, pode desempenhar um papel central no desenvolvimento de soluções limpas, eficientes e economicamente viáveis para o enfrentamento dos desafios globais relacionados à escassez e à qualidade da água.

7. REFERÊNCIAS

- ABDOUL, Hayman J. et al. Efficient adsorption of bulky reactive dyes from water using sustainably-derived mesoporous carbons. *Environmental Research*, v. 221, p. 115254, 2023. doi: 10.1016/j.envres.2023.115254.
- AGARWALA, Rishabh; MULKY, Lavanya. Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review. *ChemBioEng Reviews*, v. 10, n. 3, p. 326-335, 2023. <https://doi.org/10.1002/cben.202200011>
- AGUIAR, J. E. et al. Correlation between PSD and adsorption of anionic dyes with different molecular weights on activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 496, p. 125-131, 2016. doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.09.054.
- AL-ASADI, Safaa Talib et al. A Comprehensive Review of Methylene Blue Dye Adsorption on Activated Carbon from Edible Fruit Seeds: A Case Study on Kinetics and Adsorption Models. *Carbon Trends*, p. 100507, 2025.
- AL-DEGS, Yahya S. et al. Effect of surface area, micropores, secondary micropores, and mesopores volumes of activated carbons on reactive dyes adsorption from solution. *Separation Science and Technology*, v. 39, n. 1, p. 97-111, 2005. doi: 10.1081/ss-120027403.
- ALLAGUI, Anis et al. Reevaluation of performance of electric double-layer capacitors from constant-current charge/discharge and cyclic voltammetry. *Scientific reports*, v. 6, n. 1, p. 38568, 2016.
- ALSULTAN, Abdullah et al. Surface-treated carbon black for durable, efficient, continuous flow electrode capacitive deionization. *Separation and Purification Technology*, v. 313, p. 123444, 2023.
- ALTALEB, Hamud A. Effective removal of hazardous cationic dye from polluted water using sulfonated copolymer hydrogel: Synthesis, nonlinear isotherm, and kinetics investigation. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 28, n. 3, p. 101852, 2024. doi: 10.1016/j.jscs.2024.101852.
- ALTOWYAN, Abeer S. et al. Removal of methylene blue dye from aqueous solution using carbon nanotubes decorated by nickel oxide nanoparticles via pulsed laser ablation method. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 198, p. 110268, 2022. doi: 10.1016/j.radphyschem.2022.110268.
- ANAS, M. et al. Production and characterization of activated carbon from cashew nut shell using N₂ as activation agent. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019. p. 012035. doi: 10.1088/1757-899X/550/1/012035.
- ANIS, Shaheen Fatima; HASHAIKEH, Raed; HILAL, Nidal. Functional materials in desalination: A review. *Desalination*, v. 468, p. 114077, 2019. doi: 10.1016/j.desal.2019.114077.

APCOR (2018) RECICLAGEM. Available at: <https://www.apcor.pt/cortica/reciclagem/> (Accessed: 15 August 2021).

APRIYANI, Irma et al. The amorphous porous carbon incorporating 1D-nanofiber as electroactive biomass with integrated pyrolysis for high-performance symmetrical supercapacitors. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 169, p. 113069, 2024. doi: 10.1016/j.inoche.2024.113069.

ARAGAW, Tadele Assefa; ALENE, Adugna Nigatu. A comparative study of acidic, basic, and reactive dyes adsorption from aqueous solution onto kaolin adsorbent: Effect of operating parameters, isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Emerging Contaminants*, v. 8, p. 59-74, 2022. doi: 10.1016/j.emcon.2022.01.002.

ARONSON, J.; PEREIRA, J. S.; PAUSAS, J. Cork oak woodlands on the edge: ecology, biogeography, and restoration of an ancient Mediterranean ecosystem. 2009.

DEMERTZI, Martha et al. Cork stoppers supply chain: potential scenarios for environmental impact reduction. *Journal of cleaner production*, v. 112, p. 1985-1994, 2016. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.02.072.

AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, v. 2017, n. 1, p. 3039817, 2017. doi: 10.1155/2017/3039817.

AYOOB, S.; GUPTA, A. K.; BHAKAT, P. B. Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As (V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB). *Separation and Purification Technology*, v. 52, n. 3, p. 430-438, 2007.

AZEVEDO, Joana et al. Cork, a natural choice to wine?. *Foods*, v. 11, n. 17, p. 2638, 2022. doi: 10.3390/foods11172638.

AZEVEDO, Joana et al. Cork, a natural choice to wine?. *Foods*, v. 11, n. 17, p. 2638, 2022.

BAGHERI, Narges; ABEDI, Jalal. Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide. *Chemical engineering research and design*, v. 87, n. 8, p. 1059-1064, 2009. doi: 10.1016/j.cherd.2009.02.001.

BANERJEE, Sushmita et al. Adsorption characteristics of a low cost activated carbon for the removal of victoria blue from aqueous solutions. *J. Mater. Environ. Sci*, v. 6, n. 8, 2015.

BARCELOS, Kamilla M.; OLIVEIRA, Kaique SGC; RUOTOLO, Luis AM. Insights on the role of interparticle porosity and electrode thickness on capacitive deionization performance for desalination. *Desalination*, v. 492, p. 114594, 2020. doi: 10.1016/j.desal.2020.114594.

BAROUD, Turki N.; GIANNELIS, Emmanuel P. Role of mesopore structure of hierarchical porous carbons on the electrosorption performance of capacitive deionization electrodes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 7, n. 8, p. 7580-7596, 2019.

BARRIGÓN MORILLAS, Juan Miguel et al. Virgin natural cork characterization as a sustainable material for use in acoustic solutions. *Sustainability*, v. 13, n. 9, p. 4976, 2021. <https://doi.org/10.3390/su13094976>

BASHEER, Alfarooq O. et al. Synthesis and optimization of high surface area mesoporous date palm fiber-based nanostructured powder activated carbon for aluminum removal. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 32, p. 472-484, 2021. doi: 10.1016/j.cjche.2020.09.071.

BEHLOUL, Hamza et al. New insights on the adsorption of CI-Reactive Red 141 dye using activated carbon prepared from the ZnCl₂-treated waste cotton fibers: Statistical physics, DFT, COSMO-RS, and AIM studies. *Journal of Molecular Liquids*, v. 364, p. 119956, 2022. doi: 10.1016/j.molliq.2022.119956.

BELHACHEMI, Meriem; ADDOUN, Fatima. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. *Applied water science*, v. 1, n. 3, p. 111-117, 2011. doi: 10.1007/s13201-011-0014-1.

BEYAZIT, Nevzat. Batch and column studies on zinc removal from industrial wastewater using natural clinoptilolite: factors affecting sorption capacities and kinetics. *Toxicological & Environmental Chemistry*, v. 95, n. 1, p. 45-68, 2013. <https://doi.org/10.1080/02772248.2012.749589>

CARDOSO, Beatriz et al. Activated carbon derived from cork powder waste by KOH activation: preparation, characterization, and VOCs adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 16, p. 5841-5846, 2008. doi: 10.1021/ie800338s.

CARRIÇO, Catarina; RIBEIRO, H. M.; MARTO, Joana. Converting cork by-products to ecofriendly cork bioactive ingredients: Novel pharmaceutical and cosmetics applications. *Industrial Crops and Products*, v. 125, p. 72-84, 2018.

CARROTT, P. J. M.; CARROTT, MML Ribeiro; MOURAO, P. A. M. Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, v. 75, n. 2, p. 120-127, 2006.

CHANDER, Subhash et al. Enhanced methylene blue dye sequestration by carbon-embedded mesoporous zinc oxide nanoparticles fabricated utilizing Aloe barbadensis miller biowaste: Batch optimization, simulation modeling, and textile effluent feasibility. *Materials Today Communications*, v. 40, p. 110107, 2024. doi: 10.1016/j.mtcomm.2024.110107.

CHEN, P.-A.; CHENG, H.-C.; WANG, H. Paul. Activated carbon recycled from bitter-tea and palm shell wastes for capacitive desalination of salt water. *Journal of cleaner Production*, v. 174, p. 927-932, 2018. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.034.

CHEN, Suhong et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study. *Bioresource technology*, v. 113, p. 114-120, 2012. doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.110.

CHEN, Yang et al. Activation-self-activation strategy for one-step preparation of *Platycladus orientalis* leaves based NOS self-doping hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitor. *Industrial Crops and Products*, v. 225, p. 120584, 2025. doi: 10.1016/j.indcrop.2025.120584.

CHEN, Zhaolin et al. A study of the effect of carbon characteristics on capacitive deionization (CDI) performance. *Desalination*, v. 433, p. 68-74, 2018.

CHO, Younghyun et al. Flow-electrode capacitive deionization with highly enhanced salt removal performance utilizing high-aspect ratio functionalized carbon nanotubes. *Water Research*, v. 151, p. 252-259, 2019. doi: 10.1016/j.watres.2018.11.080.

CHOWDHURY, Zaira Zaman; ABD HAMID, Sharifah Bee; ZAIN, Sarifuddin Mohd. Evaluating design parameters for breakthrough curve analysis and kinetics of fixed bed columns for Cu (II) cations using lignocellulosic wastes. *BioResources*, v. 10, n. 1, p. 732-749, 2015.

CORDEIRO, N. et al. Cork suberin as an additive in offset lithographic printing inks. *Industrial Crops and Products*, v. 11, n. 1, p. 63-71, 2000.

COSTA-E-SILVA, F. et al. Effects of cork oak stripping on tree carbon and water fluxes. *Forest Ecology and Management*, v. 486, p. 118966, 2021.

DA SILVA, SP Magalhães et al. Cork-like filaments for Additive Manufacturing. *Additive Manufacturing*, v. 34, p. 101229, 2020.

DAVER, Fugen et al. Cork-PLA composite filaments for fused deposition modelling. *Composites Science and Technology*, v. 168, p. 230-237, 2018.

DE OLIVEIRA, Hugo et al. All natural cork composites with suberin-based polyester and lignocellulosic residue. *Industrial Crops and Products*, v. 109, p. 843-849, 2017.

DEMERTZI, Martha et al. Evaluation of different end-of-life management alternatives for used natural cork stoppers through life cycle assessment. *Waste Management*, v. 46, p. 668-680, 2015. doi: 10.1016/j.wasman.2015.09.026.

Demertzi, M. et al. (2016) 'Cork stoppers supply chain: Potential scenarios for environmental impact reduction', *Journal of Cleaner Production*, 112, pp. 1985–1994. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.02.072.

DEMERTZI, Martha et al. Cork stoppers supply chain: potential scenarios for environmental impact reduction. *Journal of cleaner production*, v. 112, p. 1985-1994, 2016.

DEMIRAL, İlknur; SAMDAN, Canan; DEMIRAL, Hakan. Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. *Surfaces and Interfaces*, v. 22, p. 100873, 2021.

DENG, WenYang et al. The effect and mechanism of different pore structure distribution on electrosorption selectivity of anions during capacitive deionization. *Desalination and Water Treatment*, v. 317, p. 100162, 2024.

DHAOUADI, Fatma et al. Adsorption of methylene blue on comminuted raw avocado seeds: Interpretation of the effect of salts via physical monolayer model. *Journal of Molecular Liquids*, v. 305, p. 112815, 2020. doi: 10.1016/j.molliq.2020.112815.

DHARMARATHNA, Shivanthi P.; PRIYANTHA, Namal. Investigation of boundary layer effect of intra-particle diffusion on methylene blue adsorption on activated carbon. *Energy Nexus*, v. 14, p. 100294, 2024. doi: 10.1016/j.nexus.2024.100294.

DOMINGOS, Dayane G. et al. Cork activated carbon as a new sustainable electrode for electrochemical desalination: Customized surface chemistry for improved performance. *Electrochimica Acta*, v. 507, p. 145120, 2024. doi: 10.1016/j.electacta.2024.145120.

DOMINGUES, Valentina F. et al. Adsorption behavior of α -cypermethrin on cork and activated carbon. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 42, n. 6, p. 649-654, 2007.

HARDI, Amelina Dwika et al. Pembuatan Karbon Aktif dari Tandan Kosong Kelapa Sawit sebagai Elektroda Superkapasitor. *Jurnal Fisika Unand*, v. 9, n. 4, p. 479-486, 2020. doi: 10.25077/jfu.9.4.479-486-.2020.

EL-DESOUKY, M. G. et al. Effective methods for removing different types of dyes—modelling analysis, statistical physics treatment and DFT calculations: a review. *Desalination and Water Treatment*, v. 280, p. 89-127, 2022. doi: 10.5004/dwt.2022.29029.

ELIMELECH, Menachem; PHILLIP, William A. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment. *science*, v. 333, n. 6043, p. 712-717, 2011. doi: 10.1126/science.1200488.

ELISADIKI, Joyce et al. Porous carbon derived from *Artocarpus heterophyllus* peels for capacitive deionization electrodes. *Carbon*, v. 147, p. 582-593, 2019. doi: 10.1016/j.carbon.2019.03.036.

ELISADIKI, Joyce et al. Biomass-based carbon electrode materials for capacitive deionization: a review. *Biomass conversion and biorefinery*, v. 10, n. 4, p. 1327-1356, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00463-9>

ELMOUWAHIDI, Abdelhakim et al. Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 229, p. 219-228, 2017.

ELSAID, Khaled et al. Environmental impact of emerging desalination technologies: A preliminary evaluation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 5, p. 104099, 2020.

ENGEL, Juliana Both; LUCHESE, Claudia Leites; TESSARO, Isabel Cristina. Characterization techniques comparison towards a better understanding of different cork-based stoppers types. *Journal of Food Engineering*, v. 328, p. 111063, 2022. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2022.111063.

FARIAS, Josiane Pinheiro et al. Comparison of the adsorption kinetics of methylene blue using rice husk ash activated with different chemical agents. *Revista Brasileira De Ciencias Ambientais*, v. 57, n. 2, p. 279-289, 2022. doi: 10.5327/z2176-94781195.

FENG, Shihao et al. Conversion of Lignin into Porous Carbons for High-Performance Supercapacitors via Spray Drying and KOH Activation: Structure-Properties Relationship and Reaction Mechanism. *Journal of Renewable Materials*, v. 12, n. 7, p. 1207, 2024. doi: 10.32604/jrm.2024.052579.

FERREIRA, Aline S. et al. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption: Evaluating the performance of an adsorbent in softening water for irrigation and animal consumption. *Rev. Virtual Quim*, v. 11, n. 6, p. 1752-1766, 2019. doi: 10.21577/1984-6835.20190123.

FOLARANMI, Gbenro et al. Activated carbon blended with reduced graphene oxide nanoflakes for capacitive deionization. *Nanomaterials*, v. 11, n. 5, p. 1090, 2021.

FOLARANMI, Gbenro et al. Investigation of fine activated carbon as a viable flow electrode in capacitive deionization. *Desalination*, v. 525, p. 115500, 2022.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 20, p. 9814-9817, 2011. doi: 10.1016/j.biortech.2011.07.102.

FREUNDLICH, Herbert. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907. doi: 10.1515/zpch-1907-5723.

GAMA, N.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. 3D printed cork/polyurethane composite foams. *Materials & Design*, v. 179, p. 107905, 2019.

GAMA, Nuno et al. Recycling Cork/PLA Bio-Composites Through Dissolution–Precipitation Method. *Recycling*, v. 10, n. 1, p. 13, 2025. <https://doi.org/10.3390/recycling10010013>

GHAFFAR, Abdul; YOUNIS, Muhammad Naeem. Interaction and thermodynamics of methylene blue adsorption on oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Green Processing and Synthesis*, v. 4, n. 3, p. 209-217, 2015. doi: 10.1515/gps-2015-0009.

GIL, Luís. New cork-based materials and applications. *Materials*, v. 8, n. 2, p. 625-637, 2015. <https://doi.org/10.3390/ma8020625>

GILES, M. A.; DANELL, R. Water dechlorination by activated carbon, ultraviolet radiation and sodium sulphite: A comparison of treatment systems suitable for fish culture. *Water Research*, v. 17, n. 6, p. 667-676, 1983.

GIRGIS, Badie S. et al. X-ray diffraction patterns of activated carbons prepared under various conditions. *Carbon science*, v. 8, n. 2, p. 95-100, 2007.

GONG, Jingya et al. Preparation of high-performance nitrogen doped porous carbon from cork biomass by K₂CO₃ activation for adsorption of rhodamine B. *Industrial Crops and Products*, v. 208, p. 117846, 2024. doi: 10.1016/j.indcrop.2023.117846.

GONG, Jingya et al. Preparation of high-performance nitrogen doped porous carbon from cork biomass by K₂CO₃ activation for adsorption of rhodamine B. *Industrial Crops and Products*, v. 208, p. 117846, 2024.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. et al. Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons. *Applied surface science*, v. 265, p. 731-737, 2013.

GUL, Ayesha et al. Recent advancements in the applications of activated carbon for the heavy metals and dyes removal. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 186, p. 276-299, 2022.

GUO, Jia; LUA, Aik Chong. Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *Journal of colloid and interface science*, v. 254, n. 2, p. 227-233, 2002. doi: 10.1006/jcis.2002.8587.

GUO, Zizhang et al. An ammoniation-activation method to prepare activated carbon with enhanced porosity and functionality. *Powder Technology*, v. 309, p. 74-78, 2017. doi: 10.1016/j.powtec.2016.12.068.

HADEBE, Lungile; CELE, Zamani; GUMBI, Bhukumuzi. Properties of porous carbon electrode material derived from biomass of coffee waste grounds for capacitive deionization. *Materials Today: Proceedings*, v. 56, p. 2178-2183, 2022. doi: 10.1016/j.matpr.2021.11.496.

HADI, Pejman et al. Significance of “effective” surface area of activated carbons on elucidating the adsorption mechanism of large dye molecules. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 1029-1037, 2015. doi: 10.1016/j.jece.2015.03.005.

HAI, Abdul et al. Date seeds biomass-derived activated carbon for efficient removal of NaCl from saline solution. *Process safety and environmental protection*, v. 129, p. 103-111, 2019. doi: 10.1016/j.psep.2019.06.024.

HAMEED, Javaria et al. Revisiting the nexus between financialization and natural Resource efficiency through the lens of financial development and green industrial optimization. *Journal of Cleaner Production*, v. 468, p. 143066, 2024. doi: 10.1016/j.jclepro.2024.143066.

HAN, Linchen et al. Exploring the impact of pore size distribution on the performance of carbon electrodes for capacitive deionization. *Journal of colloid and interface science*, v. 430, p. 93-99, 2014.

HAUPTMAN, Nina et al. Influence of dispersing additives on the conductivity of carbon black pigment dispersion. *Journal of coatings technology and research*, v. 8, n. 5, p. 553-561, 2011. Doi 10.1007/s11998-011-9330-5

Heinz Langhals, Sylvia Sprenger, and M.-T. B. (1995) ‘Perylenamidine-imide Dyes Heinz’, pp. 481–486.

Hilsendeger, L. R. (2020) Utilização de resíduo líquido de galvanoplastia no tratamento de efluentes através de processo Fenton. Universidade Federal de Santa Catarina.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

HONARPARVAR, Soraya et al. Modeling technologies for desalination of brackish water—toward a sustainable water supply. *Current opinion in chemical engineering*, v. 26, p. 104-111, 2019. doi: 10.1016/j.coche.2019.09.005.

HOSSEN, Elvin Haffez. Removal of Organic Ions Using Capacitive Deionization: An Experimental and Modeling Approach to Understand Adsorption Mechanisms. North Carolina State University, 2022.

HU, Qili et al. A critical review of breakthrough models with analytical solutions in a fixed-bed column. *Journal of Water Process Engineering*, v. 59, p. 105065, 2024.

HU, Shengchun et al. Promising honeycombed cork activated carbon for high desalination performance brackish water treatment. *Industrial Crops and Products*, v. 222, p. 119887, 2024.

HU, Zhonghua; SRINIVASAN, M. P.; NI, Yaming. Adsorption and desorption of phenols and dyes on microporous and mesoporous activated carbons. In: *Adsorption Science And Technology*. 2000. p. 274-278. doi: 10.1142/9789812793331_0055.

HUNG, Kaihsuan et al. Wide-temperature range operation supercapacitors from nanostructured activated carbon fabric. *Journal of Power Sources*, v. 193, n. 2, p. 944-949, 2009. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.083.

INAGAKI, Michio; HUANG, Zheng-hong. Carbon materials for water desalination by capacitive deionization. *New Carbon Materials*, v. 38, n. 3, p. 405-431, 2023.

JESUS, João; NUNES DA SILVA, Raquel; PINTOR, Ariana. Advances in cork use in adsorption applications: an overview of the last decade of research. *Separations*, v. 10, n. 7, p. 390, 2023. <https://doi.org/10.3390/separations10070390>

JUCHEN, Patricia T. et al. Using crude residual glycerol as precursor of sustainable activated carbon electrodes for capacitive deionization desalination. *Chemical Engineering Journal*, v. 429, p. 132209, 2022. doi: 10.1016/j.cej.2021.132209.

KAFSHGARI, Fatemeh; KESHTKAR, Ali Reza; MOUSAVIAN, Mohammad Ali. Study of Mo (VI) removal from aqueous solution: application of different mathematical models to continuous biosorption data. *Iranian journal of environmental health science & engineering*, v. 10, p. 1-11, 2013. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-10-14>

KASAEIAN, Alibakhsh et al. Solar humidification-dehumidification desalination systems: A critical review. *Energy Conversion and Management*, v. 201, p. 112129, 2019. doi: 10.1016/j.enconman.2019.112129.

KATHERESAN, Vanitha; KANSEDO, Jibrail; LAU, Sie Yon. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.

KHODABAKHSHI, Saeed; FULVIO, Pasquale F.; ANDREOLI, Enrico. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. *Carbon*, v. 162, p. 604-649, 2020.

KASAEIAN, Alibakhsh et al. Solar humidification-dehumidification desalination systems: A critical review. *Energy Conversion and Management*, v. 201, p. 112129, 2019. doi: 10.1021/ie000942c.

KIM, Choonsoo et al. Influence of pore structure and cell voltage of activated carbon cloth as a versatile electrode material for capacitive deionization. *Carbon*, v. 122, p. 329-335, 2017. doi: 10.1016/j.carbon.2017.06.077.

KIM, Minjun et al. Sorghum biomass-derived porous carbon electrodes for capacitive deionization and energy storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 312, p. 110757, 2021. doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110757.

KNOX, James C. et al. Limitations of breakthrough curve analysis in fixed-bed adsorption. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 55, n. 16, p. 4734-4748, 2016.

KWON, Sung-Hyun; CHO, Daechul. A comparative, kinetic study on cork and activated carbon biofilters for VOC degradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 15, n. 1, p. 129-135, 2009.

KYAW, Htet Htet et al. Activated carbon derived from the date palm leaflets as multifunctional electrodes in capacitive deionization system. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, v. 161, p. 108311, 2021. doi: 10.1016/j.cep.2021.108311.

LADO, Julio J. et al. Enhanced capacitive deionization desalination provided by chemical activation of sugar cane bagasse fly ash electrodes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 126, p. 143-153, 2017. doi: 10.1016/j.jaap.2017.06.014.

LAFI, Ridha; MONTASSER, Imed; HAFIANE, Amor. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. *Adsorption Science & Technology*, v. 37, n. 1-2, p. 160-181, 2019. doi: 10.1177/0263617418819227.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of solution substances. 1898.

LANGMUIR, Irving. 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. doi: 10.1021/ja02242a004.

LE, Viet Hai et al. Comparative desalination performance of activated carbon from coconut shell waste/carbon nanotubes composite in batch mode and single-pass mode. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 51, n. 9, p. 1313-1322, 2021. doi: 10.1007/s10800-021-01575-9.

LEE, Jae-Bong et al. Desalination performance of a carbon-based composite electrode. *Desalination*, v. 237, n. 1-3, p. 155-161, 2009. doi: 10.1016/j.desal.2007.11.058.

LEE, Jae-Bong et al. Desalination performance of a carbon-based composite electrode. *Desalination*, v. 237, n. 1-3, p. 155-161, 2009.

LI, Bing et al. Renovation and reuse of reactive dyeing effluent by a novel heterogeneous Fenton system based on metal modified PTFE fibrous catalyst/H₂O₂. *International Journal of Photoenergy*, v. 2013, n. 1, p. 169493, 2013. doi: 10.1155/2013/169493.

LI, Xi-ran et al. Effect of the oxygen functional groups of activated carbon on its electrochemical performance for supercapacitors. *New Carbon Materials*, v. 35, n. 3, p. 232-243, 2020.

LI, Yuqi et al. Regulating pore structure of hierarchical porous waste cork-derived hard carbon anode for enhanced Na storage performance. *Advanced Energy Materials*, v. 9, n. 48, p. 1902852, 2019.

LIEW, Rock Keey et al. Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: a comparative study of chemical versus physical activation. *Research on Chemical Intermediates*, v. 44, p. 3849-3865, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3388-y>

LIGARAY, Mayzonee et al. Energy projection of the seawater battery desalination system using the reverse osmosis system analysis model. *Chemical Engineering Journal*, v. 395, p. 125082, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2020.125082.

LIMA, Eder C. et al. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of molecular liquids*, v. 273, p. 425-434, 2019. doi: 10.1016/j.molliq.2018.10.048.

LIU, Tianyu et al. Exceptional capacitive deionization rate and capacity by block copolymer-based porous carbon fibers. *Science Advances*, v. 6, n. 16, p. eaaz0906, 2020. doi:

LIU, Xianyu et al. New insights into hierarchical pore size and level of concentration in efficient removal of toluene vapor by activated carbon. *Science of the Total Environment*, v. 853, p. 158719, 2022. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.158719.

LIU, Yong et al. Nitrogen-doped porous carbon spheres for highly efficient capacitive deionization. *Electrochimica Acta*, v. 158, p. 403-409, 2015. doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.179.

LIU, Yong et al. Recent advances of biomass derived electrode materials for capacitive deionization. *Current Nanoscience*, v. 18, n. 1, p. 2-17, 2022. <https://doi.org/10.2174/1573413716666210101120710>

LUCIANO, Milene Adriane et al. Efficiency of capacitive deionization using carbon materials based electrodes for water desalination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 859, p. 113840, 2020. doi: 10.1016/j.jelechem.2020.113840.

LUO, Feng et al. Optimizing natural resource markets: Accelerating green growth in the economic recovery. *Resources Policy*, v. 89, p. 104648, 2024. doi: 10.1016/j.resourpol.2024.104648.

LUO, Jun et al. Porous materials from thermally activated kaolinite: preparation, characterization and application. *Materials*, v. 10, n. 6, p. 647, 2017. doi: 10.3390/ma10060647.

LUO, Kunyue et al. Polyaniline/activated carbon composite based flowing electrodes for highly efficient water desalination with single-cycle operational mode. *Chemical Engineering Journal*, v. 481, p. 148454, 2024. doi: 10.1016/j.cej.2023.148454.

MA, Jie et al. Free-standing Ti₃C₂T_x MXene film as binder-free electrode in capacitive deionization with an ultrahigh desalination capacity. *Chemical Engineering Journal*, v. 384, p. 123329, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2019.123329.

MA, Junjun et al. Small particle size activated carbon enhanced flow electrode capacitive deionization desalination performances by reducing the interfacial concentration difference. *Electrochimica Acta*, v. 431, p. 140971, 2022. doi: 10.1016/j.electacta.2022.140971.

MA, Lan et al. Dynamics and model research on the electrosorption by activated carbon fiber electrodes. *Water*, v. 13, n. 1, p. 62, 2020.

MALLEK, Maryam et al. Granulated cork as biosorbent for the removal of phenol derivatives and emerging contaminants. *Journal of environmental management*, v. 223, p. 576-585, 2018. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.06.069.

MANISCALCO, M. P. et al. Evaluation of the optimal activation parameters for almond shell bio-char production for capacitive deionization. *Bioresource Technology Reports*, v. 11, p. 100435, 2020. doi: 10.1016/j.biteb.2020.100435.

BRAHMBHATT, Amit; MANOCHA, S. Development of microporous activated carbon using a polymer blend technique and its behavior towards methylene blue adsorption. *Carbon letters*, v. 12, n. 2, p. 85-89, 2011. doi: 10.5714/CL.2011.12.2.085.

MEN, Lijuan et al. N-doped porous carbon-based capacitive deionization electrode materials loaded with activated carbon fiber for water desalination applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, p. 107943, 2022. doi: 10.1016/j.jece.2022.107943.

MESTRE, Ana S. et al. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 253, p. 408-417, 2014. doi: 10.1016/j.cej.2014.05.051.

MESTRE, Ana; VOGTLANDER, Joost. Eco-efficient value creation of cork products: an LCA-based method for design intervention. *Journal of Cleaner Production*, v. 57, p. 101-114, 2013.

MIRANDA, Isabel; GOMINHO, Jorge; PEREIRA, Helena. Cellular structure and chemical composition of cork from the Chinese cork oak (*Quercus variabilis*). *Journal of wood science*, v. 59, n. 1, p. 1-9, 2013. DOI 10.1007/s10086-012-1300-8

MITRAVINDA, Tadepalli et al. Design and development of honeycomb structured nitrogen-rich cork derived nanoporous activated carbon for high-performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, v. 34, p. 102017, 2021. doi: 10.1016/j.est.2020.102017

Mohamed Nasser, S., Abbas, M. and Trari, M. (2024) 'Understanding the rate-limiting step adsorption kinetics onto biomaterials for mechanism adsorption control', *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 49, pp. 1–26. doi: 10.1177/14686783241226858.

MORALES, Dulce M.; RISCH, Marcel. Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance. *Journal of Physics: Energy*, v. 3, n. 3, p. 034013, 2021. DOI 10.1088/2515-7655/abee33

MOYO, Mambo et al. Adsorption batch studies on the removal of Pb (II) using maize tassel based activated carbon. *Journal of Chemistry*, v. 2013, n. 1, p. 508934, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/508934>

NADAKATTI, Suresh; TENDULKAR, Mahesh; KADAM, Manoj. Use of mesoporous conductive carbon black to enhance performance of activated carbon electrodes in capacitive deionization technology. *Desalination*, v. 268, n. 1-3, p. 182-188, 2011.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D.; GUNASEKARAN, R. Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from *Jatropha* husk, an agro-industrial solid waste. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 85, n. 2, p. 181-184, 2007.

NASCIMENTO, Victoria X. et al. Brilliant blue FCF dye adsorption using magnetic activated carbon from Sapelli wood sawdust. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, n. 20, p. 58684-58696, 2023. doi: 10.1007/s11356-023-26646-6.

NASRULLAH, Asma et al. Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *Journal of Cleaner Production*, v. 211, p. 1190-1200, 2019. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.094.

NEFFATI, R.; BROKKEN-ZIJP, J. M. C. Structure and porosity of conductive carbon blacks. *Materials Chemistry and Physics*, v. 260, p. 124177, 2021.

NOVAIS, Rui M. et al. Extremely fast and efficient methylene blue adsorption using eco-friendly cork and paper waste-based activated carbon adsorbents. *Journal of cleaner production*, v. 197, p. 1137-1147, 2018. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.06.278.

NTAKIRUTIMANA, Samuel et al. Editors' Choice—Review—Activated carbon electrode design: Engineering tradeoff with respect to capacitive deionization performance. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 167, n. 14, p. 143501, 2020. DOI 10.1149/1945-7111/abfbf7

OCHAI-EJEH, Faith O. et al. High electrochemical performance of hierarchical porous activated carbon derived from lightweight cork (*Quercus suber*). *Journal of Materials Science*, v. 52, n. 17, p. 10600-10613, 2017. DOI 10.1007/s10853-017-1205-4

OLIVEIRA, Igor Gabriel Silva et al. Determination of Theobromine in Cocoa Products and Tea Samples: A New Sensitive and Selective Electrochemical Sensor Approach Using Printex L6/Au and Polyaniline. Available at SSRN 5334636.

OLIVEIRA, Vanda; PEREIRA, Helena. Cork and cork stoppers: quality and performance. *Chemistry and Biochemistry of Winemaking, Wine Stabilization and Aging*, p. 223, 2020. 10.5772/intechopen.92561

OLIVELLA, M. et al. A mechanistic approach to methylene blue sorption on two vegetable wastes: cork bark and grape stalks. *BioResources*, v. 7, n. 3, 2012. doi: 10.15376/biores.7.3.3340-3354.

OMITOLA, Odunola B. et al. Adams-Bohart, Yoon-Nelson, and Thomas modeling of the fix-bed continuous column adsorption of amoxicillin onto silver nanoparticle-maize leaf composite. *Applied Water Science*, v. 12, n. 5, p. 94, 2022. doi: 10.1007/s13201-022-01624-4.

ÖZACAR, Mahmut. Contact time optimization of two-stage batch adsorber design using second-order kinetic model for the adsorption of phosphate onto alunite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 218-225, 2006.

PATEL, H. Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 19, n. 10, p. 10409-10426, 2022.

PATEL, Himanshu. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, v. 9, n. 3, p. 45, 2019.

PEGO, Matheus FF et al. Surface modification of activated carbon by corona treatment. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 91, n. 1, p. e20170947, 2019. doi: 10.1590/0001-3765201920170947.Abstract.

PEREIRA, Manuel Fernando R. et al. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, v. 41, n. 4, p. 811-821, 2003. doi: 10.1016/S0008-6223(02)00406-2.

PETRECHEN, Gustavo Pinto. Caracterização dos materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), preparação e caracterização de seus compósitos com polipropileno. 2017.

PHAM, Thi Nam et al. Coconut shell-derived activated carbon and carbon nanotubes composite: a promising candidate for capacitive deionization electrode. *Synthetic Metals*, v. 265, p. 116415, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116415>

PINTO, Cláudia et al. Cork by-products as a sustainable source of potential antioxidants. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 36, p. 101252, 2023.

PINTOR, Ariana MA et al. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water research*, v. 46, n. 10, p. 3152-3166, 2012. doi: 10.1016/j.watres.2012.03.048.

PORADA, Slawomir et al. Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization. *Energy & Environmental Science*, v. 6, n. 12, p. 3700-3712, 2013. doi: 10.1039/c3ee42209g.

QASIM, Muhammad et al. Water desalination by forward (direct) osmosis phenomenon: A comprehensive review. *Desalination*, v. 374, p. 47-69, 2015. doi: 10.1016/j.desal.2015.07.016.

QI, Yanran et al. Ameliorating the comprehensive performance of rigid polyurethane foam insulating materials by green cork for building energy conservation. *Composites Communications*, v. 52, p. 102132, 2024.

QIN, Furong et al. Pomegranate rind-derived activated carbon as electrode material for high-performance supercapacitors. *Journal of solid state electrochemistry*, v. 20, n. 2, p. 469-477, 2016. doi: 10.1007/s10008-015-3064-8.

QUAN, Cui et al. Effect of type of activating agent on properties of activated carbon prepared from digested solid waste. *Journal of Environmental Management*, v. 348, p. 119234, 2023. doi: 10.1016/j.jenvman.2023.119234.

RAJANDRAN, Prabu et al. Fixed-bed adsorption for industrial wastewater purification: an in-depth review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 22, n. 5, p. 3943-3964, 2025. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-06034-4>

RAMBABU, K. et al. Development of watermelon rind derived activated carbon/manganese ferrite nanocomposite for cleaner desalination by capacitive deionization. *Journal of cleaner production*, v. 272, p. 122626, 2020. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122626.

RAMOS, Ana et al. Environmental and socio-economic assessment of cork waste gasification: Life cycle and cost analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 249, p. 119316, 2020. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119316.

RAVIKUMAR, K. et al. Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 105, n. 3, p. 131-138, 2005.

REN, Panyu et al. Conductive carbon additives: Friend or foe of capacitive deionization with activated carbon?. *Carbon*, v. 213, p. 118191, 2023.

RIVES, Jesús et al. Environmental analysis of the production of natural cork stoppers in southern Europe (Catalonia–Spain). *Journal of cleaner production*, v. 19, n. 2-3, p. 259-271, 2011. doi: 10.1016/j.jclepro.2010.10.001.

ROMERO-OCANA, Ismael; MOLINA, Sergio I. Cork photocurable resin composite for stereolithography (SLA): Influence of cork particle size on mechanical and thermal properties. *Additive Manufacturing*, v. 51, p. 102586, 2022.

SAEED, Asma; SHARIF, Mehwish; IQBAL, Muhammad. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of hazardous materials*, v. 179, n. 1-3, p. 564-572, 2010. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.041.

SALEEM, Haleema et al. Recent advances in nanofibrous membranes: Production and applications in water treatment and desalination. *Desalination*, v. 478, p. 114178, 2020. doi: 10.1016/j.desal.2019.114178.

SALMAN, Havan H.; ISMAIL, Zainab Z. Desalination of actual wetland saline water associated with biotreatment of real sewage and bioenergy production in microbial desalination cell. *Separation and Purification Technology*, v. 250, p. 117110, 2020. doi: 10.1016/j.seppur.2020.117110.

SAMEJO, Bakhtiar Ali et al. Chicken feather-derived carbon electrodes for capacitive deionization using poly (vinyl alcohol)-glutaraldehyde as the binder. *Water Reuse*, v. 13, n. 2, p. 180-192, 2023. doi: 10.2166/wrd.2023.079.

SEIBERT, D. et al. Application of cork as adsorbent for water and wastewater treatment using ciprofloxacin as pharmaceutical model. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 22, n. 5, p. 3021-3038, 2025. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05836-w>

Sellaoui, L. et al. (2017) ‘Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies’, *Journal of Molecular Liquids*, 234, pp. 375–381. doi: 10.1016/j.molliq.2017.03.111.

SHAMSUDDIN, M. S.; YUSOFF, N. R. N.; SULAIMAN, M. A. Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H₃PO₄ activation. *Procedia Chemistry*, v. 19, p. 558-565, 2016.

SHANMUGHAM, Saravanan Ramiah; JEGADEESAN, Gautham B.; PONNUSAMI, V. Groundwater treatments using nanomaterials. In: *Nanotechnology in the Beverage Industry*. Elsevier, 2020. p. 25-49.

SILVA, Alessandra P. et al. Ultrafast capacitive deionization using rice husk activated carbon electrodes. *Separation and Purification Technology*, v. 271, p. 118872, 2021. doi: 10.1016/j.seppur.2021.118872.

SILVA, Susana Pinto et al. Cork: properties, capabilities and applications. *International materials reviews*, v. 50, n. 6, p. 345-365, 2005. doi: 10.1179/174328005X41168.

Sinaga, D. S. and Indayaningsih, N. (2022) ‘Synthesis of Conductive Carbon Sheet From Coconut Fiber with the Addition of Potassium Hydroxide (KOH) Activator’, *Journal of Technomaterial Physics*, 4(1), pp. 63–67. doi: 10.32734/jotp.v4i1.8177.

Singh, G. et al. (2023) ‘Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using chemical activation’, *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.cej.2022.139045.

SON, Hyuk Soo et al. Pilot studies on synergetic impacts of energy utilization in hybrid desalination system: multi-effect distillation and adsorption cycle (MED-AD). *Desalination*, v. 477, p. 114266, 2020. doi: 10.1016/j.desal.2019.114266.

STREIT, Angelica FM et al. New study of the adsorption mechanism of different dye molecules by high porous sludge activated carbon produced from a dairy-treatment effluent plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 5, p. 113745, 2024. doi: 10.1016/j.jece.2024.113745.

REDDY, Y. Subba et al. Sustainable mesoporous graphitic activated carbon as biosorbent for efficient adsorption of acidic and basic dyes from wastewater: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials Advances*, v. 9, p. 100214, 2023. doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100214.

SUFIANI, Omari et al. Modification strategies to enhance electrosorption performance of activated carbon electrodes for capacitive deionization applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 848, p. 113328, 2019. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113328.

SUN, Deshuai et al. Adsorption of reactive dyes on activated carbon developed from *Enteromorpha prolifera*. 2013. doi: 10.4236/ajac.2013.47A003.

SUROVIKIN, Yu V.; SYRIEVA, A. V.; LAVRENOV, A. V. The effect of superconductive carbon black on the properties of supercapacitor electrode. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC, 2020. p. 040001.

SVETLANA, Petlitckaia et al. Valorization of virgin cork by the design of cork-plaster composites. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 161, p. 111782, 2024.

TAUK, Myriam et al. Recent advances in capacitive deionization: A comprehensive review on electrode materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 6, p. 111368, 2023. doi: 10.1016/j.jece.2023.111368.

TEOW, Yeit Haan; MOHAMMAD, Abdul Wahab. New generation nanomaterials for water desalination: A review. *Desalination*, v. 451, p. 2-17, 2019. doi: 10.1016/j.desal.2017.11.041.

THACH, Nguyen K. et al. Optimizing the carbonization temperature in the fabrication of waste cotton based activated carbon used as electrode material for supercapacitor. *Наносистемы: физика, химия, математика*, v. 13, n. 5, p. 565-573, 2022. doi: 10.17586/2220-8054-2022-13-5-565-573.

THITAME, Prasad V.; SHUKLA, Sanjeev R. Porosity development of activated carbons prepared from wild almond shells and coir pith using phosphoric acid. *Chemical Engineering Communications*, v. 203, n. 6, p. 791-800, 2016. doi: 10.1080/00986445.2015.1104503.

TRAN, Hai Nguyen et al. Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π interactions. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 107, p. 168-180, 2017. doi: 10.1016/j.psep.2017.02.010.

Ugur Nigiz, F. (2020) 'Graphene oxide-sodium alginate membrane for seawater desalination through pervaporation', *Desalination*, 485(November 2019), p. 114465. doi: 10.1016/j.desal.2020.114465.

VALDERRAMA, C. et al. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: intraparticle diffusion coefficients. *Journal of hazardous materials*, v. 157, n. 2-3, p. 386-396, 2008. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.119.

VARGHESE, Anitha George; PAUL, Sherely Annie; LATHA, M. S. Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, v. 17, p. 867-877, 2019.

WANG, Gang et al. Highly mesoporous activated carbon electrode for capacitive deionization. *Separation and Purification Technology*, v. 103, p. 216-221, 2013.

WANG, Qihang et al. Honeycomb-like activated carbon with microporous nanosheets structure prepared from waste biomass cork for highly efficient dye wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, v. 416, p. 125896, 2021.

WANG, Qihang et al. Honeycomb-like cork activated carbon modified with carbon dots for high-efficient adsorption of Pb (II) and rhodamine B. *Industrial Crops and Products*, v. 196, p. 116485, 2023.

WANG, Qihang et al. Honeycomb-like cork activated carbon with ultra-high adsorption capacity for anionic, cationic and mixed dye: Preparation, performance and mechanism. *Bioresource Technology*, v. 357, p. 127363, 2022.

WANG, Qihang; HE, Danwei; MU, Jun. Hierarchically porous carbon from cork with tunable pore size and N-doped structure for adsorption of toluene and CO₂. *Separation and Purification Technology*, v. 360, p. 131256, 2025.

WANG, Yanbo et al. Biomass-derived porous carbon with a good balance between high specific surface area and mesopore volume for supercapacitors. *Nanomaterials*, v. 12, n. 21, p. 3804, 2022. doi: 10.3390/nano12213804.

WANG, Yu et al. Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics. *Chemosphere*, v. 349, p. 140736, 2024.

WEBER JR, Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, v. 89, n. 2, p. 31-59, 1963. doi: 10.1061/JSEDAI.0000430.

WILLIAMS, Ndifreke Etuk; OBA, Oluwasuyi Ayobami; AYDINLIK, Nur Pasaoglulari. Modification, production, and methods of KOH-activated carbon. *ChemBioEng Reviews*, v. 9, n. 2, p. 164-189, 2022. doi: 10.1002/cben.202100030.

WU, Bichao et al. PmPD@ Fungi-derived monolithic carbon sponge as a high-capacity carbon electrode for desalination in flow-through capacitive deionization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 5, p. 110686, 2023. doi: 10.1016/j.jece.2023.110686.

WU, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling; HU, Chi-Chang. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 80, n. 1-3, p. 95-106, 2005. doi: 10.1016/j.micromeso.2004.12.005.

XU, Bin et al. Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, v. 124, n. 1, p. 504-509, 2010. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.07.002.

XU, Jingwei et al. Three-dimensional nitrogen-doped modified activated carbon/graphene composite aerogel for highly efficient removal of indoor formaldehyde. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 13, n. 2, p. 115576, 2025. doi: 10.1016/j.jece.2025.115576.

XU, Xiang et al. Natural Honeycomb-like structure cork carbon with hierarchical Micro-Mesopores and N-containing functional groups for VOCs adsorption. *Applied surface science*, v. 565, p. 150550, 2021. doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150550.

XU, Zhihua et al. Understanding reactions and pore-forming mechanisms between waste cotton woven and FeCl₃ during the synthesis of magnetic activated carbon. *Chemosphere*, v. 241, p. 125120, 2020. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125120.

YUAN, Xun et al. Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons. *Journal of colloid and interface science*, v. 310, n. 1, p. 83-89, 2007. doi: 10.1016/j.jcis.2007.01.069.

YANG, Hui et al. Study on combined freezing-based desalination processes with microwave treatment. *Desalination*, v. 475, p. 114201, 2020. doi: 10.1016/j.desal.2019.114201.

YANG, Kun-Lin et al. Electrosorption of ions from aqueous solutions by carbon aerogel: an electrical double-layer model. *Langmuir*, v. 17, n. 6, p. 1961-1969, 2001. doi: 10.1021/la001527s.

YANG, Xin et al. Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption of Pb (II) on NKF-6 zeolite studied by batch technique. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 1, p. 86-93, 2011.

YEH, Chung-Lin et al. Improved performance in capacitive deionization of activated carbon electrodes with a tunable mesopore and micropore ratio. *Desalination*, v. 367, p. 60-68, 2015.

YOON, Hongsik et al. Effect of activated carbon electrode material characteristics on hardness control performance of membrane capacitive deionization. *RSC advances*, v. 13, n. 45, p. 31480-31486, 2023. doi:

YU, Fei et al. A comprehensive review on flow-electrode capacitive deionization: Design, active material and environmental application. *Separation and Purification Technology*, v. 281, p. 119870, 2022.

YUAN, Junli et al. Optimization of production, distribution, natural resources and capacity planning throughout process sector worldwide supply chains with various goals. *Resources Policy*, v. 97, p. 105187, 2024. doi: 10.1016/j.resourpol.2024.105187.

ZHAI, Wenxiang et al. Transforming wastes into functional materials: natural cork-based physical structural components and polymers. *Green Chemistry*, 2024.

ZHANG, Changyong et al. Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI)-problems and possibilities: A review. *Water research*, v. 128, p. 314-330, 2018.

ZHANG, Kun et al. Dispersion of hydrophobic conductive carbon black (CB) in polytetrafluoroethylene (PTFE) emulsion through liquid bridges and fabrication of PTFE/CB composite film for triboelectric nanogenerators. *Composites Communications*, v. 50, p. 102030, 2024.

ZHANG, Runan et al. Hydrophilic nano-porous carbon derived from egg whites for highly efficient capacitive deionization. *Applied Surface Science*, v. 512, p. 145740, 2020. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145740.

ZHANG, Runan et al. Hydrophilic nano-porous carbon derived from egg whites for highly efficient capacitive deionization. *Applied Surface Science*, v. 512, p. 145740, 2020.

ZHANG, Xuefeng et al. Microporous carbon nanoflakes derived from biomass cork waste for CO₂ capture. *Science of the Total Environment*, v. 748, p. 142465, 2020.

ZHANG, Zongbo et al. Mechanism of ultrasonic impregnation on porosity of activated carbons in non-cavitation and cavitation regimes. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 51, p. 206-213, 2019. doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.10.024.

ZHAO, Lei et al. Electrolyte-wettability issues and challenges of electrode materials in electrochemical energy storage, energy conversion, and beyond. *Advanced Science*, v. 10, n. 17, p. 2300283, 2023.

ZHAO, Zeyu et al. Adsorption recovery of chlorinated volatile organic compounds on coffee ground-based activated carbon of tunable porosity. *Separation and Purification Technology*, v. 354, p. 129271, 2025. doi: 10.1016/j.seppur.2024.129271.

ZHENG, Su-Mei et al. Silkworm cocoon waste-derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon as robust electrode materials for efficient capacitive desalination. *Chemical Engineering Journal*, v. 458, p. 141471, 2023. doi: 10.1016/j.cej.2023.141471.

ZHUANG, Xin et al. Highly efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater on ordered mesoporous carbons. *Chemistry of materials*, v. 21, n. 4, p. 706-716, 2009. doi: 10.1021/cm8028577.

ZORNITTA, Rafael L.; RUOTOLO, Luis AM. Simultaneous analysis of electrosorption capacity and kinetics for CDI desalination using different electrode configurations. *Chemical Engineering Journal*, v. 332, p. 33-41, 2018. doi: 10.1016/j.cej.2017.09.067.

ZORNITTA, Rafael L. et al. Effect of electrode properties and operational parameters on capacitive deionization using low-cost commercial carbons. *Separation and Purification Technology*, v. 158, p. 39-52, 2016. doi: 10.1016/j.seppur.2015.11.043.

ZORNITTA, Rafael L. et al. High-performance activated carbon from polyaniline for capacitive deionization. *Carbon*, v. 123, p. 318-333, 2017. doi: 10.1016/j.carbon.2017.07.071.

ZORNITTA, Rafael Linzmeyer et al. Charge and potential balancing for optimized capacitive deionization using lignin-derived, low-cost activated carbon electrodes. *ChemSusChem*, v. 11, n. 13, p. 2101-2113, 2018. doi: 10.1002/cssc.201800689.

ZORNITTA, Rafael L. et al. Understanding the mechanism of carbonization and KOH activation of polyaniline leading to enhanced electrosorption performance. *Carbon*, v. 156, p. 346-358, 2020. doi: 10.1016/j.carbon.2019.09.058.

Zou, Q. (2023) 'Corn-straw-converted activated carbons with tunable porosity and N / O functionalities as high-performance supercapacitors electrode at commercial-level mass loading', *Journal of Energy Storage*, 72(PE), p. 108673. doi: 10.1016/j.est.2023.108673.