UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI
CAMPUS ALTO PARAOPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
(PPGEQ)

SÍNTESE DE COMPOSITO A BASE DE CARVÃO E ÓXIDO DE ALUMÍNIO, SUA CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM TESTE DE ADSORÇÃO DE VERMELHO CONGO EM SOLUÇAO AQUOSA

WELBERTH SANTOS LAIZO

OURO BRANCO - 2023

WELBERTH SANTOS LAIZO

SÍNTESE DE COMPOSITO A BASE DE CARVÃO E ÓXIDO DE ALUMÍNIO, SUA CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM TESTE DE ADSORÇÃO DE VERMELHO CONGO EM SOLUÇAO AQUOSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João del Rei, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de materiais.

*Bolsista UFSJ.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Bôscaro França

Coorientadora: Profª. Drª. Patrícia da Luz Mesquita

OURO BRANCO - 2023

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 39 / 2023 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.017389/2023-46

Ouro Branco-MG, 10 de maio de 2023.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **WELBERTH SANTOS LAIZO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 26 DE ABRIL DE 2023.

BANCA EXAMINADORA:

"Assinado por concordância com Ata de Defesa realizada por videoconferência
Prof. Dr. Lucas Meili
UFAL/CTEC

gov.br Documento assinado digitalmente
LUCAS MEILI
Data: 12/05/2023 09:02:07-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

(Assinado digitalmente em 11/05/2023 15:05)
ALEXANDRE BOSCARO FRANCA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1893854

(Assinado digitalmente em 10/05/2023 20:26)
JORGE DAVID ALGUIAR BELLIDO
COORDENADOR DE CURSO - TITULAR
PPGEQ (13.13)
Matrícula: 1759475

(Assinado digitalmente em 11/05/2023 18:01)
PATRICIA DA LUZ MESQUITA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1810303

Para verificar a autenticidade deste documento entre em **https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp** informando seu número: **39**, ano: **2023**, tipo: **NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA**, data de emissão: **10/05/2023** e o código de verificação: **3b6035d381**

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L189s

Laizo, Welberth Santos.
SÍNTESE DE COMPOSITO A BASE DE CARVÃO E ÓXIDO DE ALUMÍNIO, SUA CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM TESTE DE ADSORÇÃO DE VERMELHO CONGO EM SOLUÇAO AQUOSA / Welberth Santos Laizo ; orientador Alexandre Bôscaro França; coorientadora Patrícia da Luz Mesquita. -- Ouro Branco, 2023.
90 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2023.

1. Carvão. 2. Capim Elefante. 3. Alumínio. 4. Sol gel. 5. Adsorvente. I. França, Alexandre Bôscaro, orient. II. Mesquita, Patrícia da Luz, co-orient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Reconhecendo que o esforço para realização deste projeto não é somente meu, vi a necessidade de agradecer aos envolvidos direta ou indiretamente.

Primeiramente agradeço a Deus e a minha mãe que me acompanharam por toda a trajetória de vida sempre participando direta ou indiretamente. E ao meu namorado Fabiano Peixoto e sua família que sempre estiveram ao meu lado nos momentos bons e ruins sempre me apoiando de todas as formas possíveis, sem os quais eu não teria conseguido terminar este trabalho.

Agradeço também aos meus amigos e familiares que acompanharam todo meu processo de formação nesta instituição. Em especial a Ana Paula Silva Arthur e a Bruna Paloma Ribeiro que sempre estiveram presentes oferecendo suporte em todas as dificuldades e ajudando a superar todos os problemas que passei durante minha trajetória no mestrado. E ao Renan Gabriel Condé Santos pela ajuda nos processos do laboratório.

Agradeço ainda à Universidade Federal de São João del Rei - UFSJ e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelo apoio físico, através da estrutura cedida, e financeiro, por meio de concessão de bolsa de estudos, durante o meu processo de formação. E à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio.

Ao meu orientador Prof. Drº. Alexandre Bôscaro França por sempre estar disponível e disposto a ajudar na execução dos procedimentos, sem os quais não seria possível finalizar o que foi planejado. E a minha Coorientadora Prof. Drª. Patrícia da Luz Mesquita pela orientação e paciência desprendidas a mim no processo de produção deste trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálises do DEGEO/EM - Laboratório integrante da RMIc, Rede de Microscopia e Microanálise de Minas Gerais - FAPEMIG, à técnica Débora Vasconcelos e à Professora Cristiane Paula de Castro Gonçalves, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos membros componentes das bancas examinadoras, tanto da qualificação quanto da defesa, por me apontarem os caminhos que poderiam ser adotados para uma melhor elaboração deste projeto.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por todo apoio, ensinamentos e disponibilidade que mostraram durante toda minha trajetória no curso de pós-graduação. Agradeço também aos técnicos dos Laboratórios de Engenharia Química, Biotec e Química Orgânica e a Aline Renata Santos por sua disponibilidade e presteza.

A todos meu mais sincero Obrigado.

RESUMO

Carvão vegetal e alumina são compostos amplamente utilizados na indústria, como adsorventes e suportes de catalisadores, podendo atuar de forma isolada ou em conjunto com outros compostos e moléculas. Procurando aliar as capacidades adsorventes desses dois materiais, foi proposta a produção de alumina (Al_2O_3), por processo sol-gel, dentro de uma matriz carbonácea, objetivando promover aumento na remoção de vermelho congo em fase aquosa, comparativamente ao que os componentes, separadamente, podem oferecer. A metodologia empregada iniciou-se com a produção de um adsorvente com base no carvoejamento de capim elefante (*Pennisetum purpureum Schumach*). Este foi tratado com solução coloidal contendo Tri-sec-butóxido de alumínio ($C_{12}H_{27}AlO_3$), que foi geleificado com vapor d'água, e posteriormente tratado termicamente, obtendo como produto compósito final, carvão/alumínio. O adsorvente foi, então, caracterizado quanto à presença de fases cristalinas (Difratometria de Raios X), morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura), área específica e porosidade (método multipontos) e estabilidade térmica (Termogravimetria). Foi possível identificar o alumínio em sua forma boemita (AlOOH), o aumento da área específica (14,42%) e porosidade (17,03%), em relação ao carvão inicial, bem como faixa de estabilidade térmica que foi próxima dos 500°C, além disto, a presença de depósitos de compostos de alumínio nos poros se fez presente nas análises de microscopia, assim como sua dispersão por grande parte da superfície das amostras. Como aplicação do compósito, foi proposta sua utilização como adsorvente para o corante Vermelho Congo, que foi adsorvido com base nos parâmetros de T = 30±1ºC, pH = 7,00±0,01 e agitação de 150 rpm, para os testes cinéticos foi utilizada uma C_0 fixa, enquanto para os testes de formação das isotermas foram utilizadas concentrações iniciais variando entre 50 e 2000 $mg.L^{-1}$. Quanto à capacidade adsortiva, o compósito apresentou 40±3 $mg.g^{-1}$, enquanto nas mesmas condições o carvão de capim elefante apresentou remoção menor, 24±8 $mg.g^{-1}$, o que indica que o processo de impregnação gerou uma maior remoção (67%) do composto estudado. O processo de obtenção do compósito, portanto, se mostrou eficaz para o que foi proposto, bem como sua utilização como adsorvente para o vermelho congo.

Palavras-chave: Carvão; capim elefante; alumínio; sol-gel, adsorvente.

ABSTRACT

Charcoal and alumina are compounds widely used in industry, as adsorbents and catalyst supports, they can act isolated or in association with other compounds and molecules. Seeking to combine the adsorbent capabilities of these two materials it was proposed the synthesis of alumina (Al_2O_3) by sol-gel process inside a carbonaceous matrix, aiming to promote an increase removal capacity of organic contaminants in wastewater. The utilized methodology began with the production of an adsorbent charcoal of elephant grass (Pennisetum purpureum Schumach). This was treated with a colloidal solution containing aluminum Tri-sec-butoxide ($C_{12}H_{27}AlO_3$), which was gelled with water vapor and thermally treated obtaining as a final charcoal/aluminium composite. The adsorbent was characterized for different techniques X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, specific area and porosity (multipoint method) and thermogravimetry. It was possible to identify aluminum in its boehmite form (AlOOH), the increase in specific area (14.42%) and porosity (17.03%) in relation to the initial coal, as well as a range of thermal stability that was close to 500 °C and the presence of deposits of aluminum compounds in the pores was present in the microscopy analyses, as well as its dispersion over a large part of the sample surface. The composite was applied as an adsorbent for Congo Red dye which the parameters of T = 30±1ºC, pH = 7.00±0.01 and rotation of 150 rpm. The kinetic tests was performed with fixed C_0, meanwhile the isotherm formation tests was used initial concentrations ranging from 50 to 2000 $mg.L^{-1}$. The composite adsorptive capacity found was 40±3 $mg.g^{-1}$, under the same conditions the elephant grass charcoal showed a lower removal, 24±8 $mg.g^{-1}$. This data indicates a greater removal (67%) of the dye for studied compound. The process was successful formed the composite and was capable of remove Congo Red dye in aqueous solution.

Keywords: Charcoal; elephant grass; alumina; sol-gel, adsorbent.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barret, Joyner e Halenda

CA – Carvão ativado

CCE – Carvão de capim elefante

CCEAl – Compósito de capim elefante

DRX - Difratometria de raios X

FTIR - Infra vermelho por transformada de *Fourier*

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PCZ – Ponto de carga zero

pH – Potencial Hidrogeniônico

pH_{PCZ} – Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero

pH_i – Potencia hidrogeniônico inicial

pH_f – Potencia hidrogeniônico final

PPO – Pseudo-primeira ordem

PSO – Pseudo-segunda ordem

SQR – Soma dos quadrados dos resíduos

TGA – Análise termogravimetrica

TSBA – Tri-sec-butóxido de alumínio

VC - Vermelho congo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma das formas de ativação do carvão composto pelos processos químico, físico e físico-químico. 23

Figura 2: Esquema com as etapas de ativação química de um composto genérico..... 24

Figura 3: Relação entre as aplicações mais comuns do carvão ativado entre os anos de 1985 e 2016..... 25

Figura 4: Produtos obtidos pelo método sol-gel. 28

Figura 5. Fórmula estrutural do corante aniônico VC. 31

Figura 6: Fórmulas estruturais do corante VC apresentando sua tautômeria. . 31

Figura 7: Desenho esquemático da adsorção, onde os algarismos representam os adsorvatos e as formas hachuradas, as superfícies do adsorvente. 35

Figura 8: Etapas da cinética de adsorção, A-transferência de massa externa, B-Difusão no poro, C-Difusão na superfície..... 37

Figura 9: Representação dos tipos de Isotermas de adsorção. 39

Figura 10: Etapas componentes do processo estudado de produção do compósito carbono-metálico..... 42

Figura 11: Esquema representando as etapas iniciais correspondentes a preparação da biomassa..... 43

Figura 12: Capim elefante *in natura* que pode ser visto ao redor do *campus* (A), após a coleta (B) e subdividido para secagem (C)..... 44

Figura 13: Esquema das etapas de carvoejamento e guarda do carvão antes da impregnação..... 45

Figura 14: Fluxograma da forma de escolha dos reagentes para o processo sol-gel. 47

Figura 15: Fluxograma esquemático das etapas do processo de impregnação do CCE..... 48

Figura 16: Equipamento elaborado para tratamento do carvão através de passagem de vapor..... 49

Figura 17: Esquema do funil de Buchner em funcionamento 50

Figura 18: CCE obtido a partir da pirólise da biomassa. 55

Figura 19: Soluções resultantes da mistura entre TSBA e os solventes (A) acetona, (B) hidróxido de amônio e (C) toluol. 56

Figura 20: Soluções base com diferentes concentrações dos componentes. Composições de 2/1/3(A); 1/2/3(B); 1,5/1,5/3(C); 1/1/1(D) e 3/1/6 (E) em massa para Acetona/Benzeno/TSBA..... 57

Figura 21: Curvas de DRX obtidas para o CCE, $CCEAl_{int}$ e CCEAl e o padrão cristalográfico da Boemita (linhas horizontais), demonstrando as semelhanças entre eles..... 59

Figura 22: Diagrama da sequência de fases das aluminas de transição. 60

Figura 23: Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para o CCE e CCEAl (adsorção e dessorção)..... 63

Figura 24: Degradação térmica do CCE e $CCEAl_{int}$ em atmosfera diferentes atmosferas. (A) oxidante para o $CCEAl_{int}$ e (B) não oxidante para os dois compostos..... 66

Figura 25: Imagem de microscopia da superfície do CCE (A) e CCEAl (B). 68

Figura 26: Imagem de MEV do CCEAl contendo alguns poros preenchidos com alumínio..... 69

Figura 27: Micrografia das composições elementares das amostras de carvão representando (A) O, (B) Pb, (C) Si, (D) S, (E) Mg, (F) Ca, (G) K..... 71

Figura 28: Microscopias representando as composições elementais das amostras pós tratamento do compósito, com ampliações de 160 vezes (A e B) e 650 vezes (C e D), ressaltando os elementos Alumínio em (A) e (C) e Oxigênio em (B) e (D). 72

Figura 29: Variação de pH no equilíbrio (pH_f) para diferentes valores de pH inicial utilizando como adsorvente CCE e CCEAl..... 73

Figura 30: Isotermas de adsorção e ajuste dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich (T = 30±1 ºC, pH = 7,00±0,01, agitação = 150±1 rpm, t_e = 24 h)..... 75

Figura 31: Estudo e modelagem cinéticas para o sistema CCEAl – VC (C_0 = 500 $mg.L^{-1}$, T = 30±1 ºC, pH = 7,00±0,01, agitação = 150±1 rpm)..... 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fases da conversão da madeira para carvão vegetal 21

Tabela 2: Dados estruturais dos carvões 61

Tabela 3: Comparação entre parâmetro morfológico de adsorventes derivados de diversas biomassas. 62

Tabela 4: Perda de massa durante o processo de análise termogravimétrica dos compostos. 67

Tabela 5: Parâmetros da modelagem dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos experimentalmente. 76

Tabela 6: Comparação entre os modelos de PPO e PSO ordem para os dados cinéticos obtidos experimentalmente. 78

Sumário

1. INTRODUÇÃO 13

2. OBJETIVOS 17

2.1 OBJETIVO GERAL 17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 17

3. REVISÃO BIBLIGRÁFICA 18

3.1 BIOMASSA 18
3.2 PROCESSO DE CONVERSÃO DE BIOMASSA 20
3.3 CARVÃO VEGETAL E CARVÃO ATIVADO (CA) 22
3.4 MATERIAIS SÓLIDOS IMPREGNADOS 26
3.5 FORMAÇÃO DE SOL-GEL 27
3.6 RESÍDUOS INDUSTRIAIS E EFLUENTES ORGÂNICOS 28
3.7 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES ORGÂNICOS 33
3.8 ADSORÇÃO 34
3.8.1 Modelos cinéticos de adsorção 37
3.8.2 Modelos de isotermas de adsorção 38
3.9 ÓXIDO DE ALUMÍNIO 40

4. MATERIAL E MÉTODOS 41

4.1 PRODUÇÃO DO CARVÃO 42
4.1.1 Preparo da Biomassa 43
4.1.2 Carvoejamento 44
4.2 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO 46
4.2.1 Seleção de Solventes para Produção de Alumina por Sol-Gel 46
4.2.2 Impregnação da Solução (Sol) na Matriz Carbonácea 47
4.2.3 Geleificação 48
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 51
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO 52
4.4.1 Estudos cinéticos e de equilíbrio em batelada 53
4.4.2 Modelos cinéticos de adsorção 53
4.4.3 Modelos de isotermas de adsorção 53

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 55

5.1 PRODUÇÃO DO CARVÃO 55
5.2 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO 56
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 58
5.3.1 Análise de Difração de Raios X 58
5.3.2 Análise de Porosidade e Área Específica 60
5.3.3 Análise Termogravimétrica 64
5.3.4 Análise de Morfologia e Análise Elementar 67
5.3.5 pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) 73
5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO 75
5.4.1 Estudos de equilíbrio de adsorção 75
5.4.2 Estudo cinético 77

6. CONCLUSÕES 80
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 82
REFERÊNCIAS..... 83

1. INTRODUÇÃO

Os processos de industrialização e consequente aumento da intervenção humana geraram grandes impactos ambientais, provocados pelo despejo de rejeitos industriais em rios, no solo e no ar. No início da industrialização seu descarte era feito de forma indiscriminada e hoje existe uma grande preocupação de tratar esses resíduos antes de reintegrá-los ao meio ambiente. Porém, nos casos em que esta descontaminação não é feita com efetividade, esses contaminantes são despejados diretamente na natureza, o que tem agravado a poluição nas últimas décadas, fator que pode ser verificado facilmente observando os quadros de contaminação do ar, água e solo em todo o mundo (DIAS, 2011; GUPTA *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2023; SILVA, JOÃO PAULO SOUSA DA *et al.*, 2021; SOUSA *et al.*, 2021).

Hoje, apesar de existirem diversas formas de tratamento, por vezes ele é dificultado pelas características dos contaminantes. Alguns exemplos são os metais tóxicos, além de benzeno, tolueno, etil-benzeno, xileno, ânions, corantes, antibióticos e outros medicamentos, que mesmo quando encontrados em quantidades muito pequenas nos efluentes líquidos, são tóxicos e, além disto, oferecem, em alguns casos, resistência a métodos de degradação convencionais (ADEPOJU; IBRAHIM, 2019; GUPTA *et al.*, 2022; NASCIMENTO *et al.*, 2014; SOUSA *et al.*, 2021).

Os corantes em especial dificultam o tratamento dos efluentes devido à sua resistência à biodegradação, ao calor e a alguns agentes oxidantes, além disto ainda são capazes de conferir coloração quando dissolvidos em líquidos, mesmo em quantidades muito pequenas, causando problemas ao meio ambiente pela eutrofização de corpos hídricos e de possível toxicidade para animais e plantas(ABRIL *et al.*, 2022; AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2021; BERRADI *et al.*, 2019; CORDA; KINI, 2018; CRUZ *et al.*, 2019; DÁVILA; NUNES; FÉRIS, 2019).

Estas limitações existentes nos métodos de tratamento convencionais forçaram a procura por inovações e melhoramentos de processos e desenvolvimento de novos meios e/ou materiais para tratamento. Como exemplo, citam-se as

operações de separação, como a adsorção, amplamente empregada no tratamento de efluentes, por suas vantagens como baixo custo, eficiência, versatilidade e fácil operação sendo encontrados diversos estudos para esta aplicação (ABD-ELHAMID *et al.*, 2020; MELO; FERREIRA, 2021; SILVA, JOÃO PAULO SOUSA DA *et al.*, 2021; SOUSA *et al.*, 2021; SOUZA, CRISTIELE COSTA DE; MACHADO, 2020).

Dentre os adsorventes utilizados no tratamento de efluentes industriais, o carvão tem se mostrado de grande interesse por seu caráter versátil. Ele se fez presente desde o início da história humana, atuando como fonte de energia para os processos de cocção, aquecimento e como fonte de luz (RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019; SANTOS; HATAKEYAMA, 2012), mas foi com o passar dos anos que surgiram evoluções tecnológicas que permitiram aumentar a gama de atuação deste material, que além fonte energética em equipamentos e processos industriais, passou a compor novos materiais, como adsorventes e catalisadores, por exemplo (BLACHNIO *et al.*, 2020; DONG *et al.*, 2023; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; MORAIS, RAYSSA DE MEDEIROS *et al.*, 2019; WU, ZHANSHENG *et al.*, 2021), bem como se tornou parte de produtos como cosméticos e medicamentos (CORDA; KINI, 2018).

O carvão possui ampla gama de utilizações, por suas características e processo produtivo serem bem estudados e definidos, sendo possível alterar suas propriedades para melhor atender o processo em que será aplicado (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012). Além disto, vários são os precursores que podem ser utilizados para sua formação, sendo as matérias primas de origem renovável as que tem chamado mais atenção nas pesquisas recentes, principalmente as que seriam descartadas, já que sua utilização diminui o custo de sua produção e sua aquisição é facilitada, sendo interessantes principalmente os que não requerem processos específicos de obtenção ou refino (BLACHNIO *et al.*, 2020; CRUZ *et al.*, 2019; SOUZA, IGOR ARRUDA; SANTOS; SANTOS, 2020).

Assim, algumas biomassas não convencionais, têm chamado bastante atenção dos pesquisadores, devido ao menor custo, produção contínua, fácil cultivo e maior disponibilidade, quando comparados com madeiras tradicionais e nobres, por exemplo, tornando seu uso no carvoejamento vantajoso. Outro ponto importante que favorece sua utilização é o carvão ser passível de manipulações

como impregnação, lavagem ácida, básica ou tratamento por vapor, além de outros métodos, o que confere a ele características singulares que facilitam sua atuação em processo mais específicos (AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2021; HEYLMANN *et al.*, 2021; PETROLINI, 2019; VIEIRA *et al.*, 2020).

Pensando nisto, pesquisadores tem cada vez mais buscado por associações entre técnicas, visando promover um melhoramento das características intrínsecas dos adsorventes, permitindo uma abrangência cada vez maior de utilização (ANFAR *et al.*, 2019; DONG *et al.*, 2023; GHEITASI *et al.*, 2022; HASSAN *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2023; MAQBOOL *et al.*, 2022). Uma das vertentes que tem ganhado atenção é a impregnação com metais, que pode trazer ganhos quanto ao aumento da capacidade adsortiva e da gama de substâncias a serem adsorvidas, devido à modificação das características eletrostáticas da superfície dos materiais (QIAN *et al.*, 2023; SADRAEI *et al.*, 2019; SAWOOD; MISHRA; GUPTA, 2021; ZENG *et al.*, 2023).

Dentre os metais, alguns são mais comumente utilizados em impregnações, como é o caso do alumínio e titânio (ENCARNACIÓN, 2014). O alumínio, nas suas várias formas de estrutura de óxidos, apresenta características físicas e químicas interessantes para os processos adsortivos (PINHEIRO, 2015; SAUD; MAJDI; SAUD, 2019), como seu caráter anfótero, responsável por sua capacidade de transferir prótons da superfície do sólido para a molécula adsorvida ou de receber elétrons da mesma, favorecendo sua interação (BESSE, 2014; SADRAEI *et al.*, 2019).

Contudo, para que a formação de compósitos aconteça de forma satisfatória, é importante fazê-la por meio de métodos eficazes para cada sólido. São vários os processos utilizados para a incorporação como impregnação seca, com solução em excesso, sucessiva, por molhamento incipiente, por percolação, por deposição por reação seletiva e por co-impregnação (PEREIRA, 2011), cada um gerando produtos singulares devido às suas limitações e especificidades metodológicas, fazendo com que haja a necessidade de desenvolvimento e aprimoramento de cada método, para promover menor variação do produto final e, consequentemente, obter um composto com as características mais próximas das planejadas.

Um método bastante utilizado é a impregnação com solução em excesso (DONG *et al.*, 2023; YANG, FAN *et al.*, 2023; ZENG *et al.*, 2023), já que favorece o transporte de massa para o interior do material e, consequentemente, que a substância solubilizada consiga permear o interior do sólido. Por outro lado, o método traz consigo a limitação de manutenção da solução estática até que haja a deposição do composto desejado na superfície do sólido, tornando necessária a utilização de outras técnicas para potencializar este processo.

Desta forma, processos como o de sol-gel podem ser empregados, pois, ao gelificar a solução, possibilita que o material não seja removido durante os processos posteriores, como o de secagem, visto que o gel se mantém aderido à superfície do sólido, favorecendo a estase dos metais em seu interior. Porém, é necessário verificar qual o processo sol-gel que melhor se adequa ao material desejado, já que são diversas as variáveis de sua síntese.

Devido aos desafios que esse processo apresenta, este estudo foi formulado para desenvolver um método que combina impregnação via úmida e tratamento com vapor de água, promovendo a síntese sol-gel na estrutura do carvão, visando uma maior variabilidade em sua aplicação como adsorvente, visto que o compósito formado apresenta alteração de características superficiais de forma vantajosa, possibilitando aumentar a gama de compostos passíveis de tratamento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar um material misto de carvão vegetal e alumínio para estudar sua aplicação como adsorvente do corante vermelho congo.

2.2 Objetivos Específicos

Produzir carvão a partir de capim elefante (*Pennisetum purpureum Schumach*).

Testar a deposição de alumínio pelo método sol-gel no interior dos poros do carvão obtido.

Caracterizar o produto obtido quanto à composição, morfologia e pH ideal de utilização como adsorvente.

Determinar a capacidade de remoção de vermelho congo em meio aquoso analisando a capacidade adsortiva do material sintetizado.

3. REVISÃO BIBLIGRÁFICA

3.1 Biomassa

A biomassa está ligada à produção de energia desde o início da humanidade, sendo utilizada na cocção de alimentos e iluminação (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012). Ela pode ser definida como qualquer fonte renovável de carbono, que possa ser utilizada na forma de combustível e obter novos produtos, ou ainda, por qualquer material constituído por substâncias de origem orgânica, variando a interpretação conforme a perspectiva de geração de energia ou ecológica. Ela pode ter fonte animal ou vegetal, sendo obtida através de vegetais lenhosos, não-lenhosos, resíduos orgânicos e biofluidos, tendo sua composição variável dependendo da fonte (VIEIRA, 2017).

Nos vegetais essa composição varia conforme os carboidratos que a constituem, sendo a sacarose correspondente ao dissacarídeo mais abundante na sua forma pura, sendo representando pelo açúcar que utilizamos no dia-a-dia, o amido e a celulose, por sua vez, são os representantes mais comuns dos polissacarídeos, tendo o amido função de reserva energética enquanto a celulose é utilizada com função estrutural (BARBOSA, 2011). Outros constituintes da biomassa vegetal são a hemicelulose, biopolímero localizado nas paredes celulares secundárias, composto por pentoses, hexoses e ácidos urgônicos, e a lignina que é um polímero aromático originado de álcoois coniferílico, sinapílico e p-coumarílico (SCHNEIDER, 2018).

Nos processos industriais a biomassa tem ganhado bastante atenção devido a vários fatores como o baixo custo de produção, ser um material renovável e, apesar de depender de sazonalidade de produção, pode ser substituída por outra fonte similar de material orgânico, não comprometendo a produção de alimentos quando vinda de resíduos agrícolas ou cultivada em solos impróprios para a agricultura (BLACHNIO *et al.*, 2020; JUN *et al.*, 2017; NGUYEN *et al.*, 2021;

SEWU *et al.*, 2019; STREZOV; EVANS; HAYMAN, 2008). Além disto, muitas vezes estes materiais provem de descarte de outros processos, sendo assim de baixo valor agregado, diminuindo o custo de tratamento de resíduos da indústria.

Outro fator preponderante para a busca de fontes renováveis não comuns é que o corte indiscriminado de árvores pode causar danos ao meio ambiente, sendo altamente prejudicial a exploração predatória irrestrita como ocorreu na ilha de Madagascar, onde florestas foram dizimadas pela busca de madeira(SANTOS; HATAKEYAMA, 2012). Por isto é necessário verificar a viabilidade da biomassa, bem como procurar por fontes de menor impacto ambiental. Visto ela ser uma alternativa menos poluente que os combustíveis fósseis(NGUYEN *et al.*, 2021; SANTOS; HATAKEYAMA, 2012; SIEBENEICHLER *et al.*, 2017; SILVA, ÁLISON MOREIRA DA *et al.*, 2020; VIEIRA, 2017).

No Brasil o consumo de biomassa está intimamente ligado a produção de energia, sendo esta fonte responsável por cerca de 44,7% (16,4% referente a derivados de cana-de-açúcar e 8,7%, a lenha e carvão vegetal) do consumo nacional (EPE, 2022). Sendo o principal contribuinte vindo da cana-de-açúcar e derivados, tornando assim outras fontes vegetais interessantes para processos que não estão ligados à produção de energia, por não haver concorrência direta na indústria, diminuindo seu valor agregado. Tendo isto em vista, a biomassa utilizada nos estudos atuais apresenta fontes diversificadas, tais como lenha, cana-de-açúcar, papel já utilizado, derivados vegetais (folhas, cascas, galhos), gramíneas, lodo de estações de tratamento, dentre outros (KUMARI *et al.*, 2017; SANCHES, 2015; SEWU *et al.*, 2019).

Um vegetal não-lenhosos normalmente utilizado como forragem e pastagem para gado que tem se mostrado promissor para processos não ligados a produção de energia é o capim elefante, uma gramínea forrageira de nome científico *Pennisetum purpureum Schumach*, que apresenta fácil cultivo, podendo ser encontrado em regiões com condições ambientais bem distintas (NGUYEN *et al.*, 2021; ROSA *et al.*, 2019; SINCHE *et al.*, 2021; STIDA *et al.*, 2018; TESFAYE *et al.*, 2020). Sua grande utilização em alimentação animal fez com que fosse amplamente disseminado no país visto sua alta produção de matéria seca de alto valor nutritivo, ligado a qualidade do solo em que é plantado

(JUN *et al.*, 2017; MORAIS, ÉRIC GEORGE, 2021; SILVA, ÁLISON MOREIRA DA *et al.*, 2020; TESFAYE *et al.*, 2020). Sendo um limitador importante a ser respeitado para sua utilização a colheita ocorrer aproximadamente 60 dias após o plantio já que é nessa época que acontecem as maiores taxas de acúmulo diário de matéria seca desse vegetal (CAPETILLO-BURELA *et al.*, 2021; GUEVARA *et al.*, 2018; MORAIS, ÉRIC GEORGE, 2021).

Vários estudos tem apontado novas utilizações dessa biomassa como na produção de papel (CAPETILLO-BURELA *et al.*, 2021), biocombustível (FERREIRA *et al.*, 2017; KONGKEITKAJORN; SAE-KUAY; REUNGSANG, 2020; SINCHE *et al.*, 2021; STREZOV; EVANS; HAYMAN, 2008), bioenergia (FERREIRA *et al.*, 2017; GUEVARA *et al.*, 2018; NGUYEN *et al.*, 2021; VIEIRA *et al.*, 2020; WU, ZHANSHENG *et al.*, 2021), novos materiais (WU, XI QUE *et al.*, 2021; WU, ZHANSHENG *et al.*, 2021), na remoção de contaminantes (CUI *et al.*, 2016; GUEVARA *et al.*, 2018; YANG, WEN JUN *et al.*, 2020) e como alternativa ao coque (VIEIRA *et al.*, 2017).

3.2 Processo de conversão de biomassa

Para utilização em processos, seja qual for a biomassa, ela precisa ser tratada para que desenvolva as características desejadas. Normalmente se faz uso de processos termoquímicos que, por ação de calor, transformam a matéria orgânica complexa da madeira ou gramínea em compostos mais simples (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012; SILVA, ÁLISON MOREIRA DA *et al.*, 2020).

Os principais processos de conversão da biomassa são combustão, liquefação, fermentação, biodigestão, gaseificação e pirólise. Desses, o último é o método normalmente utilizado quando se quer produzir carvão, por obter compostos sólidos ricos em carbono. Ela pode ocorrer de duas formas, a carbonização, quando se utilizam baixas taxas de aquecimento para produzir um material

sólido, e a destilação seca, onde é usada uma taxa de aquecimento mais alta, produzindo material líquido (VIEIRA, 2017).

A carbonização é um processo baseado no aquecimento da madeira entre 450°C e 550°C, em ambiente fechado, com pequena quantidade ou exclusão total de ar, onde são eliminados gases e, ao final, permanecem apenas o alcatrão e o carvão vegetal (GUPTA *et al.*, 2022; SANTOS; HATAKEYAMA, 2012). Durante este processo, o principal fenômeno que ocorre é a decomposição das fibras presentes no material vegetal, eliminando seus componentes voláteis e formando o sólido rico em carbono (VIEIRA, 2017).

Durante o aquecimento ocorrem diversos fenômenos, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Fases da conversão da madeira para carvão vegetal

FASE	TEMPERATURA (°C)	FENÔMENOS E PRODUTOS
1	< 200	- poucas reações importantes - perda de umidade -fase endotérmica
2	200 até 270 – 280	-aumento de reação e na eliminação de gases -a madeira passa a cor marrom arroxeada - fase endotérmica
3	280 até 250 – 380	-importante fase de reações e grande eliminação de gases - composição de gases: centena de componentes químicos orgânicos (alguns recuperáveis) - o resíduo final dessa fase já é o carvão vegetal, mas que ainda apresenta compostos volatizáveis em sua estrutura - fase exotérmica
4	380 – 500	- redução da saída de gases - o carvão vegetal passa a sofrer uma purificação na sua composição química com a eliminação do restante dos voláteis contendo Hidrogênio e Oxigênio. O carvão torna-se mais rico em carbono em sua estrutura (carbono não volatizável ou carbono fixo) - fase exotérmica
5	> 500	- degradação do carvão -término da carbonização - fase exotérmica

Fonte: (BRITO, 1990; PETROF; DOAT, 1975; VIEIRA, 2017), adaptado.

Além disso, durante o processo de queima, a liberação dos matérias voláteis gera, principalmente, as perdas de massa e volume, sendo que em temperaturas menores ocorre a diminuição da densidade aparente e com a progressão do

aquecimento, acima de 600ºC, o volume é o mais afetado (GUPTA *et al.*, 2022; SILVA, ÁLISON MOREIRA DA *et al.*, 2020; VIEIRA, 2017).

3.3 Carvão Vegetal e Carvão Ativado (CA)

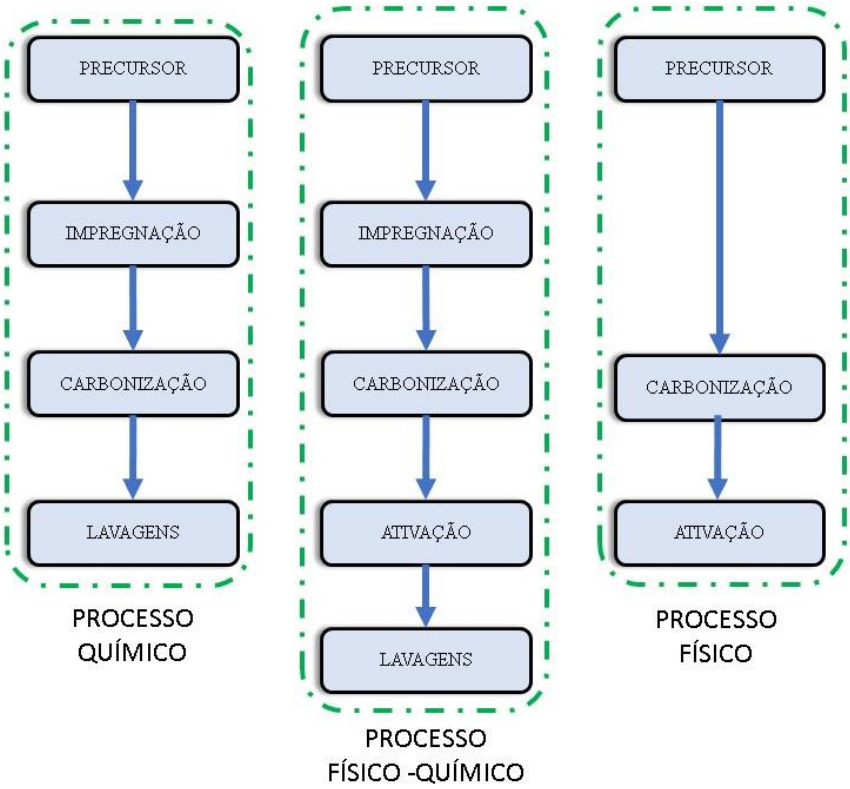
O carvão vegetal vem sendo utilizado no Brasil desde seu descobrimento, como fonte energética. O seu processo produtivo é baseado na concentração do carbono com liberação dos demais elementos químicos, sendo as madeiras que contém menor teor de cinzas e de voláteis as mais indicadas para o processo, além disto, outros fatores como a densidade e a retratibilidade também devem ser verificados para uma produção de maior rendimento (ROGÉRIO *et al.*, 2015). Para sua fabricação podem ser utilizadas diversas fontes, como madeiras, nó de pinho, eucalipto, cascas de coco e dendê, caroços de frutas, entre outros. Sendo os estudos atuais mais voltados para a produção de carvão vegetal a partir de resíduos, por promover a diminuição do custo de disposição destes (ABD-ELHAMID *et al.*, 2020; HEYLMANN *et al.*, 2021; PIMENTEL *et al.*, 2022; SEWU; BOAKYE; WOO, 2017).

Na produção do carvão vegetal as principais características a serem desenvolvidas são capacidade calorífica, visto que este substrato é utilizado para fins energéticos na maior parte de seu consumo, e resistência física, para fins de logística e utilização (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Esta última também é interessante para outra vertente de utilização do carvão, onde se promove a ativação para utilização como adsorvente e como suporte para outros materiais, como em catalisadores, por exemplo(BLACHNIO *et al.*, 2020; ZUBAIR *et al.*, 2020).

O processo de ativação do carvão normalmente ocorre de forma física ou química, na primeira é utilizado um fluxo de vapor d’água ou um gás oxidante em temperatura entre 700º e 1000 °C, formando CO e CO_2, que são liberados promovendo a abertura de poros no material, e a segunda consiste na impregnação do carvão com um agente ativador (LUCENA, 2018). Outra forma

também utilizada é a físico-química, onde ocorre a combinação das duas anteriores, em que o precursor é impregnado com o agente químico e posteriormente é feito o tratamento térmico (CÂNDIDO, 2019). Desta forma, cada processo específico de produção, juntamente com o tipo de matriz escolhida proverão propriedades específicas ao produto final (LUCENA, 2018). Na Figura 1, é mostrado um fluxograma de blocos para explicitar cada processo.

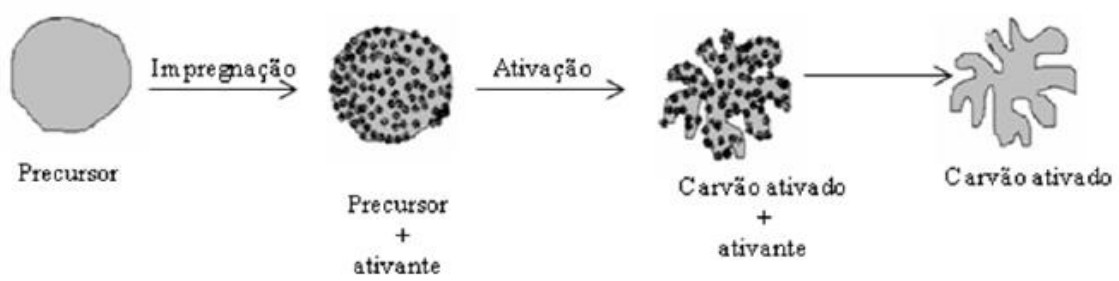
Figura 1: Fluxograma das formas de ativação do carvão composto pelos processos químico, físico e físico-químico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 2 apresenta um esquema de ativação química.

Figura 2: Esquema com as etapas de ativação química de um composto genérico.



Fonte: GONÇALVES, 2008.

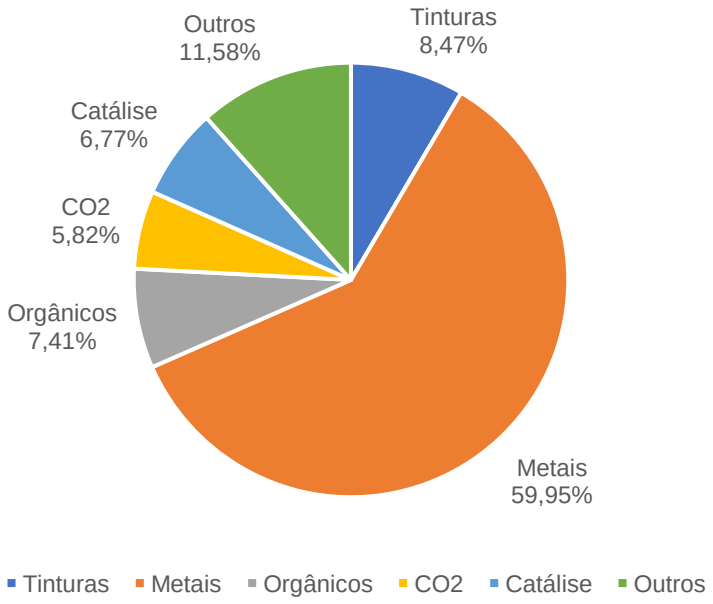
O carvão ativado pode ser caracterizado como material carbonoso poroso, que passou por algum processo para aumento de sua área específica. Sendo a ativação possível em quase todos os materiais com alto teor de carbono e o produto final contem poros de diversos tamanhos, com a proporção variando conforme o precursor (AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2021; CLAUDINO, 2003; SOUSA *et al.*, 2021; SOUZA, IGOR ARRUDA; SANTOS; SANTOS, 2020). Esses poros são normalmente classificados em micro, meso ou macroporos, com diâmetros variando entre menores que 2 nm, entre 2 e 50 nm e maior que 50 nm, respectivamente, sendo esse tamanho influente na porosidade, área específica e, consequentemente, no tamanho das partículas que pode se difundir para o interior do sólido (ACEVEDO; ROCHA; BERTOLINO, 2021; CÂNDIDO, 2019) e quanto à polaridade como higroscópicos e hidrofóbicos (KAUSHIK *et al.*, 2021; LUZ, 2009). Sendo os macroporos das partículas de carbono responsáveis por ajudar na transferência de massa para os microporos (MELO; FERREIRA, 2021; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

Pode ser dito, também, que ele possui grande capacidade adsortiva para uma gama extensa de compostos, estabilidade físico-química, superfície altamente reativa, é insípido, amorfo, microcristalino, não grafítico e de coloração preta e não pode ser caracterizado por uma fórmula química distinta (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015), tais características permitem que sejam utilizados de diversas formas como na catálise, cromatografia e sensores (ZDRAVKOV *et al.*, 2007). Como adsorventes são capazes de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas (MIORANZA, 2015), como é o caso dos processos de purificação e separação de misturas de gases e líquidos contendo compostos orgânicos

apolares e pouco polares, adsorvendo-os muito mais fortemente que a água, devido a suas características de grande área específica e relativa hidrofobia (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011) e organofilia (PINHEIRO, 2015). Essa interação está ligada a presença de heteroátomos como oxigênio, enxofre, hidrogênio, nitrogênio, halogênios e outros elementos que se apresentam como grupos funcionais na superfície do sólido (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

Segundo Gonzáles-García (2018), o carvão ativado é considerado o adsorvente universal, sendo suas aplicações mais comuns a adsorção de metais pesados, de compostos orgânicos, de tinturas e captura de CO_2, cujos valores estão apresentados na Figura 3. Outras aplicações podem ser em capacitores, suporte para catalisadores, sensores, baterias, fármacos, e adsorção de outras substâncias, como amônia e metano (SILVA, JOÃO PAULO SOUSA DA *et al.*, 2021).

Figura 3: Relação entre as aplicações mais comuns do carvão ativado entre os anos de 1985 e 2016.



Fonte: GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018, adaptado.

3.4 Materiais sólidos impregnados

Os sólidos, em sua maioria, são capazes de adsorver componentes de gases e líquidos, porém poucos tem a seletividade e capacidade exigida para tal processo (MELO; FERREIRA, 2021; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). O carvão ativado, por exemplo, possui grande capacidade e versatilidade, porém tem limitações quanto as espécies que podem ser adsorvidas, como por exemplo gases com baixos ponto de ebulição, massa molar e polaridade considerável. Nestes casos é interessante fazer a impregnação dos carvões para diminuir essas limitações, otimizando suas propriedades intrínsecas (LIU *et al.*, 2023; PEREIRA, 2011; QIAN *et al.*, 2023), que são determinadas pelo material base, reagentes utilizados, tempo de contato durante a impregnação e, ainda, impurezas inorgânicas pré-existentes (QIAN *et al.*, 2023; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

A impregnação também pode ser utilizada para gerar novas propriedades nos materiais para facilitar processos posteriores, como a magnetização do sólido, por exemplo, que facilita sua remoção de soluções aquosas (LIU *et al.*, 2023). Além disto, em alguns processos a impregnação pode ajudar na atividade do material, como em catalise por metais onde o suporte ajuda na estabilização do material (NYOMBI; WILLIAMS; WESSLING, 2019).

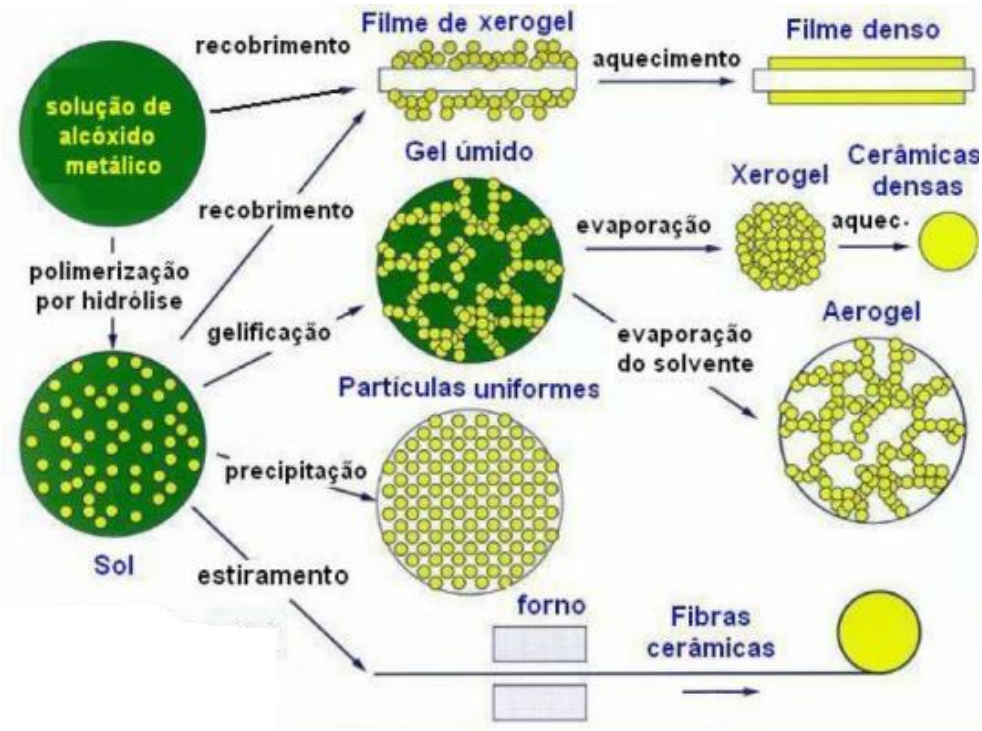
O processo de impregnação consiste na adsorção de uma solução de interesse em um suporte. Apesar dos benefícios, as técnicas de impregnação também trazem consigo alguns desafios, como a dificuldade de distribuir o metal e manter a alta área específica, e as características do material impregnado, como seletividade e atividade. Existem vários métodos para esse processo, como impregnação seca, com solução em excesso, sucessiva, por molhamento incipiente, por percolação, por deposição por reação seletiva e por co-impregnação (PEREIRA, 2011), sendo que cada uma delas tem suas especificidades, devendo ser utilizada conforme a necessidade de cada espécie e objetivo final.

3.5 Formação de sol-gel

O processo sol-gel é baseado na transição de um sistema líquido (sol) em um sistema sólido (gel), produzindo desta forma um material amorfo ou cristalino com tamanho, morfologia, estrutura e propriedades físicas e químicas características, dependentes do controle exercido no processo (SANTOS, 2016). Ele é empregado em diversos produtos, como cerâmicas densas ou maciças, vidros, filmes finos, recobrimento, pós cerâmicos e compósitos e pode ser dividido em formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e densificação (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012).

Sua formulação acontece com base em uma reação entre uma solução alcoólica, do alcóxido dos metais de interesse, com um tensoativo, que atua como direcionador molar para formação dos poros (PETROLINI, 2019). Os mais comuns de serem utilizados são o dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio (ENCARNACIÓN, 2014). Destes, o óxido de alumínio tem grande emprego na indústria, por se tratar de um material inerte de menor custo, apresentar baixa condutividade térmica, alta resistência química, física e resistividade elétrica (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012). O processo se inicia com a formação da solução coloidal e termina com o envelhecimento do gel, promovendo a formação de uma estrutura mais rígida, e sua secagem, por meio de evaporação ou secagem supercrítica. A solução coloidal inicial tem características como não difusão através de membranas semipermeáveis e suas partículas têm dimensões entre 1 e 100 nm. O gel, por sua vez, corresponde a uma estrutura rígida tridimensional, que imobiliza o solvente formando um estado entre sólido e líquido, sendo esta rede formada quando uma substância muito pouco solúvel é precipitada rapidamente (MAMANI, 2009). Na Figura 4 estão presentes diversos produtos que podem ser obtidos a partir do método sol-gel.

Figura 4: Produtos obtidos pelo método sol-gel.



Fonte: NOGUEIRA, 2013.

Esse método apresenta diversas variáveis a serem controladas durante o processo, porém as mais importantes são os tipos de precursor e solvente, a razão água-metal, temperatura, concentração inicial (C_0) dos constituintes, pH e envelhecimento. Todos estes parâmetros influenciam as características finais do gel, entretanto, apenas os precursores, a temperatura e a concentração inicial influenciam na velocidade de reação. Além disto, solventes podem ser utilizados para diminuir o tempo de secagem das amostras, visto que esta pode levar meses para ocorrer (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012).

3.6 Resíduos Industriais e Efluentes Orgânicos

Processos industriais se baseiam na utilização de insumos para produção de produtos e subprodutos, porém durante os processos também são gerados

resíduos. Estes advindos da incapacidade de transformação total das matérias primas, e, diante de sua presença, a empresa pode tomar a decisão de instalar tecnologias de tratamento para os resíduos ou intervir prevenindo a contaminação durante todo o processo produtivo (DIAS, 2011). Contudo, não importando o método utilizado, sempre há a produção de resíduos, mesmo em pequenas quantidades, e este deve ser tratado para que se enquadrem dentro dos limites estabelecidos nas normas e legislações para, então, poderem ser reintegrado ao meio ambiente (CONAMA, 2005, 2011; SOUZA, IGOR ARRUDA; SANTOS; SANTOS, 2020).

Além dos limites, as normas também estabelecem os métodos de caracterização a serem adotados para detectar a contaminação, visto que nem sempre ela é de fácil visualização, a depender do contaminante. Um caso excepcional é a mudança da coloração da água, um parâmetro que chama muita atenção, tornando este um fator que traz grande enfoque para a possibilidade de contaminação local (MELO; FERREIRA, 2021).

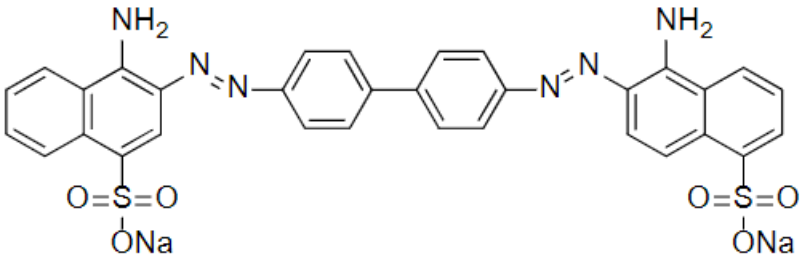
O tratamento dos resíduos industriais é uma tarefa, normalmente, complexa, visto que cada indústria possui variáveis de processo distintas, determinadas pelas matérias-primas, processo produtivo, disponibilidade de água, condições climáticas, dentre outros. Portanto, raramente as soluções de tratamento de efluentes podem ser difundidas entre todos os outros tipos de indústria (PARENTE; SILVA, 2002; SOUZA, IGOR ARRUDA; SANTOS; SANTOS, 2020). Isto, aliado ao volume de efluentes que tem aumentado de forma considerável nos últimos anos devido ao desenvolvimento industrial, geram a demanda por pesquisas focadas no seu tratamento (GONÇALVES, MARAÍSA *et al.*, 2007; KUMARI *et al.*, 2017), sendo de extrema importância o tratamento e fiscalização de como esses efluentes são incorporados aos corpos hídricos. Ainda, sem o tratamento apropriado os corantes industriais podem gerar morte da biota aquática, mudança no aspecto do corpo hídrico e desordens de saúde em plantas e animais, incluindo os seres humanos (ABD-ELHAMID *et al.*, 2020; AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2021; BERRADI *et al.*, 2019; KAPOOR *et al.*, 2022).

Dos insumos utilizados na indústria, dois componentes bastante empregados são os corantes e pigmentos. Eles são utilizados para dar coloração aos produtos e podem ser classificados de diversas formas como classe, uso,

origem, carga superficial, dentre outras. Podem ser utilizados em vários ramos industriais como alimentício, têxtil, plásticos, cosméticos, papéis e tintas, por exemplo (ABRIL *et al.*, 2022; CORDA; KINI, 2018; KAPOOR *et al.*, 2022; KUMARI *et al.*, 2017; VELOSO, 2012). Sendo os sintéticos largamente utilizados, o que se justifica pelo seu menor custo, pela infinita possibilidade de síntese com grupos específicos, que permitem uma maior gama de cores e tonalidades, maior grau de pureza, melhor fixação e pelo alto controle da fidelidade da cor. Porém, podem gerar toxicidade nos seres humanos, por meio da sua atividade intrínseca ou de seus produtos metabolizados no corpo, sendo suas principais vias de contato a oral e a dérmica (DÁVILA; NUNES; FÉRIS, 2019; KEZERLE *et al.*, 2018; ZANONI; YANAMAKA, 2016). Sendo a presença dos corante em corpos hídricos detectável mesmo em pequenas quantidades, que quando superiores a 1 $mg.L^{-1}$ tornam a água imprópria para consumo (BERRADI *et al.*, 2019; CORDA; KINI, 2018), estando presente na resolução do CONAMA (2005) que corantes antrópicos devem estar virtualmente ausentes e na resolução de 2011 (CONAMA, 2011), apesar de não estar discriminado diretamente como acontece na anterior pode ser enquadrado como material sedimentar que também deve estar virtualmente ausente.

Quanto a sua carga, podem ser divididos em catiônicos e aniônicos (ABRIL *et al.*, 2022; BERRADI *et al.*, 2019). Sendo os catiônicos capazes de adentrar o citoplasma das células causando danos (YAKOUT *et al.*, 2019), sendo considerados mais tóxicos que os aniônicos (ABRIL *et al.*, 2022; AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2021; BERRADI *et al.*, 2019). Dentre os corantes aniônicos está o vermelho congo (VC), representante da família dos corantes azos, presente em indústrias como a de papel, têxtil, plástico, borracha e médica (KEZERLE *et al.*, 2018). Sua fórmula estrutural está presenta na Figura 5.

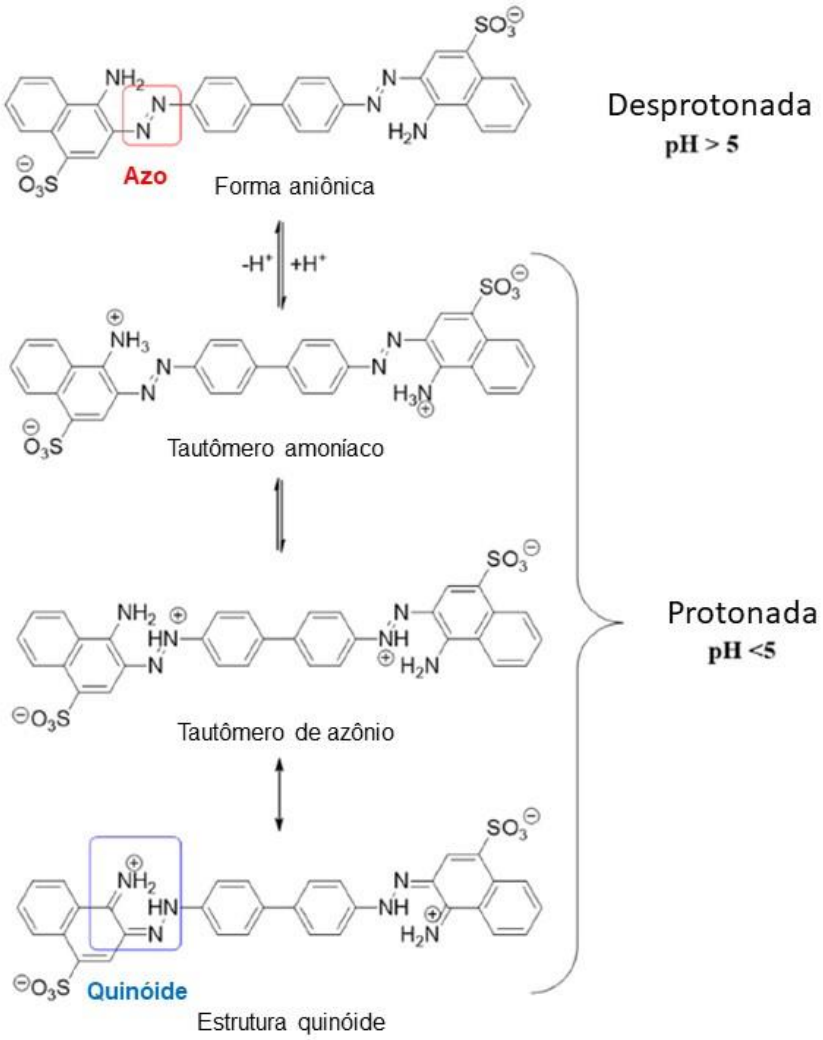
Figura 5. Fórmula estrutural do corante aniônico VC.



Fonte: KEZERLE et al., 2018.

Este corante pode ter formas intermediárias dependendo do pH da solução em que se encontra, sendo estas formas protonadas e desprotonadas presentes na Figura 6.

Figura 6: Fórmulas estruturais do corante VC apresentando sua tautômeria.



Fonte: CSILLAG et al., 2022, adaptado.

Das indústrias que utilizam corantes, no Brasil se destaca a área têxtil, estando em 2018 no décimo lugar no *ranking* mundial (MENDES JÚNIOR, 2021), e a indústria de alimentos que apresentou a maior exportação de produtos em 2020 (INDÚSTRIA, 2022).

A indústria têxtil demanda muita água para a tintura dos materiais, produzindo assim grande quantidade de efluentes líquidos. Além disto, é uma das maiores produtoras deste tipo de rejeito (BARCELLOS; CORT, 2019) e mundial (YASEEN; SCHOLZ, 2019), sendo as principais etapas geradoras de efluentes líquidos a lavagem e o tingimento (PIZATO *et al.*, 2017; SILVA, JOÃO PAULO SOUSA DA *et al.*, 2021; YASEEN; SCHOLZ, 2019). Estes efluentes contem alta carga orgânica e colorimétrica, dificultando a seleção do tratamento devido à complexidade de seus fatores (CRUZ *et al.*, 2019; DANTAS FILHO *et al.*, 2020; HASSAN *et al.*, 2021; KAPOOR *et al.*, 2022; YASEEN; SCHOLZ, 2019). Além disto, devido à sua composição complexa podem causar alergias, dermatites e câncer em humanos (PARK *et al.*, 2019).

Na indústria de alimentos, por sua vez, os corantes são utilizados para conferir, intensificar ou restaurar a cor dos alimentos. Sendo que os sintéticos têm uma maior estabilidade, uniformidade na cor conferida, alto poder tintorial, isenção de contaminação microbiológica e custo mais baixo em relação aos orgânicos. Porém, como dito anteriormente, sua utilização não deve ser feita indiscriminadamente, devido ao seu potencial mutagênico, sendo sua regulação feita regionalmente, podendo ter maior ou menor abrangência de corantes. Os corantes alimentícios são disponibilizados, também, para outras indústrias como a farmacêutica, onde atua como excipiente, e a cosmética, em xampus e batons, por exemplo (KEZERLE *et al.*, 2018; ZANONI; YANAMAKA, 2016).

3.7 Processos de tratamento de efluentes orgânicos

Devido ao grande interesse por processos de tratamento de efluentes é possível encontrar uma vasta gama de estudos baseados neste tema (BERRADI *et al.*, 2019; GUPTA *et al.*, 2022; ROJAS *et al.*, 2019; SADRAEI *et al.*, 2019; SEWU *et al.*, 2019). Estes estudos visam novas técnicas que promovam uma alta eficiência de remoção aliadas à sustentabilidade e diminuição de custo, tanto dos processos quanto dos reagentes e materiais utilizados.

Os processos de tratamento de efluentes visam a remoção e/ou separação dos poluentes de modo a atenuar o impacto de seu lançamento nos corpos receptores, sendo possível a aplicação de diversas técnicas ou a combinação entre elas para tal (ANFAR *et al.*, 2019; LUCENA, 2018; YAKOUT *et al.*, 2019). Existem várias técnicas passíveis de aplicação na remoção de contaminantes, dentre elas estão as biorreações, os processos oxidativos avançados e a adsorção. As biorreações representam a adição de microrganismos ao material contaminando-o, a fim de acelerar o processo natural de degradação, porém sofre com a ação tóxica da concentração dos contaminantes. Já os processos oxidativos avançados são baseados na produção de radicais hidroxila que modificam os contaminantes em outras substâncias, este processo tem uma boa efetividade, porém é muito oneroso quando comparado aos demais. Na adsorção, o contaminante entra em contato com o adsorvente e penetra nos seus poros, preenchendo-os e se aderindo em uma camada específica superficial ou interfacial, promovendo a sua separação do meio (CORDA; KINI, 2018; MIORANZA, 2015).

Dos métodos acima um dos mais empregados é a adsorção por carvão ativado (ABRIL *et al.*, 2022; ADEPOJU; IBRAHIM, 2019; AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2021; MELO; FERREIRA, 2021). Esse material é muito utilizado em indústrias para tratamento de efluentes orgânicos devido à sua grande afinidade com este tipo de composto. Além disto, se apresenta como um método eficiente e de relativo baixo custo, apresenta baixa geração de resíduos, eficiente remoção de substâncias e simplicidade de operação (CRUZ *et al.*, 2019; HEYLMANN *et al.*,

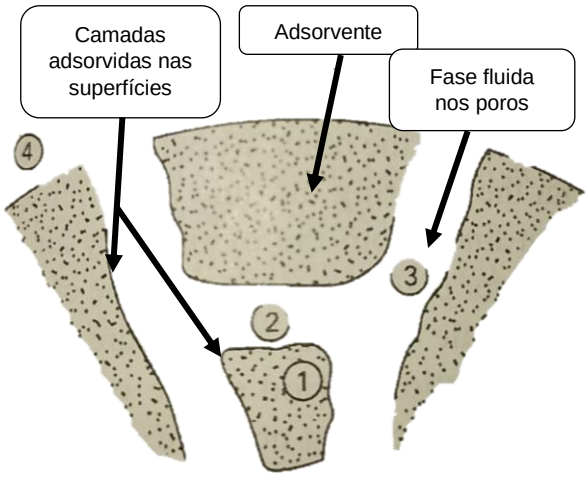
2021; YAKOUT *et al.*, 2019) e, em alguns casos apresenta a possibilidade de recuperação dos componentes adsorvidos (LUZ, 2009; TAPIA *et al.*, 2017).

3.8 Adsorção

Inicialmente os processos adsortivos eram pouco empregados, porém com o constante estudo sobre essa técnica, sua aplicabilidade se expandiu, sendo hoje utilizada para diversas finalidades, como desidratação de líquidos orgânicos, remoção de corantes e peróxidos, purificação de soluções aquosas e tratamento de efluentes (MELO; FERREIRA, 2021; RUTHVENT, 1938). Para essa vasta aplicação industrial, se justifica tanto a possibilidade de utilização de diversos tipos de resíduos sólidos para sua preparação, quanto à possibilidade, em alguns casos, da recuperação do adsorvente sem perda de sua identidade química (GONÇALVES, MARAÍSA *et al.*, 2007; MELO; FERREIRA, 2021).

A adsorção ocorre quando moléculas, átomos ou íons em um gás ou líquido se difundem e se aderem à superfície de um sólido, sendo este nomeado de adsorvente e o soluto, adsorvato. Baseia-se em fenômenos físico-químicos de transferência de massa, onde um substrato é transferido para a superfície do adsorvente (LUCENA, 2018; MELO; FERREIRA, 2021; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011; SOUZA, IGOR ARRUDA; SANTOS; SANTOS, 2020). Na Figura 7 estão representados esquematicamente os componentes da operação unitária de adsorção, a parede do adsorvente e o adsorvato.

Figura 7: Desenho esquemático da adsorção, onde os algarismos representam os adsorvatos e as formas hachuradas, as superfícies do adsorvente.



Fonte:SEADER; HENLEY; ROPER, 2011, adaptada.

A adsorção pode ser diferenciada entre física, quando o fenômeno está ligado as forças de Van der Waals, e química, quando ocorrem ligações químicas entre os compostos, sendo, em geral, o primeiro mecanismo reversível e o segundo não (ACEVEDO; ROCHA; BERTOLINO, 2021; LUZ, 2009; SILVA, JOÃO PAULO SOUSA DA *et al.*, 2021; SOUSA *et al.*, 2021). Na adsorção física, o processo ocorre rapidamente e pode ser em monocamada, que é reversível, ou multicamada, onde pode ocorrer histerese. Já na química ocorrem ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato em uma monocamada, sendo, muitas vezes, irreversível. Adsorventes comerciais se baseiam no processo de adsorção física para a separação, enquanto a catálise está mais ligada à química (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011; SOUSA *et al.*, 2021).

Existem diversos fatores que influenciam os processos adsortivos e esses englobam características do adsorvente, características do adsorvato e/ou parâmetros operacionais. O pH, por exemplo, é de grande importância por influenciar diretamente na carga da superfície do material, sendo que quando o pH está abaixo do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) há o carregamento positivo da superfície do material, enquanto acima dele as cargas são negativas (BLACHNIO *et al.*, 2020; MELO; FERREIRA, 2021; WANASSI *et al.*, 2017)

interferindo diretamente especialmente se o mecanismo de interação prevalente for eletrostático. Os poros, por sua vez, podem agir como controladores da adsorção, por definir a acessibilidade da molécula de adsorvato na superfície do sólido (MIORANZA, 2015). Outros exemplos são tamanho de partícula, área específica, estrutura, natureza do sólido, solubilidade do soluto e temperatura (CORDA; KINI, 2018; MIORANZA, 2015; SILVA, JOÃO PAULO SOUSA DA *et al.*, 2021).

Além disto, existem fatores que tornam os adsorventes adequados para uso industrial, como a capacidade de adsorção, cinética favorável, estabilidade térmica e química, resistência mecânica, morfologia compatível com o processo, minimização de incrustações e reações não desejadas, possibilidade de regeneração e baixo custo (MELO; FERREIRA, 2021; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

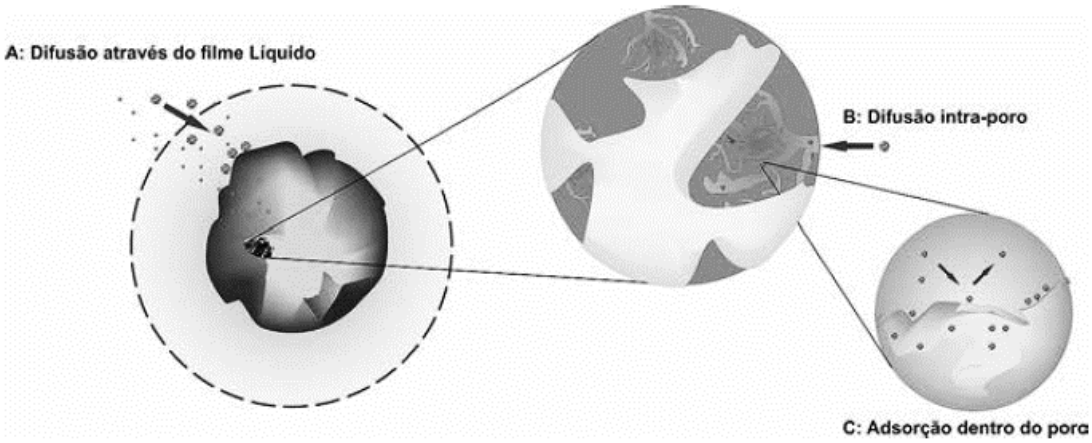
Dos adsorventes mais utilizados é possível citar o carvão (ativado ou em peneiras moleculares), peneiras moleculares de zeólitas, sílica gel, alumina ativada (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011; SILVA, JOÃO PAULO SOUSA DA *et al.*, 2021), argilas, bagaços, madeira e outros resíduos celulósicos. Sendo o carvão ativado o material que, normalmente, apresenta a maior capacidade adsortiva para grande parte dos contaminantes presentes em fase aquosa. Porém sua utilização é prejudicada, por se tornar onerosa, quando há grandes perdas durante seu processo de recuperação (GONÇALVES, MARAÍSA *et al.*, 2007).

A avaliação da adsorção normalmente é feita por ensaios de adsorção, que podem ser realizados em batelada, semi-contínuo e/ou contínuo. Sendo o primeiro realizado para pequenos volumes, úteis na obtenção de dados preliminares de pH, tempo de contato e concentração de adsorvato, bem como parâmetros como temperatura e concentração, que tem seu controle facilitado, (MESQUITA, 2016; SILVA, ISABEL PEREIRA DA, 2019).

Para descrever a remoção do contaminante com o tempo, a cinética de adsorção é descrita representada pela migração dos componentes da fase líquida para a superfície do adsorvente, sendo conduzida pelos processos de transferência de

massa externa, difusão no poro e difusão na superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SILVA, JOÃO PAULO SOUSA DA *et al.*, 2021) Figura 8.

Figura 8: Etapas da cinética de adsorção, A-transferência de massa externa, B- Difusão no poro, C-Difusão na superfície.



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014.

Já os ensaios que permitem o estudo do equilíbrio (ou seja, aqueles após o tempo de equilíbrio ter sido atingido) são realizados por meio de isotermas que relacionam a distribuição da(s) espécie(s) entre a fase sólida (a quantidade de adsorvato removido (mg) na superfície do adsorvente (g)) e a líquida (concentração de equilíbrio (mg.L-1).

Os itens 3.8.1. e 3.8.2 a seguir detalham um pouco sobre a modelagem cinética e os modelos de isotermas de adsorção.

3.8.1 Modelos cinéticos de adsorção

Os modelos cinéticos objetivam obter informações sobre a taxa de adsorção (ABD-ELHAMID *et al.*, 2020). Os modelos mais comumente usados são os de pseudo-primiera ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) (MESQUITA, 2016), são equações de taxas estabelecidas para adsorção em sistemas

sólido/líquido e podem ser descritas pelas equações 1 e 2 (AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2021; MESQUITA, 2016).

$$ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1.t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e^2} + k_2.t \quad (2)$$

Onde:

q_e e q_t = são as quantidades de sólidos adsorvidos no equilíbrio e no tempo t dadas em $mg.g^{-1}$;

k_1 e k_2 = são as constantes de taxa de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, dadas em min^{-1} e $g.mg^{-1}.\ min^{-1}$).

3.8.2 Modelos de isotermas de adsorção

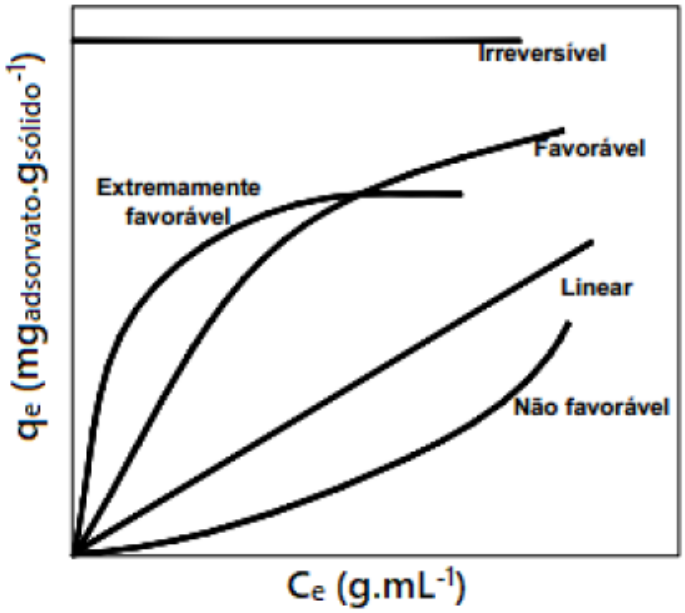
Os ensaios de equilíbrio de adsorção permitem a análise por isotermas, que são utilizadas para verificar a relação entre a quantidade de soluto adsorvido e a concentração de adsorvato no equilíbrio. Os modelos mais comumente utilizados são as isotermas de Langmuir e Freudlich, por dependerem apenas de dois parâmetros e, no caso da primeira, ser capaz de prever a capacidade máxima de adsorção do material baseado no comportamento dos dados experimentais (PINTO, 2020). Contudo existem diversos outros modelos matemáticos para descrever as isotermas como Brunauet-Emmet-Teller (BET), Henry, Langmuir-Freudlich, Redlich-Peterson, Sips, Temkin, sendo que cada um deles possui características únicas, não são universais sendo necessário verificar o melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais (MESQUITA, 2016; VALVERDE, 2020).

O modelo de Langmuir é baseado nas considerações: adsorção em monocamada, com sítios de mesma energia, que só aceitam uma molécula, não havendo mudança de sítio após a adsorção nem interação entre elas. Já o

modelo de Freundlich é uma forma limitada do modelo de Langmuir que considera a heterogeneidade da superfície, podendo ser aplicada somente em faixas de pressão e concentração limitadas (SOUZA-NETO, 2012).

A classificação das isotermas pode variar em isotermas linear, que é proporcional a quantidade de soluto, irreversível, independe da quantidade dele, favorável e extremamente favorável, onde a capacidade adsortiva é alta mesmo em baixas concentrações de adsorvato, e não favorável, quando a adsorção depende de uma carga maior de soluto (PINTO, 2020; VALVERDE, 2020). Na Figura 9 estão representados os formatos dessas isotermas.

Figura 9: Representação dos tipos de Isotermas de adsorção.



Fonte: MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2004 *apud* VALVERDE, 2020.

Já para os modelos de isoterma foram adotados os modelos de Langmuir e Freundlich, contidos nas equações 3 e 4 (AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2021).

$$q_e = \frac{q_{máx} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

C_e = Concentração no equilíbrio.

q_e = capacidade adsortiva no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

$q_{máx}$ = capacidade adsortiva máxima do sistema ($mg.g^{-1}$);

k_L = constante de equilíbrio ($L.mg.g^{-1}$);

n = fator de heterogeneidade ($mg.L^{-1}$);

k_F = constante de Freundlich ($L.mg^{-1}$).

3.9 Óxido de Alumínio

O alumínio já era utilizado desde as civilizações antigas, como a grega e a romana, contudo em processos industriais data do final do século XIX, sendo o processo Bayer utilizado até os dias atuais tanto na produção de alumina, pra a indústria metalúrgica, quando o hidróxido de alumínio para a indústria química (PINHEIRO, 2015).

A Alumina, ou óxido de alumínio, tem fórmula Al_2O_3 e tem caráter anfótero, no seu processo de obtenção pode apresentar diversos graus de hidratação, dependendo das condições de processo, sendo a sequência de aluminas de transição formadas altamente dependente dos precursores (BESSE, 2014).

Apresenta alta estabilidade térmica, resistividade elétrica e resistência química e baixa condutividade térmica, sendo obtido em diversas formas apresentando a α como a mais estável, mas existem outras como a gama (*γ*), delta (*δ*), theta (*θ*) e *kappa* (*κ*) (PINHEIRO, 2015; SAUD; MAJDI; SAUD, 2019). Sua utilização em suportes catalíticos se deve à facilidade de controle de suas propriedades texturais e boa resistência mecânica, térmica e hidrotérmica, sendo que das aluminas de transição a mais utilizada como suporte em processos catalíticos é a *γ*-alumina (BESSE, 2014).

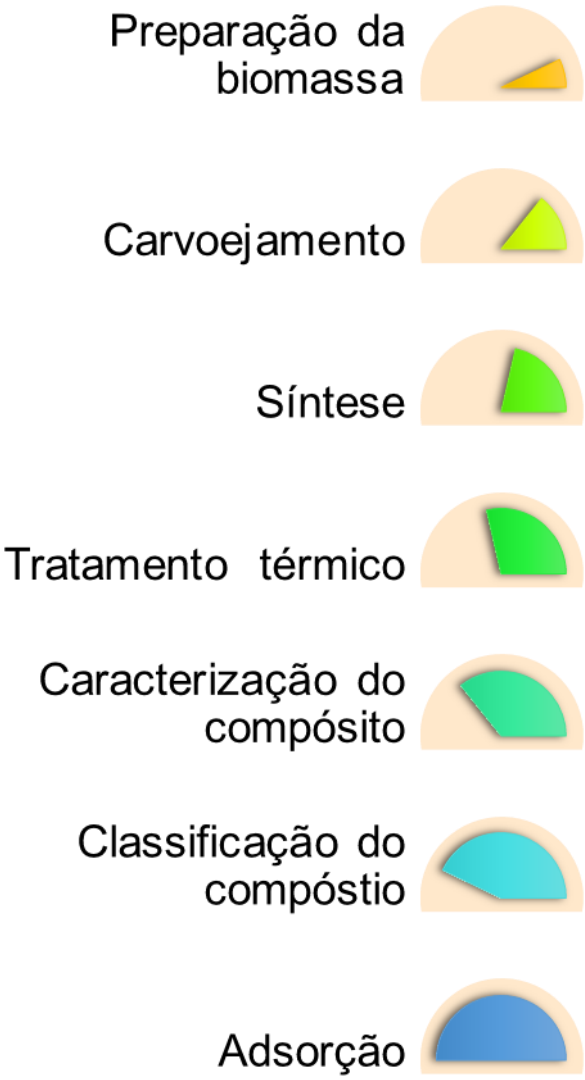
Ela pode ser utilizada para fabricar refratários, abrasivos, porcelanas e cerâmicas avançadas, dentre outros, e como adsorvente é utilizada principalmente na desidratação de gases e pode ser obtida diretamente da bauxita ou do monoidrato (PINHEIRO, 2015; SAUD; MAJDI; SAUD, 2019). Ela

também se torna interessante em alguns processos por sua capacidade de transferir prótons da superfície do sólido para a molécula adsorvida ou de receber elétrons delas, favorecendo a interação (SADRAEI *et al.*, 2019).

4. MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi executado visando a transformação de matéria orgânica de capim elefante em um compósito adsorvente composto de CCE e óxido de alumínio. Para tanto foram executados os processos que podem ser vistos na Figura 10.

Figura 10: Etapas componentes do processo estudado de produção do compósito carbono-metálico.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.1 Produção do Carvão

A produção do carvão desde a colheita da biomassa até a obtenção do carvão está descrita nos itens 4.1.1 e 4.1.2.

4.1.1 Preparo da Biomassa

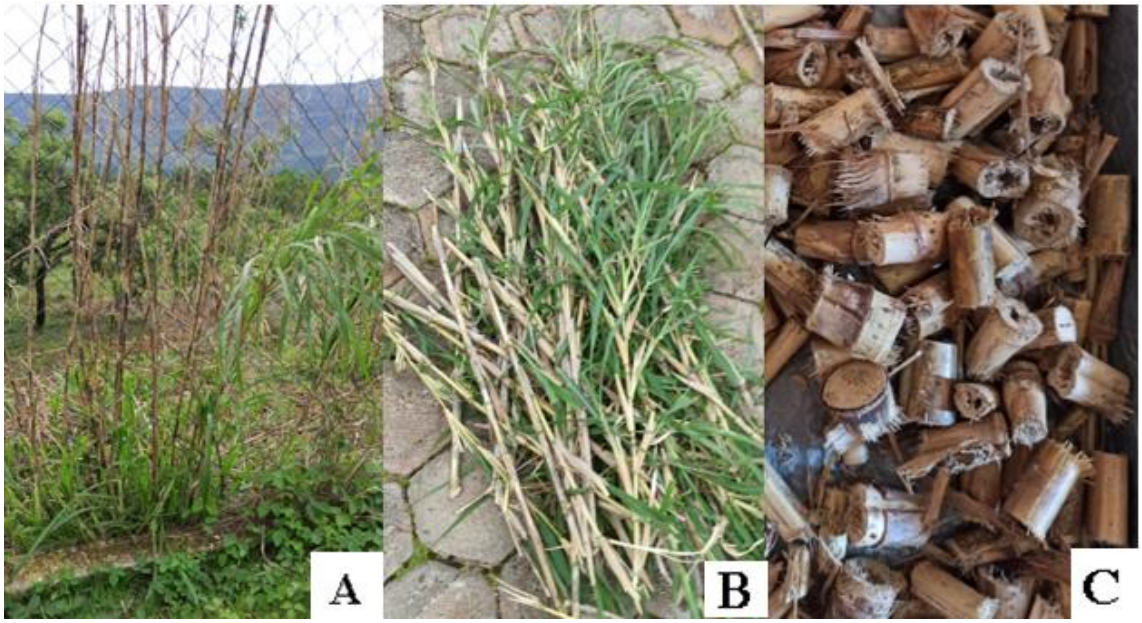
Para a preparação da biomassa foram seguidos os passos contidos no Fluxograma da Figura 11.

Figura 11: Esquema representando as etapas iniciais correspondentes a preparação da biomassa.

Fonte: Elaborado pelo autor

O material orgânico utilizado na fabricação das amostras foi obtido por coleta ativa de capim elefante que tem grande disseminação nas imediações do *Campus* Alto Paraopeba, conforme pode ser visto na Figura 12.

Figura 12: Capim elefante *in natura* que pode ser visto ao redor do *campus* (A), após a coleta (B) e subdividido para secagem (C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

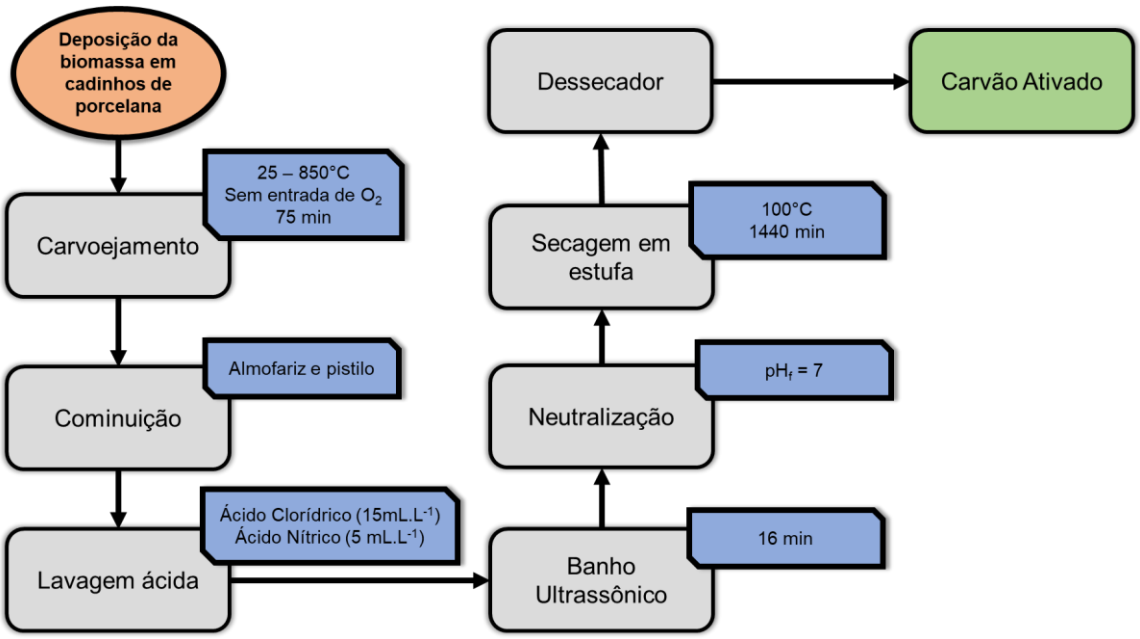
Para sua efetiva utilização foi necessário colher espécimes que possuíam o caule amarelado, com divisões bem definidas, mais firmes ao toque e com poucas folhas.

O material orgânico após a coleta, teve suas folhas retiradas e descartadas e, posteriormente, foi cortado em fragmentos de aproximadamente 2 cm, que podem ser visualizados na Figura 12c. Os fragmentos foram secos a temperatura ambiente por 14 dias e reservados para o carvoejamento.

4.1.2 Carvoejamento

O processo de carvoejamento da biomassa e purificação do carvão obtido, tem suas etapas de preparação apresentadas no fluxograma de processo da Figura 13.

Figura 13: Esquema das etapas de carvoejamento e guarda do carvão antes da impregnação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A biomassa foi acondicionada em cadinhos de porcelana com tampa de aço e pirolisada em forno tipo mufla Autonics, modelo TC4S, com rampa de 10 ºC.min^{-1}, iniciando em 25ºC até 850ºC, permanecendo nesta temperatura durante 75 minutos, na presença do oxigênio contido inicialmente no cadinho, limitada pelos acessos do próprio equipamento. O carvão obtido, após o resfriamento, foi cominuído com uso de almofariz e pistilo e em sequência peneirado para padronização da granulometria. Após o carvoejamento e cominuição foi feita a imersão do material em água régia de concentração 20 mL.L^{-1} (15 mL.L^{-1} de ácido clorídrico e 5 mL.L^{-1} de ácido nítrico), para retirada de cinzas e demais contaminantes básicos que pudessem estar presentes no material, os sólidos foram imersos nessa solução e submetidos a um banho de ultrassom de 16 minutos. Após esse processo foram realizadas sucessivas lavagens com água, objetivando remover o excesso de ácido, até que o pH estabilizasse próximo de 7. Sendo utilizado para esta medição um pHmetro de marca MS TECNOPON, modelo LUCA-210, que era inserido em um Becker contendo o carvão após a lavagem e água destilada e aguardado o tempo de 10

minutos para o equilíbrio do pH. Em seguida o carvão foi levado a estufa, programada para manter a temperatura em 100 ºC, por 24 horas para retirar a umidade resultante da lavagem e em sequência foi armazenado em dessecador.

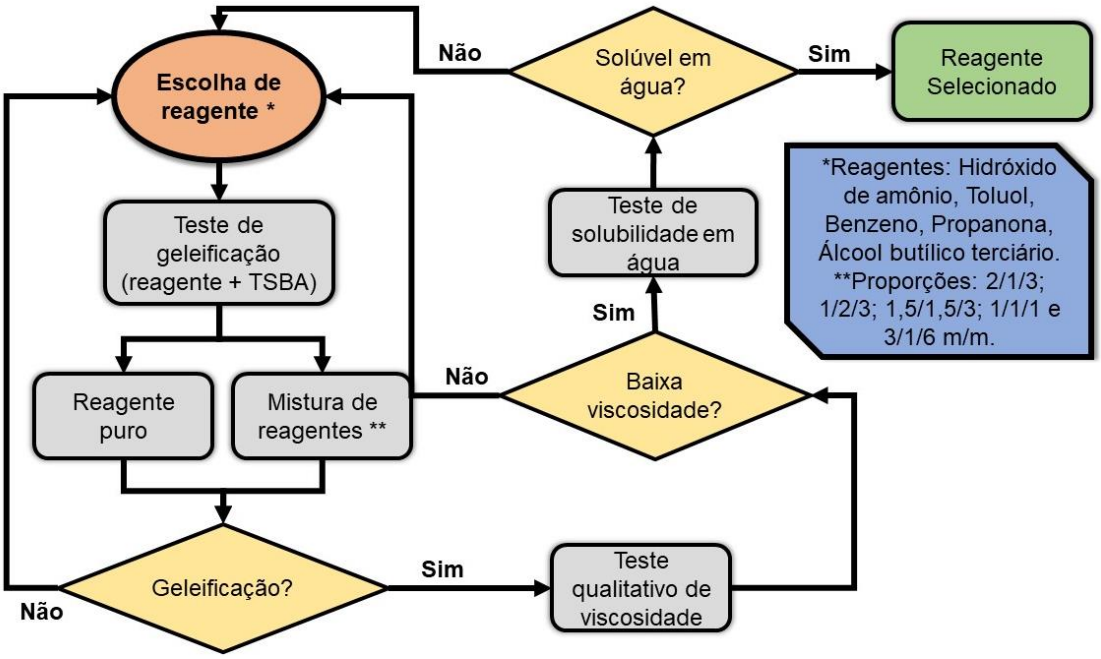
4.2 Produção do compósito

A produção do compósito passa por algumas etapas que serão descritas nessa seção. A Figura 14 apresenta o fluxograma com a forma de escolha dos reagentes para o processo sol-gel enquanto a Figura 15 apresenta o fluxograma esquemático das etapas do processo de impregnação do CCE.

4.2.1 Seleção de Solventes para Produção de Alumina por Sol-Gel

Os solventes utilizados (baseado em suas características físicas e químicas; os solventes previamente escolhidos tiveram como base critério de solubilidade/miscibilidade em água e viscosidade da solução (sol)) na formação da alumina sol-gel, foram testados utilizado para a escolha o método de tentativa e erro. A proporção dos reagentes foi escolhida objetivando obter maior fração mássica de alumínio na mistura.

Figura 14: Fluxograma da forma de escolha dos reagentes para o processo sol-gel.



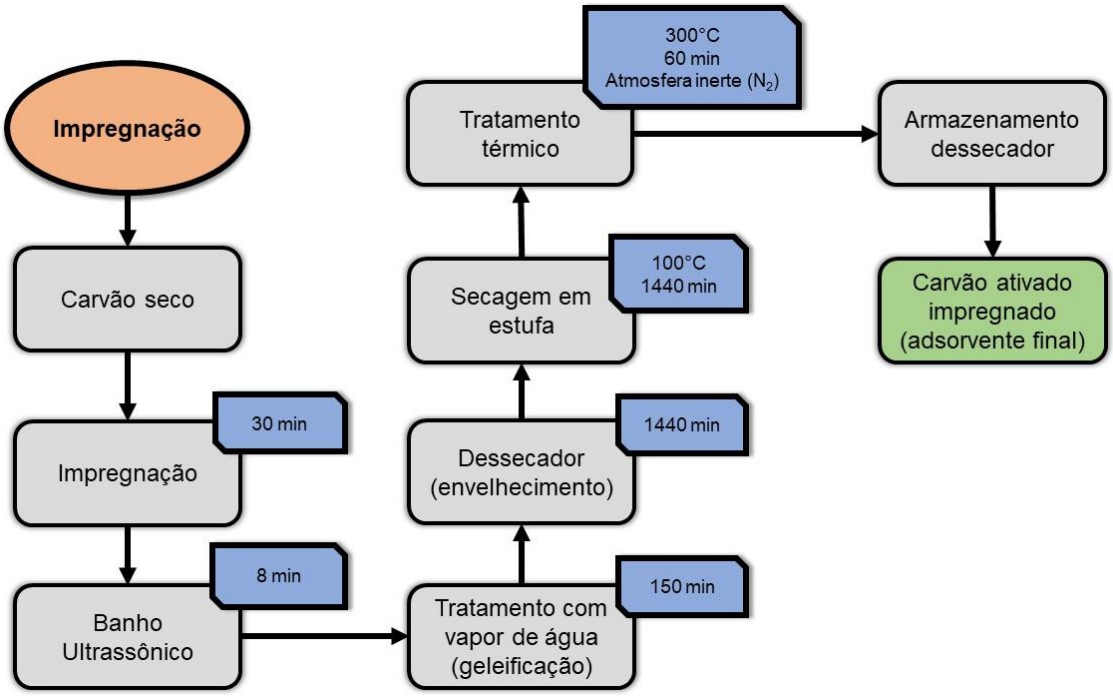
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para realizar a impregnação era necessária uma solução que, com a adição do solvente escolhido ao TSBA, tivesse baixa viscosidade e que não geleificasse antes da adição da água, foram estudados quatro solventes para formação da solução coloidal: álcool butílico terciário, hidróxido de amônio, toluol, benzeno e acetona (propanona). O álcool, o hidróxido de amônio e a acetona foram escolhidos devido ao seu caráter hidrofílico, que facilitaria o processo de geleificação, já que este envolve água. Já toluol e benzeno são solventes orgânicos que promoveriam melhor diluição do componente orgânico e manteriam baixa viscosidade. A proporção dos reagentes foi escolhida objetivando obter maior fração mássica de Alumínio na mistura.

4.2.2 Impregnação da Solução (Sol) na Matriz Carbonácea

Para a impregnação do sol na matriz carbonácea foi utilizada a metodologia contida no fluxograma da Figura 15.

Figura 15: Fluxograma esquemático das etapas do processo de impregnação do CCE.



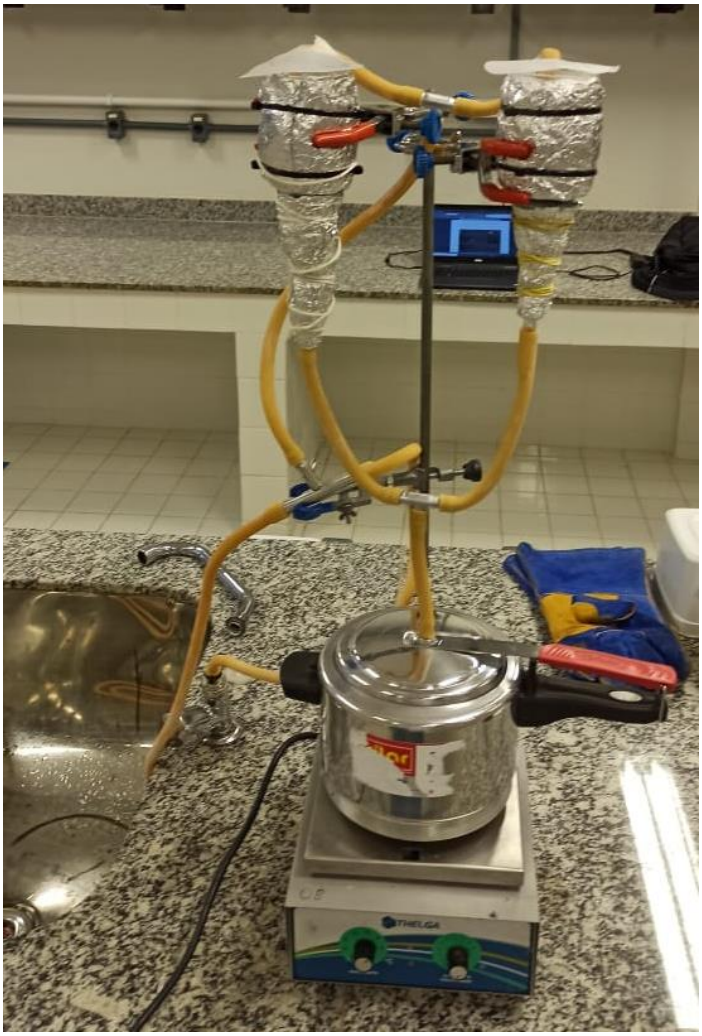
Fonte: Elaborado pelo autor.

Previamente foi executada uma análise de saturação da solução obtida no carvão. Esse processo foi feito pelo gotejamento da solução coloidal em uma amostra de carvão, a qual foi pesada até que a massa se mantivesse constante, processo executado com objetivo de economia de reagentes.

4.2.3 Geleificação

Para promover a geleificação do colóide no interior do material foi estabelecida a passagem de vapor d'água pelo mesmo. Isto foi feito através da montagem mostrada na Figura 16.

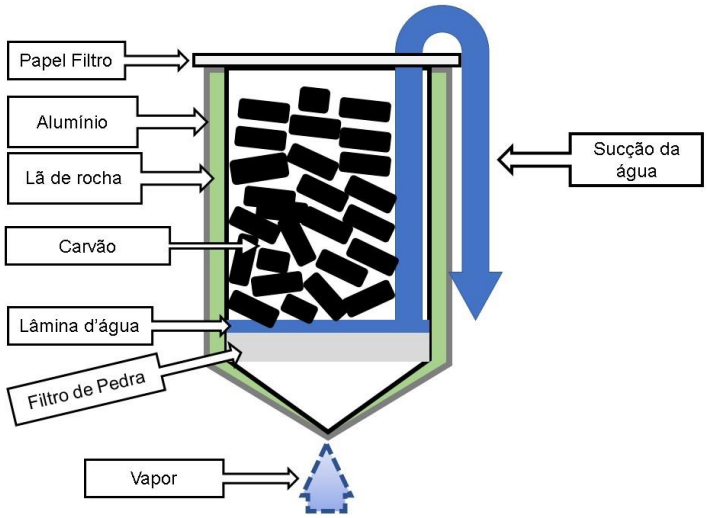
Figura 16: Equipamento elaborado para tratamento do carvão através de passagem de vapor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A montagem acima foi composta de 2 funis de Buchner de vidro com filtro de pedra, onde o carvão foi depositado com o filtro servindo de suporte, um recipiente acoplado a uma fonte de calor, para fornecer o vapor, e um sistema de vácuo (por meio de tromba de vácuo) para retirar qualquer líquido que se acumulasse na parte superior do filtro. Na parte superior do funil foi colocado um papel filtro para manter por mais tempo o vapor em contato com o carvão. Completando a montagem, para diminuir a perda de calor entre o vidro e o meio externo, os funis foram envolvidos por papel alumínio e lã de rocha. A Figura 17 representa de forma esquemática os componentes presentes no funil de Buchner.

Figura 17: Esquema do funil de Buchner em funcionamento



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras de carvão impregnado foram tratadas com vapor durante 2,5 horas, após este período foram levadas a uma estufa programada para manter a temperatura a 100°C, o que promoveu a secagem do material, pelo período de 24 horas. Em seguida foram armazenados em um dessecador, este composto foi tratado como intermediário ($CCEAl_{int}$).

Finalizando o processo de ativação do compósito foi feito um tratamento térmico em forno cilíndrico da marca Fortelab, modelo 22014, no qual foi estabelecida uma rampa de 10ºC.min^{-1}, de 25ºC a 300ºC, permanecendo por uma hora após atingir essa temperatura. Para não haver combustão do material no interior do forno, ao atingir a temperatura de 150ºC foi feita uma purga de N_2 com uma vazão de 1 L.min^{-1} por 3 minutos, para estabelecer uma atmosfera inerte no interior do forno. Após o resfriamento o compósito carvão/alumínio resultante foi armazenado em dessecador, este foi o compósito final do estudo (CCEAl).

4.3 Caracterização das Amostras

A caracterização do material foi executada para determinação de fases cristalinas (análises de Difração de Raios X - DRX), pH do potencial de carga zero (pHPCZ), resistência térmica (termogravimetria - TG), área específica (adsorção e dessorção de N2 pelo método de Brunauet-Emmet-Teller - BET), tamanho dos poros (adsorção e dessorção de N_2 pelo método de Barret, Joyner e Halenda - BJH) e morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para as análises foram determinadas três fases distintas do material: carvão não tratado (CCE), compósito intermediário (tratado com vapor d'água) ($CEEAl_{int}$) e compósito final (tratado termicamente - CCEAl). Devido às características dos métodos as análises de TG e BET/BJH não foram feitas para as amostras finais, já que durante a análise as amostras passam por tratamento térmico. Já para as análises de pH_{PCZ} e MEV apenas foram analisadas as fases não tratada e final, devido à necessidade de comparação entre o carvão base e o compósito.

Para o DRX foi feito utilizando equipamento da marca Rigaku, modelo MiniFlex600, com radiação Cu kα (λ= 0,154 nm), a varredura angular foi realizada entre 5° e 80° (2θ), com velocidade de $2°(2\theta).min^{-1}$.

A análise de área específica e tamanho dos poros foi feita por equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1000e, onde para o tratamento das amostras foi feito o aquecimento a 320ºC por 180 minutos, em vácuo. A área específica pode ser mensurada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e o volume e distribuição de tamanho de poros é utilizado o método proposto por Barret, Joyner e Halenda (1951), ambos feitos automaticamente pelo equipamento.

Para determinação do pH_{PCZ}, foi utilizada a metodologia dos 11 pontos (REGALBUTO; ROBLES, 2004) com o auxílio de um pHmetro MS Tecnopon Equipamentos Especiais, modelo LUCA-210. As análises foram executadas com 10 mL de água destilada com pH inicial variando entre 3 e 13, corrigidos com a utilização de soluções de NaOH e HCl, de concentração $0,1\ mol.L^{-1}$, adicionadas a *erlenmeyers* de 250 mL com 0,1 g de compósito.

As micrografias eletrônicas foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6010LA com EDS acoplado. Este equipamento também disponibilizou um mapa elementar das amostras exceto para o elemento Carbono. Os dados foram gerados no Laboratório de Microscopia e Microanálises do DEGEO/EM – Laboratório integrante da RMIc, Rede de Microscopia e Microanálise de Minas Gerais – FAPEMIG, presente na Universidade Federal de Ouro Preto.

4.4 Ensaios de Adsorção

Os testes de adsorção para a remoção de vermelho congo de meio aquoso pelos adsorventes testados foram feitos com base na metodologia de Sewu *et al.* (2019; SEWU; BOAKYE; WOO, 2017). Para as análises de adsorção primeiramente foi feita a moagem dos compósitos e, em seguida, seu peneiramento durante 15 minutos a 5 rpm segundo a metodologia da empresa fabricante do equipamento (BERTEL, 2020; CRUZ *et al.*, 2019) e utilizados apenas os fragmentos de granulometria entre 0,6 e 0,3 mm (28 – 48 *mesh*) que foi a escolhida para os ensaios e estava contida na faixa aplicada na metodologia citada acima que foi de 0,7 – 0,3 mm.

Os testes de adsorção foram executados em um agitador orbital *shaker,* marca Nova técnica, modelo 712, com a agitação ajustada para 150±1 rpm.

Os dados de concentração foram obtidos por análise colorimétrica em espectrofotômetro, marca Drawell modelo DU – 8200, onde primeiramente foi feita a varredura do espectro na faixa de comprimento de onda entre 570 a 610 nm. Após os tempos de adsorção, as amostras foram centrifugadas em centrífuga marca *Eppendorf*, modelo 5920R, com rotação de 4000xg por 15 minutos, de onde era retirado o sobrenadante, que foi analisado no espectrofotômetro, no comprimento de onda de 496 nm.

4.4.1 Estudos cinéticos e de equilíbrio em batelada

Para os ensaios em batelada de remoção do corante vermelho congo (VC), foram utilizados 10 mL de solução aquosa, onde foram colocados dez miligramas de compósito utilizando como recipientes erlenmeyers de 250 mL sendo a temperatura média no interior do equipamento de 30±1ºC e o pH corrigido para 7,00±0,01 com a utilização de solução de HCl, devido ao caráter básico da solução resultante.

Para o teste cinético, 10 mL do corante em solução aquosa foram adicionados à vidraria recipiente em diferentes tempos (0 a 24 h).

Para avaliar o equilíbrio e obter as isotermas, houve a variação da concentração inicial (C_0) da solução (VC em solução aquosa) de corante (50 – 2000 $mg.L^{-1}$) com tempo de contato para o equilíbrio de 24 horas.

4.4.2 Modelos cinéticos de adsorção

Para a comparação com os modelos cinéticos foram adotadas as equações dos modelos de PPO e PSO, presentes nas equações 1 e 2 abordadas na seção 3.8.1.

4.4.3 Modelos de isotermas de adsorção

Já para os modelos de isoterma foram adotados os modelos de Langmuir e Freundlich, contidos nas equações 3 e 4, presentes na seção 3.8.2.

No modelo de Langmuir a constante k_L corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto, enquanto $q_{máx}$ representa a máxima quantidade que pode ser adsorvida na monocamada. Já para o modelo de Freundlich k_f e n são a constante de Freundlich que indica a capacidade de

adsorção ($L.mg^{-1}$) e o fator de heterogeneidade que indica a intensidade da adsorção no adsorvente ($mg.L^{-1}$) (SOUZA-NETO, 2012).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Produção do Carvão

O início do processo foi feito com base na pirólise da biomassa gerando o CCE, os demais produtos pirolíticos não foram captados. Sendo a produtividade de aproximadamente 17% em massa. A Figura 18 apresenta a imagem do carvão obtido.

Figura 18: CCE obtido a partir da pirólise da biomassa.

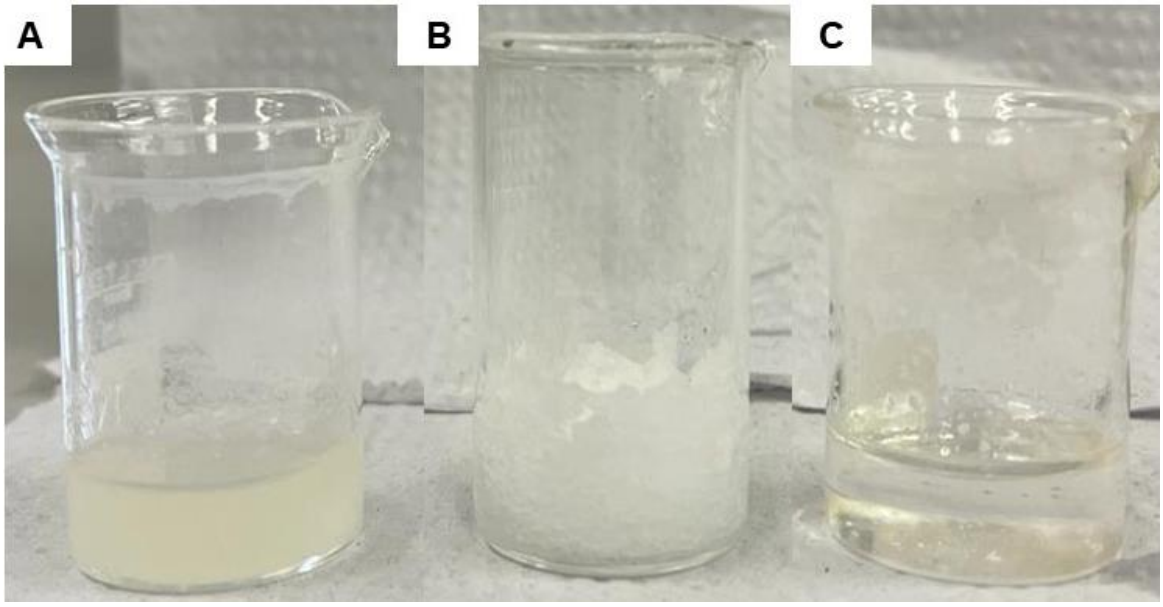
Fonte: Elaborado pelo autor.

Este rendimento foi menor que o encontrado por Vieira (2017), o que pode ser justificado pela menor temperatura utilizada para carvoejamento em seu estudo.

5.2 Produção do Compósito

Para realizar a impregnação era necessária uma solução que, com a adição do solvente escolhido ao TSBA, tivesse baixa viscosidade e que não geleificasse antes da adição da água, foram estudados quatro solventes para formação da solução coloidal: álcool butílico terciário, hidróxido de amônio, toluol, benzeno e acetona (propanona). O álcool, o hidróxido de amônio e a acetona foram escolhidos devido ao seu caráter hidrofílico, que facilitaria o processo de geleificação, já que este envolve água. Já toluol e benzeno são solventes orgânicos que promoveriam melhor diluição do componente orgânico e manteriam baixa viscosidade. A fotografia das soluções de TSBA com os solventes acetona, hidróxido de amônio e toluol estão presentes na Figura 19.

Figura 19: Soluções resultantes da mistura entre TSBA e os solventes (A) acetona, (B) hidróxido de amônio e (C) toluol.



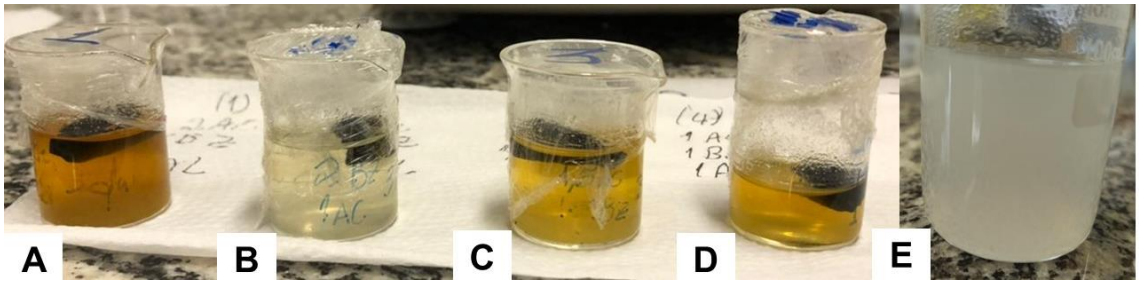
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dessa primeira análise foi possível descartar o hidróxido de amônio, por geleificar a solução logo após a adição do mesmo ao TSBA, fugindo ao objetivo da produção do sol-gel no interstício do carvão. A adição tanto de acetona quanto de toluol ao TSBA proporcionaram uma solução liquida com viscosidade baixa visualmente o que possibilitaria a utilização dos mesmos como solventes para

obtenção de alumina sol-gel dentro da matriz carbonácea. Vale ressaltar que as soluções ricas em acetona apresentavam geleificação e o toluol puro, por ser imiscível em água não era efetivo na produção do sol-gel vapor. Posteriores testes foram realizados para diluição através da combinação toluol em acetona com diversas concentrações visando a produção do sol-gel por passagem de vapor sobre o par sol/carvão, porém estas se mostraram mais viscosas que os componentes isolados dificultando a permeabilidade do sol no carvão. Para manter a viscosidade baixa foi experimentada a substituição do toluol pelo benzeno, onde observou-se a formação de uma solução de baixa viscosidade sem geleificação.

Definida a solução a ser utilizada acetona/benzeno/TSBA, foram realizados testes de proporção visando maior quantidade de alumínio na solução e mantendo as propriedades de baixa viscosidade e não geleificação. Na figura 20 estão apresentadas as soluções resultantes.

Figura 20: Soluções base com diferentes concentrações dos componentes. Composições de 2/1/3(A); 1/2/3(B); 1,5/1,5/3(C); 1/1/1(D) e 3/1/6 (E) em massa para Acetona/Benzeno/TSBA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essas apresentaram-se fluidas o suficiente para promover uma boa impregnação da solução no interstício do carbono e observada a maior razão de alumínio possível mantendo a razão mássica de 3/1/6.

Com base nesta solução inicial foi feita a análise da quantidade de líquido a ser produzida para promover a impregnação, para tanto foi feito o gotejamento e pesagem do material sólido até que este mantivesse uma estabilidade na massa aferida. Partindo da massa inicial de 0,1214 g, o gotejamento foi iniciado até que a massa estabilizou próximo de 0,28 g, a partir disto foi estabelecida a relação

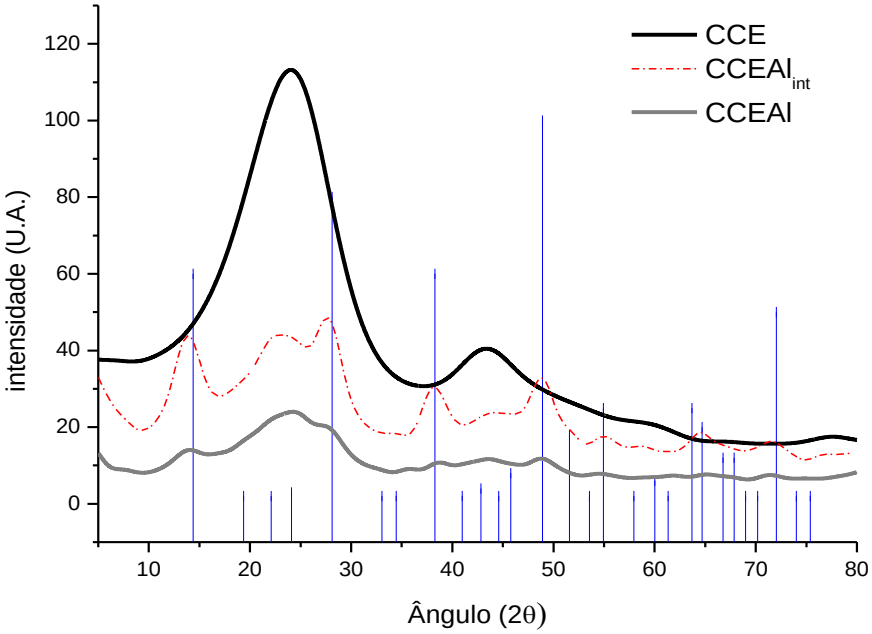
de 1,3/1 em massa de solução/carvão para a impregnação. Após esta estimativa inicial foi abordado o método de solução em excesso para a impregnação, feita utilizando a relação 1,5 g de solução por grama de carvão, o que corresponde a aproximadamente 15% em excesso.

5.3 Caracterização das Amostras

5.3.1 Análise de Difração de Raios X

A caracterização da estrutura (cristalina/amorfa) do compósito foi feita através da técnica de DRX para definir as fases presentes de cada composto nas amostras, sendo observado somente a fase amorfa do material carbonáceo CCE, e após a impregnação, foi detectada a presença de óxidos de alumínio. A partir da análise foram obtidos os difratogramas que estão dispostos na Figura 21, correspondendo a todas as etapas do processo experimental.

Figura 21: Curvas de DRX obtidas para o CCE, $CCEAl_{int}$ e CCEAl e o padrão cristalográfico da Boemita (linhas horizontais), demonstrando as semelhanças entre eles.

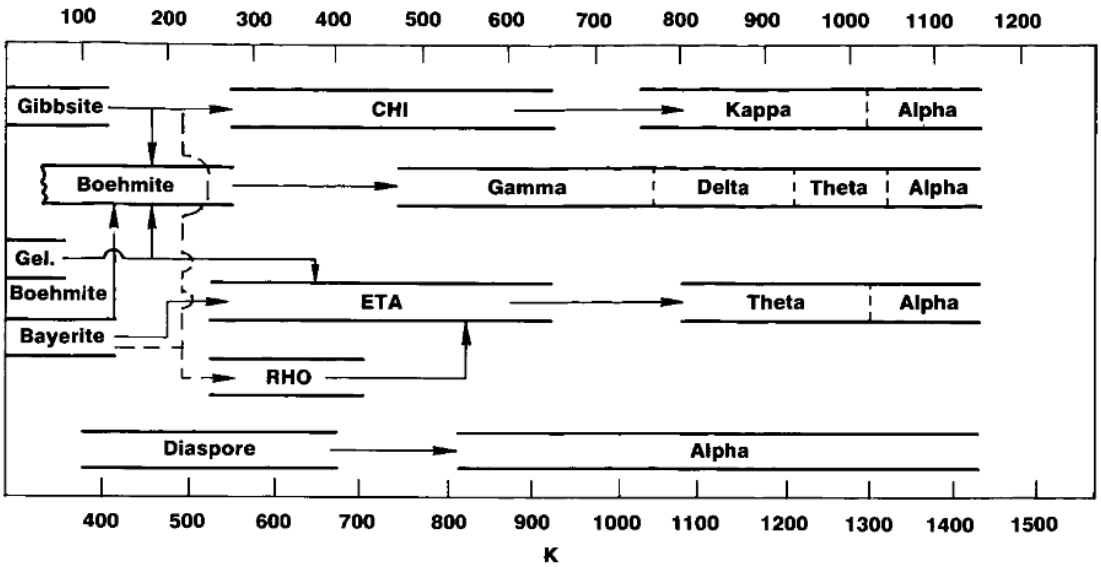


Fonte: Elaborado pelo Autor.

Pela análise do difratograma, é possível perceber que antes do tratamento (CCE) a curva tem comportamento característico de material amorfo, indicado pelos picos alargado em 25° e 44º, este comportamento também pode ser visualizado nas outras duas curvas em intensidade menor. Esse padrão é característico dos carvões derivados de biomassas. Já para as duas outras curvas ($CCEAl_{int}$ e CCEAl) é possível verificar os indicadores de materiais cristalinos assim como ocorreu em outros estudos (ABRIL *et al.*, 2022; FIGUEIREDO *et al.*, 2020). Quando comparados os difratogramas do carvão puro e do compósito não tratado termicamente é possível observar a ocorrência da deposição, com a presença de picos alargados em 14º, 24º, 28º, 38º, 45º, 49º, 55º, 65º e 72º, que se deslocaram para as posições relacionadas ao padrão da boemita (AlOOH). Embora não possam ser vistos picos intensos e finos, característicos de materiais cristalinos, é possível observar picos mais largos e menos intensos uma vez que o material é um compósito de carvão e precursor de alumínio, sendo diluídas as fases uma na outra. Da mesma forma, após o tratamento térmico, os picos formados foram mantidos nas posições correspondentes a esta conformação do óxido, mudando sua intensidade, o que indica que o material estava mudando para outra forma (*γ*-alumina), que seria obtida com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Um esquema ilustrativo da transição de

fases da alumina em relação ao aumento de temperatura de tratamento térmico está presente na Figura 22.

Figura 22: Diagrama da sequência de fases das aluminas de transição.



Fonte: WEFERS; MISRA, 1987.

O estudo de Urretavizcaya *et. al.* (1998), sobre o aquecimento de estruturas contendo alumínio apresentou difratograma similar com a presença de boemita para a temperatura de 300ºC. Seu estudo, assim como outros (LOPES, 2013; RAMÍREZ *et al.*, 2021; WEFERS; MISRA, 1987), demonstram que com o aumento da temperatura esse composto tende a transicionar para outras formas aluminas (Figura 22).

5.3.2 Análise de Porosidade e Área Específica

As características texturais foram estudadas no intuito de verificar se as amostras são adequadas para uso industrial com área específica e porosidade mínima desejada para um adsorvente. Para tanto as amostras foram submetidas à análise de fisissorção de nitrogênio e aplicando o método de BET para

obtenção da área e BJH para determinação do volume raio médio de poros, os resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Dados estruturais dos carvões

Parâmetro	CCE	CCEAl
Área específica ($m^2.g^{-1}$)	318,7	364,7
Volume de poros ($cm^3.g^{-1}$)	0,18	0,21
Raio médio (nm)	1,806	1,814

Fonte: Elaborado pelo Autor

Da Tabela 2 é possível perceber o aumento na área específica (14,43%), no volume de poros (16,67%) e no raio médio (0,43%) com a adição do alumínio no carvão. O capim elefante tem seu principal uso aplicado a alimentação de bovinos seguido pelo uso de seu carvão como biocombustível, entretanto sua utilização como adsorvente é escassa o que torna inviável sua comparação com outros estudos sobre a mesma biomassa. Foi feito um levantamento de outras fontes de biomassa para comparação com este estudo, sendo apresentado na Tabela 3, na mesma, estão dispostas áreas específicas e tamanho de poros de carvões feitos com biomassas diversas, para comparação:

Tabela 3: Comparação entre parâmetro morfológico de adsorventes derivados de diversas biomassas.

Biomassa	Área específica ($m^2.g^{-1}$)	Poro (nm)	Referência
CA lascas de madeira	<0,01	2597	SEWU; BOAKYE; WOO, 2017
CA Casca de arroz	4,01	13,31 – 39,54	YANG, YUHUAN et al., 2022
CA Casca de castanha de caju	5,65	–	SILVA, JOÃO PAULO SOUSA DA et al., 2021
CA Repolho coreano	11,44	3122	SEWU; BOAKYE; WOO, 2017
CA Casca de arroz ZnO	13,84	4,51 – 17,65	YANG, YUHUAN et al., 2022
CA impregnado Ti	22,89	–	WU, ZHANSHENG et al., 2021
CA Caroço de Açaí	2,8 – 29,1	2,48 – 2,58	SOUSA et al., 2021
CA palha de arroz	34,73	1610	SEWU; BOAKYE; WOO, 2017
CA Casca de cevada/Ferro/Tiol	48,08	9,19	GHEITASI et al., 2022
CA Palha de Arroz moída	104	500 – 5.000	ABD-ELHAMID et al., 2020
CA Camarão	83,3 – 146,9	–	ROJAS et al., 2019
Compostagem de plantas	165 – 181	–	SADRAEI et al., 2019
CA impregnado NiTi	189,9	–	WU, ZHANSHENG et al., 2021
CA Palha de Arroz	223,4	5.000 – 150.000	ABD-ELHAMID et al., 2020
CA Microalgas	272,0	20,1	FIGUEIREDO et al., 2020
CA Fibras de algodão	292	1,96	WANASSI et al., 2017
CA cogumelo	332	3,50	SEWU et al., 2019
CA Capim Elefante	318,7 – 364,7	1,806 – 1,814	Este estudo
CA tamareira	131,51 – 431,82	16,05 – 32,95	ZUBAIR et al., 2020
CA *Eucalyptus dunnii*	532,32	2,27	MORAIS, RAYSSA DE MEDEIROS et al., 2019
CA Casca de cevada	48,08 - 571,85	2,78 – 9,19	GHEITASI et al., 2022
CA comercial	595	0,5 – 2	YAKOUT et al., 2019
CA Casca de Pistache	556 – 685	0,5 – 1,50	BLACHNIO et al., 2020
CA Casca de Quinoa	9 – 798	1,90 – 14,08	ABRIL et al., 2022
CA Coco Babaçu	809	–	VILELLA et al., 2017
CA Casca de Quilaia	3 – 813	1,83 – 7,92	ABRIL et al., 2022
CA Bambu	856,78	2,11	SANTANA et al., 2019
CA comercial	947	–	ABRIL et al., 2022
CA Casca Babaçu	1452	–	VILELLA et al., 2017

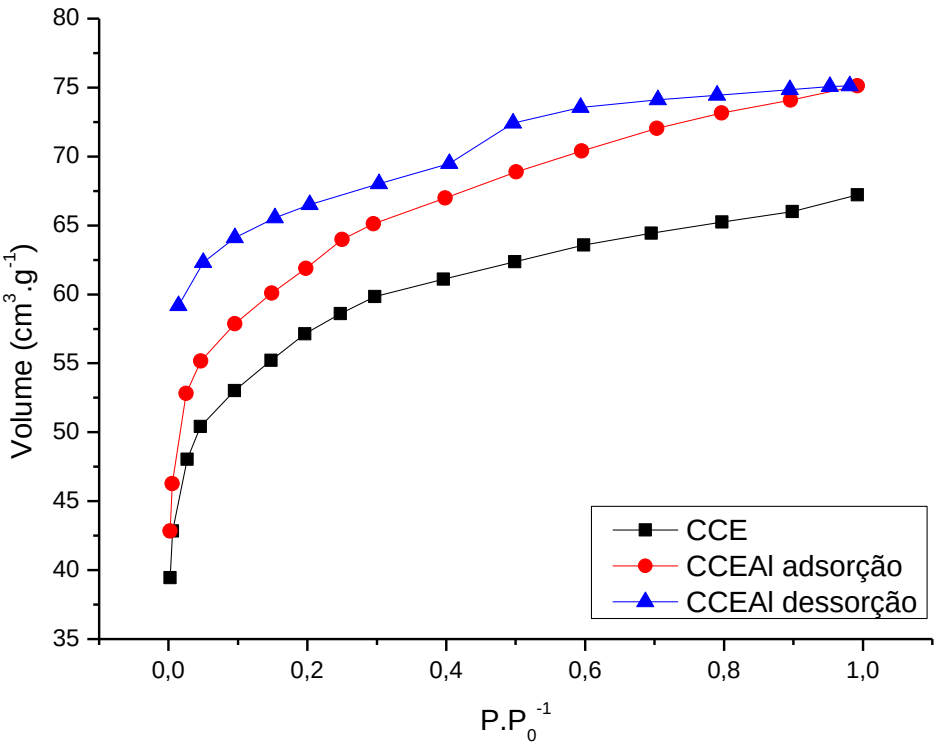
Fonte: Elaborado pelo Autor

Pela análise dos dados encontrados é possível perceber que na literatura são descritos materiais de diversos padrões morfológicos, que variam bastante entre si. Porém é possível perceber uma tendência de materiais não lenhosos apresentarem valores menores para a área específica, como pode ser visualizado na parte superior da tabela, em comparação com os lenhosos como

o CA comercial, com variações de menos de 10 $m^2.g^{-1}$ contra 947 $m^2.g^{-1}$. Com base nisto é necessário verificar se o custo-benefício da produção desses carvões de menor áreas específicas e porosidade são compensatórios para uso industrial.

Outro fator importante advindo dos dados obtidos é a indicação de qual tipo de isoterma de adsorção em N_2 melhor representa o material. Segundo Thommes *et al.* (2015) podem ser divididas em 6 tipos. Para esta classificação os dois materiais de estudo apresentaram conformação de isoterma do tipo I, conforme exposto na Figura 23.

Figura 23: Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para o CCE e CCEAl (adsorção e dessorção).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Esse tipo de isoterma é caracterizada por sólidos microporosos, como é o caso de alguns carvões ativados, onde a adsorção é governada mais pela acessibilidade dos poros do que pela área interna (THOMMES *et al.*, 2015). Embora os poros possam ser classificados como mesoporos (entre 2 e 50 nm), eles se encontram no limite inferior desta categoria, estando próximos dos

microporos, este fator pode ter influenciado no padrão adsortivo que apresentam isoterma condizente com esta faixa.

Para alguns autores (BLACHNIO *et al.*, 2020; COSTA, 2020; SOUSA *et al.*, 2021), os carvões em seus estudos apresentaram curvas de formato similar para as isotermas, contudo a parte final da curva se apresentou de forma diferente, o que gerou a uma mistura entre os tipos I e IV. Enquanto outros (CÂNDIDO, 2019; WANASSI *et al.*, 2017), encontraram a isoterma apenas do tipo I como descrito neste estudo. Portanto a curva representa uma tendência de caráter micro-mesoporoso na superfície, sendo divergente na literatura pesquisada se a curva representa ou não o tipo IV.

Devido as características superficiais é esperado que os carvões possuam uma grande versatilidade para tratamento de efluentes, desde que estes consigam acessar a superfície porosa, visto que isto é limitado pelo tamanho e afinidade da partícula pelos grupos funcionais presentes na superfície. Outro fator que corrobora com essa hipótese é que separadamente são utilizados para remoção de corantes, pesticidas, fármacos (AGUIRRE-TERRAZAS *et al.*, 2021; PARK *et al.*, 2019; PIMENTEL *et al.*, 2022), compostos orgânicos (MELO; FERREIRA, 2021; PARK *et al.*, 2019; SILVA, ISABEL PEREIRA DA, 2019) e alguns íons (CUI *et al.*, 2016; PINHEIRO, 2015; PINTO, 2020; VALVERDE, 2020).

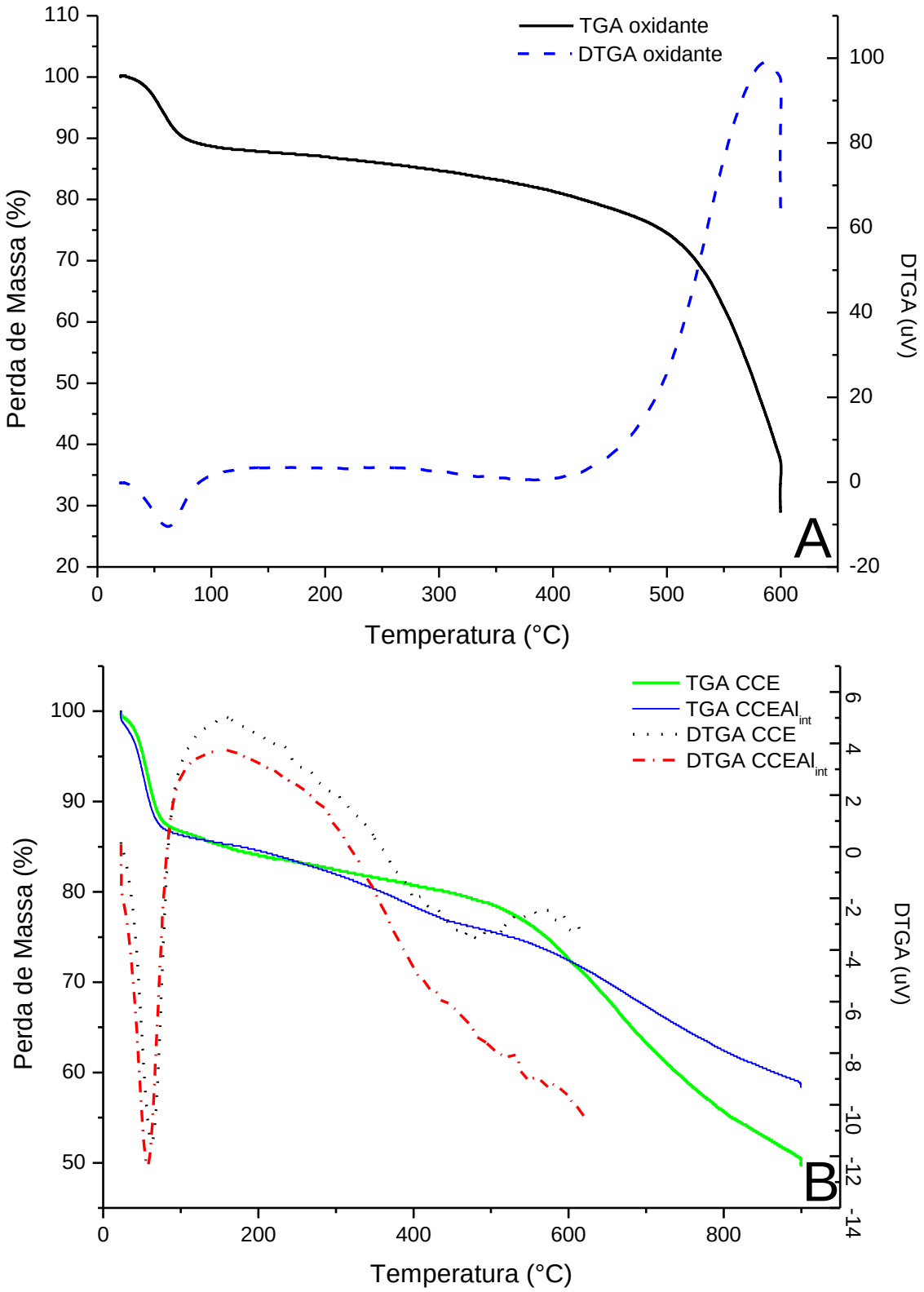
5.3.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a existência de compostos voláteis no carvão após a pirólise e para determinar da faixa de temperatura na qual o carvão era estável termicamente, visando o planejamento do tratamento térmico do material sintetizado, sendo abordadas a temperatura e atmosfera para este fim.

As curvas termogravimétricas das amostras de CCE e do CCEAl, estão presentes no gráfico da Figura 24.

As análises foram feitas com atmosfera inerte (CCE e CCEAl) e atmosfera oxidante (CCEAl oxidante), para melhor entendimento do processo. Através das curvas de TG e DTG foi possível perceber que há uma perda de massa no início do processo até aproximadamente 100ºC, ocorrendo para as amostras em ambas atmosferas. Nesta etapa é perdido aproximadamente 10% em massa em cada uma das amostras dentro da faixa de temperatura de 28°C a 90°C, representando a umidade presente na amostra (BLACHNIO *et al.*, 2020; VIEIRA, 2017). Em seguida ocorre uma tendência de estabilidade mássica, representada pela baixa variação de massa, que perdura para as três amostras na faixa de temperatura entre 90ºC a 500°C e que corresponde aos voláteis que não foram perdidos durante a primeira etapa (BLACHNIO *et al.*, 2020). Esta porção do gráfico também apresenta perda de massa 10%, porém a faixa de temperatura é de 360°C. A partir desta etapa os três sólidos se comportam de forma distinta. Para a atmosfera oxidante ocorre a perda de massa de forma acentuada, obtendo um valor final de aproximadamente 25% da massa final restando na temperatura de 600ºC, quando se findou a análise. Para a atmosfera não oxidante o CCE apresentou uma queda acentuada após os 500ºC, apresentando aproximadamente 50% da massa inicial ao fim do processo, enquanto o $CCEAl_{int}$ apresentou uma perda de massa mais homogênea, permanecendo com aproximadamente 60% da massa inicial ao final do processo. Por sua vez, no estudo de Vieira (2017), a fase oxidativa ocorreu entre as temperaturas de 300°C e 470°C, sendo formadas após a temperatura de 700ºC as cinzas no valor aproximado de 14%, fases diferentes do encontrado neste estudo.

Figura 24: Degradação térmica do CCE e $CCEAl_{int}$ em atmosfera diferentes atmosferas. (A) oxidante para o $CCEAl_{int}$ e (B) não oxidante para os dois compostos.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 4: Perda de massa durante o processo de análise termogravimétrica dos compostos.

Faixa de temperatura (ºC)	Perda de massa (%)		
	CCE	$CCEAl_{int}$	$CCEAl_{int}$ ox
0 - 90	13	13	11
90 - 500	8	11	15
500 - 600	7	4	45
600 - 900	22	13	-

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Na literatura são poucos os trabalhos que utilizaram o capim elefante como substrato, contudo é possível perceber que cada tipo de substrato tende a ter eventos exotérmicos em temperaturas diferentes, sendo o evento referente a perda de água em torno de 100ºC encontrada na maioria deles (ABD-ELHAMID *et al.*, 2020; BLACHNIO *et al.*, 2020; MAQBOOL *et al.*, 2022; NYOMBI; WILLIAMS; WESSLING, 2019; SILVA, JOÃO PAULO SOUSA DA *et al.*, 2021; SOUSA *et al.*, 2021; WANASSI *et al.*, 2017).

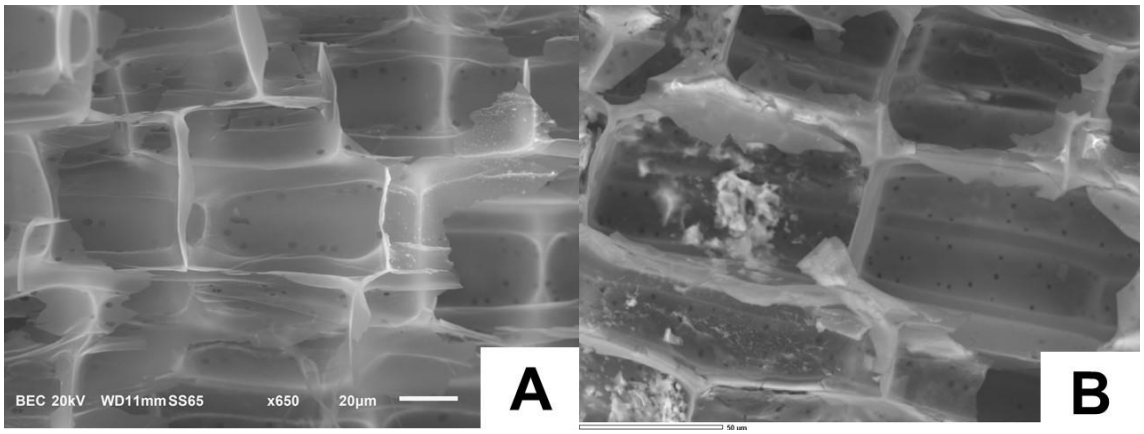
Devido a estas análises e para ter uma margem de segurança no tratamento térmico foi adotada a temperatura de 300°C, em atmosfera inerte através do uso de purga de nitrogênio.

5.3.4 Análise de Morfologia e Análise Elementar

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para verificação dos poros, sua disposição, morfologia e a presença de clusters de relacionados a compostos de alumínio em seu interior e foi realizada uma espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) para verificar qualitativamente a composição elementar das amostras.

Para as amostras foram obtidas as imagens presentes na Figura 25, que pode ser vista abaixo.

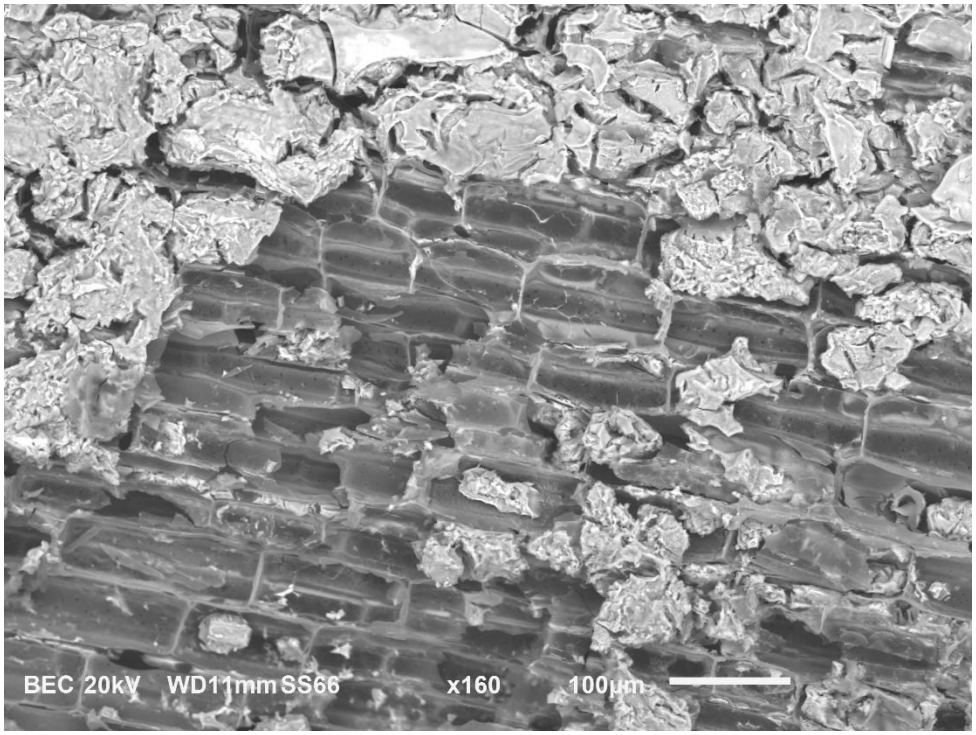
Figura 25: Imagem de microscopia da superfície do CCE (A) e CCEAl (B).



Fonte: Elaborado pelo Autor

Nas imagens, apresentadas na escala de 20 µm, é possível visualizar os poros presentes na superfície e seu formato retangular. Em (A) os poros estão disponíveis enquanto em (B) são perceptíveis alguns agrupamentos de alumínio dentro deles. Para melhor visualização da disposição do composto nas amostras foi feita outra micrografia, desta vem com magnitude menor, 100 µm, representado na Figura 26.

Figura 26: Imagem de MEV do CCEAl contendo alguns poros preenchidos com alumínio.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Na imagem acima é possível perceber os poros do carvão oriundos da parede celular, bem como os aglomerados cristalizados de alumínio, que se depositaram em alguns deles. No estudo de Gheitasi *et. al.* (2022) com impregnação de metais em CA também é possível ver depósitos semelhantes.

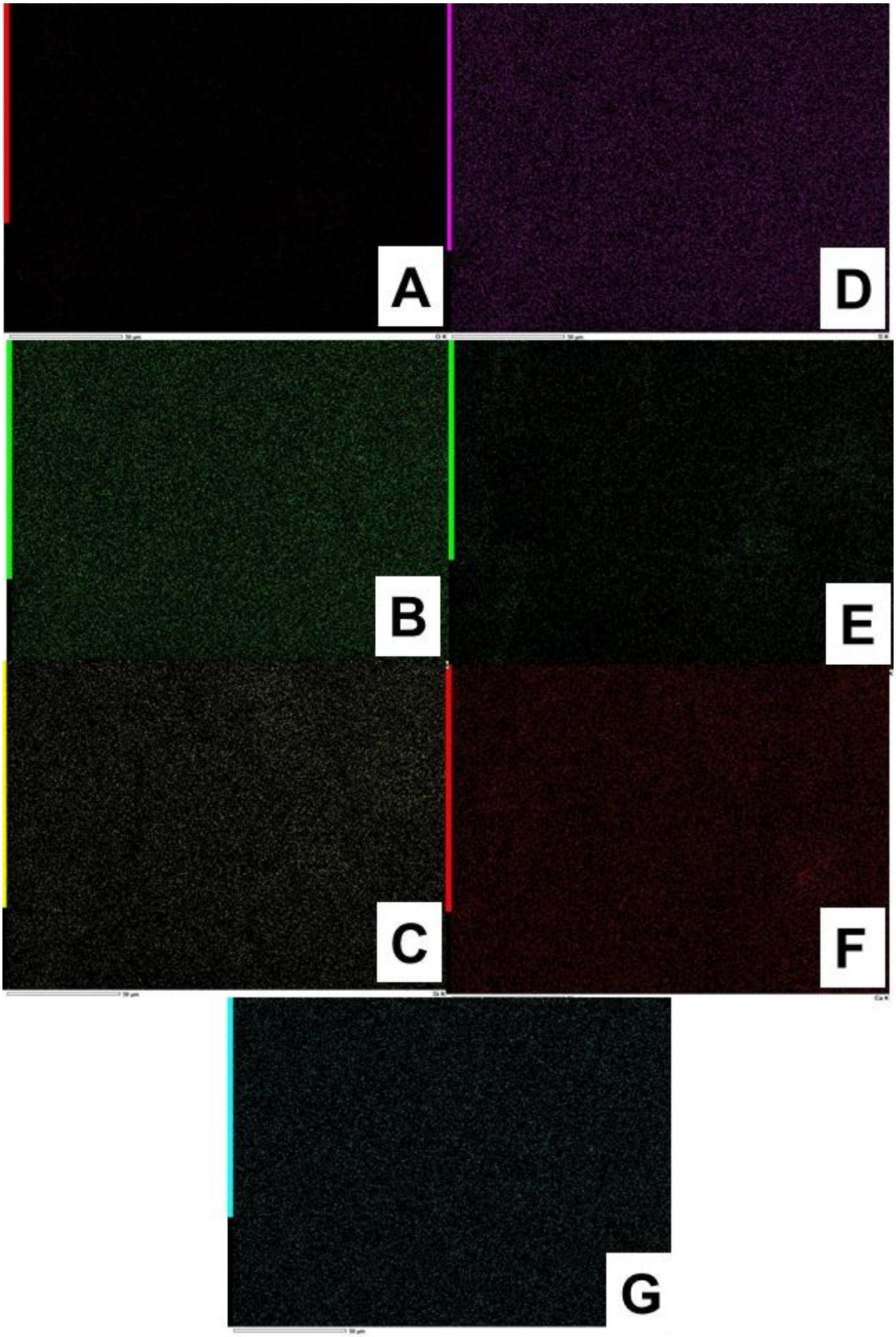
Nas micrografias é possível verificar estruturalmente a superfície dos sólidos, contudo não permite a visualização dos poros que caracterizam a superfície segundo a análise de fisissorção de N_2, já que estes se encontram em escala menor do que a apresentada nas micrografias, sendo os micro e mesoporos representados por grandezas de magnitude 10^{-3} µm enquanto as imagens foram obtidas na com escala mínima de 20 µm.

É possível perceber, em todas as micrografias, os poros abertos do material, bem como aconteceu em outros estudos (ABRIL *et al.*, 2022; AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2021; BLACHNIO *et al.*, 2020; BRASIL, 2019; COSTA, 2020; GALVÃO, 2019; SANTANA *et al.*, 2019; SIEBENEICHLER *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2021; VIEIRA, 2017), que estão associados a voláteis que são desprendidos durante o processo de tratamento térmico acima de 400°C (VIEIRA, 2017), sendo o

aumento da temperatura de pirólise diretamente ligada a maiores porosidades (SIEBENEICHLER *et al.*, 2017).

Durante a análise por MEV dos carvões não impregnados também foi possível identificar a presença de elementos traços na estrutura das amostras. Foram identificados Oxigênio (O), Magnésio (Mg), Silício (Si), Chumbo (Pb), Cálcio (Ca), Potássio (K) e Enxofre (S). Apesar da base das amostras ser o carbono, este elemento não é contabilizado na análise elementar feita pelo equipamento de MEV/EDS devido a limitação do equipamento, sendo representado pelo fundo preto das micrografias. As imagens obtidas através da microscopia na escala de 20 µm estão dispostas na Figura 27, sendo os elementos representados pelos pontos coloridos em cada imagem.

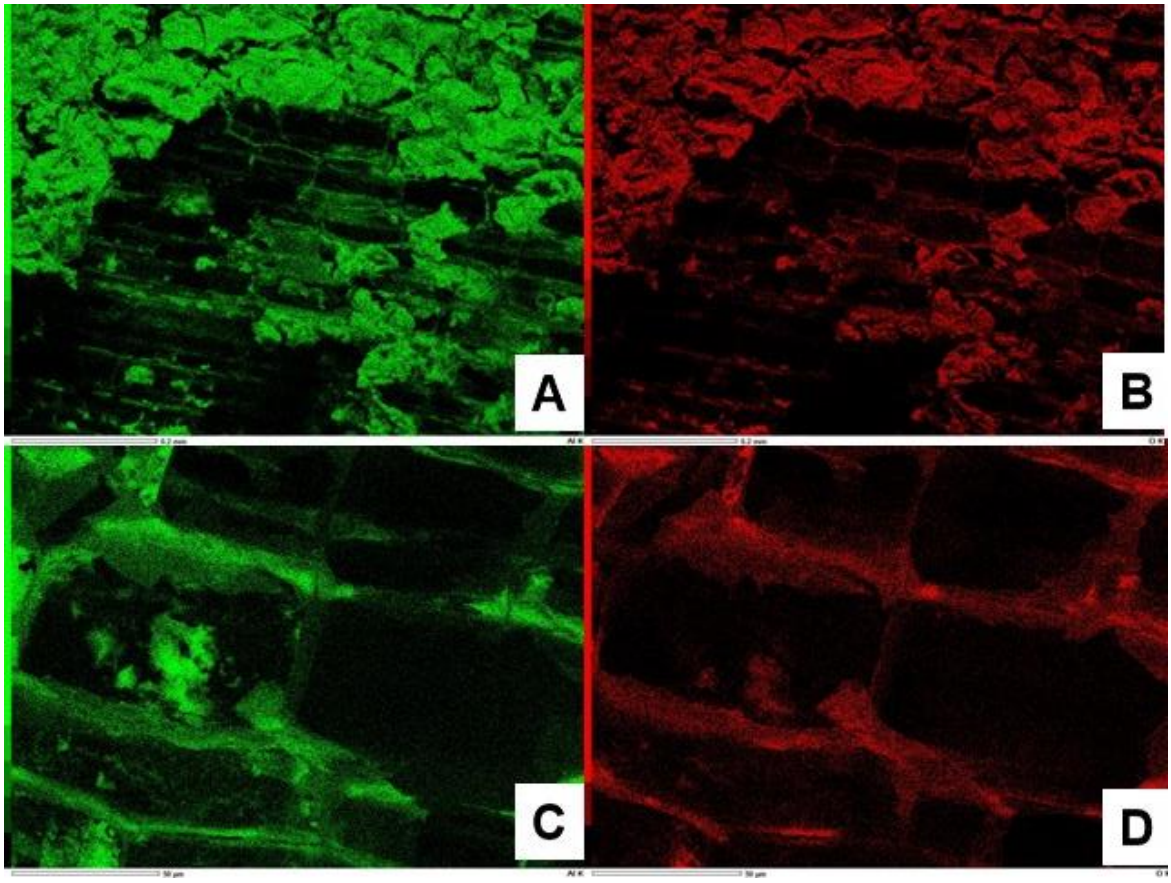
Figura 27: Micrografia das composições elementares das amostras de carvão representando (A) O, (B) Pb, (C) Si, (D) S, (E) Mg, (F) Ca, (G) K.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Através da análise elementar foi possível perceber elementos que não estavam presentes nos resultados de DRX, isto se deve a sua presença em quantidades mínimas. O que é corroborado pela análise feita após a impregnação, onde o alumínio se apresentou em quantidade elevada mascarando a detecção de outros elementos. Essas imagens correspondem ao esperado e ao encontrado em outros estudos sobre carvões, onde carbono e oxigênio estão em maior proporção (KAUSHIK *et al.*, 2021) e os demais elementos representam a composição mineral natural a biomassas vegetais. As micrografias presentes na Figura 28 apresentam a disposição dos elementos alumínio e oxigênio na superfície, o que representa os óxidos de alumínio impregnados na estrutura.

Figura 28: Microscopias representando as composições elementais das amostras pós tratamento do compósito, com ampliações de 160 vezes (A e B) e 650 vezes (C e D), ressaltando os elementos Alumínio em (A) e (C) e Oxigênio em (B) e (D).



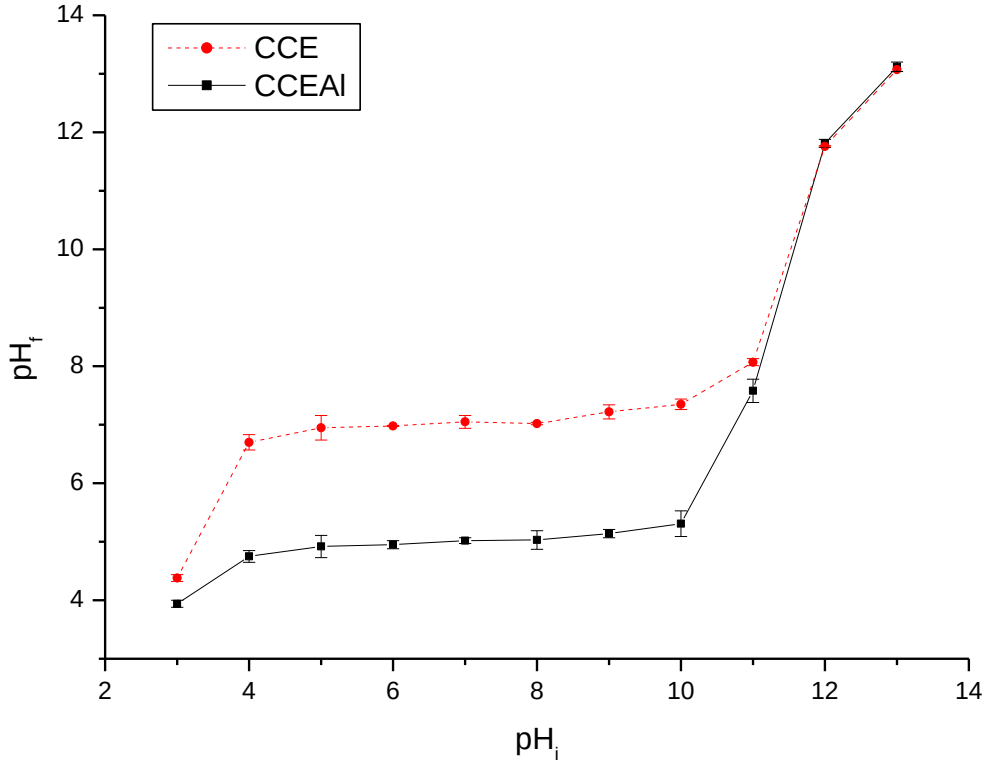
Fonte: Elaborado pelo Autor.

No caso do CE, ainda poderiam ser encontrados traços de cálcio, ferro e potássio (BRASIL, 2019; GALVÃO, 2019). Além de alguns contaminantes ambientes caso estivessem presentes no solo (YANG, WEN JUN *et al.*, 2020).

5.3.5 pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Para verificar como o pH influência nas características superficiais dos compostos foi verificado o pH_{PCZ} dos compostos. Para determinação do pH_{PCZ} foi obtido o pH de equilíbrio para sistemas isovolumétricos de diferentes valores iniciais de pH, onde foram adicionadas massas iguais de CCE. De forma análoga foi feita a análise para o CCEAl. Os dados de pH no equilíbrio obtidos estão dispostos no gráfico da Figura 29.

Figura 29: Variação de pH no equilíbrio (pH_f) para diferentes valores de pH inicial utilizando como adsorvente CCE e CCEAl.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como pode ser visto na figura existe uma tendência de estabilidade que é representada pelo patamar presente nas curvas, sendo este o pH_{PCZ}, que corresponde a 7,07±0,08 para o CCE e de 5,0±0,1 para o CCEAl. Esses portanto são os valores de pH onde a carga dos dois adsorventes são zero, abaixo possuem carga positiva e acima negativa. Este parâmetro também indica que houve mudança nas características superficiais do material, já que foram encontrados valores diferentes para o material antes e após a impregnação.

Com base nesta característica do adsovente pode ser feita uma estimativa da melhor faixa de pH em que as superfícies dos compostos em estudo serão mais compatíveis com o adsorvato. Como o VC é um corante aniônico espera-se que em pH abaixo do pH_{PCZ}, haja uma melhor interação, como ocorreu nos estudos de Al-Salihi *et. al.* (2022) e Zhang *et. al.* (2019), onde a alumina, que possuía pH_{PCZ} superior a 8, teve um decréscimo da quantidade de corante adsorvida com o aumento do pH da solução. Em seu estudo sobre CA com diferentes biomassas Sewu *et. al.* (2019) encontraram relação semelhante ao variar o pH da solução de corante, sendo o pH_{PCZ} destes adsorventes variando entre 9,92 e 13,1.

Não é difícil encontrar estudos sobre adsorventes onde é analisado o pH_{PCZ} devido a sua relação com a capacidade adsortiva. O estudo de Wanassi *et al.* (2017) que utilizou fibra de algodão, como substrato para obtenção de CA, obteve valor semelhante para o pH_{PCZ}, 6,8. Já Sadraei *et al.* (2019) obteve uma faixa de 4 a 7,9 para o valor deste parâmetro, sendo o menor pH relativo à amostra com maior carga orgânica e o maior referente a amostra de alumina pura. Outros estudos como os de Blachnio *et al.* (2020) e Zubair *et al.* (2020) apresentaram valores de pH_{PCZ} próximos ao máximo da escala de pH (9,5-14), enquanto Rojas *et al.* (2019) encontrou valores na faixa mais baixa de pH (1,1 – 2,5). Porém não é possível verificar uma constância nos valores o que indica que o pH_{PCZ} tende a variar consideravelmente conforme o substrato utilizado na fabricação do composto adsorvente, devido as características superficiais que são conferidas a ele no processo de formação.

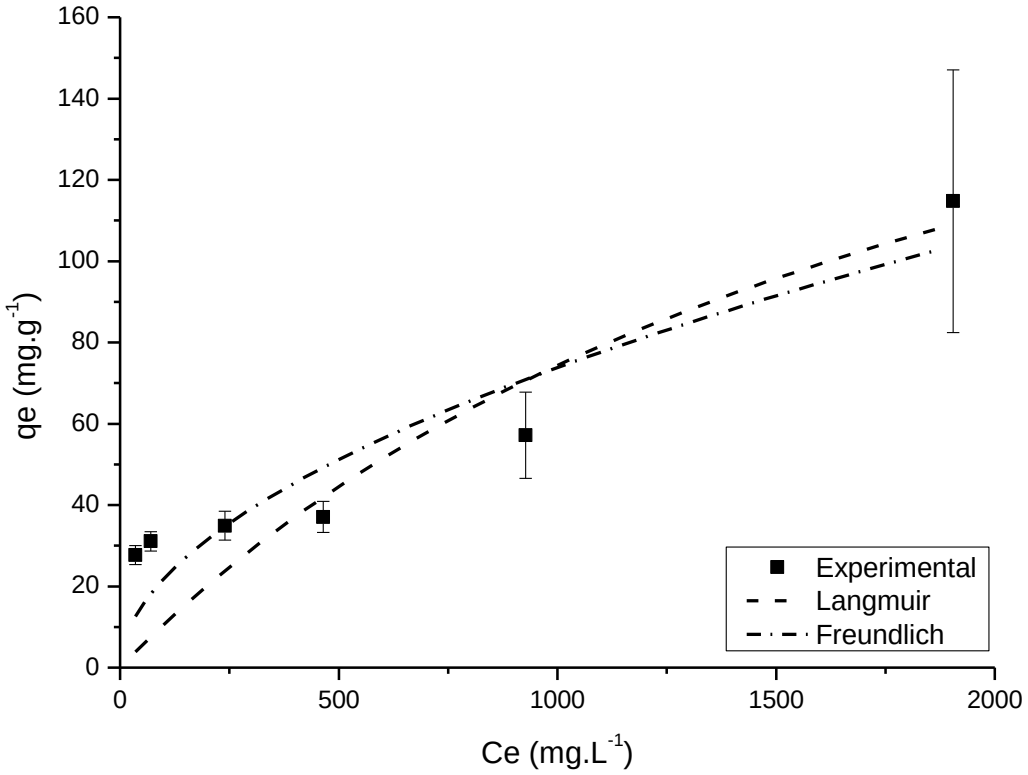
5.4 Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram divididos em duas etapas representadas pelos estudos de equilíbrio de adsorção e estudo cinético, obtendo os resultados que estão dispostos nas seções 5.4.1 e 5.4.1, respectivamente.

5.4.1 Estudos de equilíbrio de adsorção

Baseadas nos ensaios de equilíbrio de adsorção foram feitas as correlações com os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich abordados no gráfico da Figura 30.

Figura 30: Isotermas de adsorção e ajuste dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich (T = 30±1 ºC, pH = 7,00±0,01, agitação = 150±1 rpm, t_e = 24 h).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Apesar do ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich ter apresentado um maior valor de R^2, a diferença entre os parâmetros não é suficiente para determinar uma melhor correlação com um dos modelos, sendo os parâmetros obtidos para ambos os modelos apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros da modelagem dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos experimentalmente.

Modelo	Langmuir	Freundlich
Parâmetros	$Q_{máx}$= 225±163 $mg.g^{-1}$ kl = 5.10^{-4}±6.10^{-4} L. $mg.g^{-1}$	p = 1,9±0,5 $mg.L^{-1}$ kf = 1,9±1,7 $L.mg^{-1}$
R^2	0,7301	0,8449
SQR	1482	852

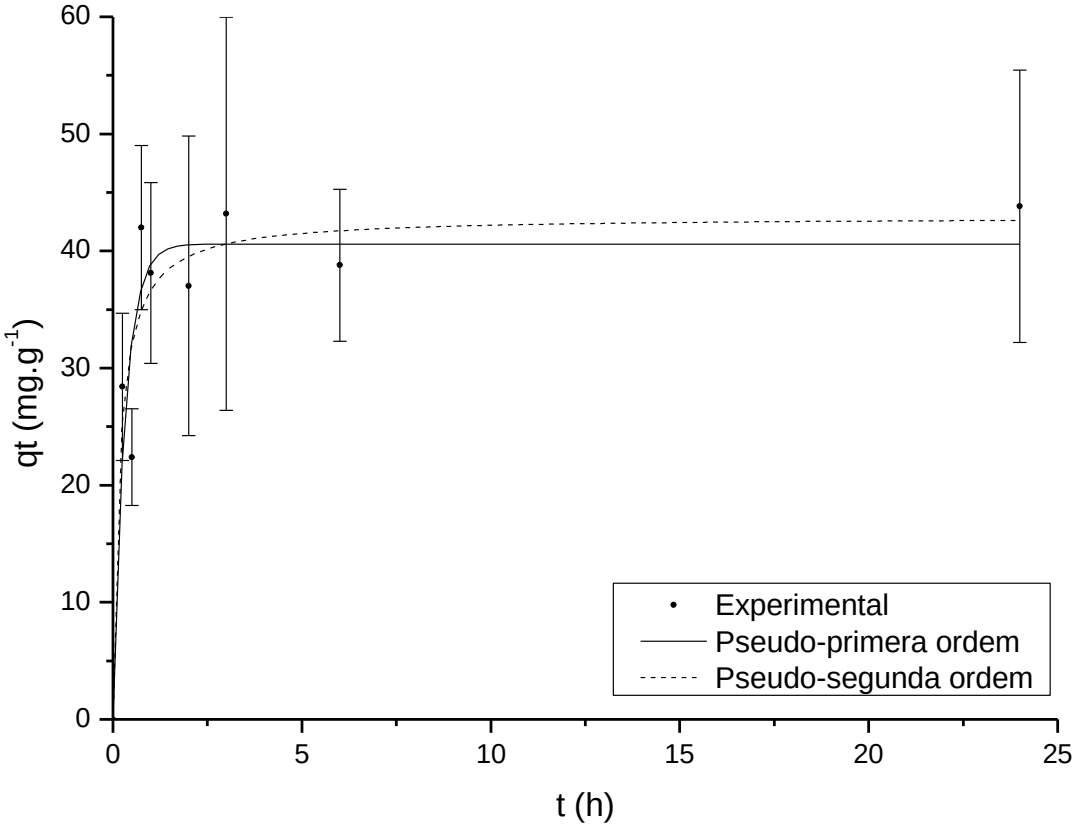
Fonte: Elaborado pelo Autor.

O ajuste a isoterma de Freundlich indica que a adsorção ocorre em sítios com energias distintas e há a formação de multicamadas, já o ajuste da isoterma de Langmuir aponta a presença de monocamada energeticamente homogênea (ABD-ELHAMID *et al.*, 2020; ABRIL *et al.*, 2022; ANFAR *et al.*, 2019; SOUSA *et al.*, 2021). Sendo o valor de p maior que 1 representativo que a adsorção ocorre de forma favorável (ABRIL *et al.*, 2022). Além disto, a base do adsorvente é carvão ativado majoritariamente, portanto espera-se que a interação entre ele e o adsorvato aconteça por fisissorção, pela característica dos grupos funcionais que costumam ser encontrados nesse tipo de material (hidroxilas, olefinas, carboxilas, éteres alifáticos, carbonos aromáticos) (CUI *et al.*, 2016) e do tamanho das moléculas que podem se sobrepor formando multicamadas, já que quando adsorvidas na primeira camada as moléculas podem servir como novo sítio de adsorção para as demais (MESQUITA, 2016), fatores concordantes com a melhor adequação apresentada.

5.4.2 Estudo cinético

Para o estudo cinético foi feita a comparação foi com dois modelos usuais, pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Os dados e as correlações com dois modelos cinéticos estão dispostos no gráfico da Figura 31.

Figura 31: Estudo e modelagem cinéticas para o sistema CCEAl – VC (C_0 = 500 mg.L^{-1}, T = 30±1 ºC, pH = 7,00±0,01, agitação = 150±1 rpm).



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Verificou-se que a adequação encontrada para ambos os modelos de PPO e PSO foi bem próxima. Apresentando valores para $q_{e(calc)}$ e R^2 semelhantes. Apenas a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) apresentou maior variação entre os valores, isto não permite que seja estipulado um melhor modelo de adequação com base nos modelos cinéticos. Esses e os demais dados dos parâmetros de modelagem cinética estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Comparação entre os modelos de PPO e PSO ordem para os dados cinéticos obtidos experimentalmente.

Modelo	Constante (k)	$q_{e\ (exp)}$ ($mg.g^{-1}$)	$q_{e\ (calc)}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2	SQR
PPO	3,2±0,9 h^{-1}	40±3	40±2	0,8776	195
PSO	0,14±0,07 $mg.g^{-1}.h^{-1}$	40±3	42±3	0,8904	175

Fonte: Elaborado pelo Autor.

O modelo de PSO indica que o sistema apresenta quimissorção (ABRIL *et al.*, 2022; AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2021; ANFAR *et al.*, 2019). Contudo o ajuste satisfatório com o modelo de PPO sugere que parte do processo foi controlado por difusão na camada limite do adsorvente (SOUSA *et al.*, 2021). Devido as características do sistema, apesar da boa adequação do modelo de PSO, o tipo de interação que provavelmente ocorre no processo (formação de multicamada) é melhor representado pelo modelo de PPO que apresenta a fisissorção como característica (TOLEDO *et al.*, 2013). Corroborando com o tipo de isoterma apresentado anteriormente. Contudo, como os dois modelos se ajustaram aos dados de forma semelhante, não é possível determinar qual deles representa melhor o sistema.

Os dados também demonstram que a tendência de estabilização ocorre a partir dos 45 min (0,75 h), tendo sido este o tempo de equilíbrio. Sendo este valor menor do que o encontrado por Sewu, Boakye e Woo (2017) em seu estudo para carvão de diferentes biomassas quando trataram o VC, com tempos variando entre 1,5 h à 48 h, sugerindo uma cinética favorecida.

Como comparativo, foi feita a análise de adsorção do carvão não impregnado, com os parâmetros de solução adotados nos testes cinéticos, pelo período de 2 horas, obtendo a capacidade adsortiva de 24±8 $mg.g^{-1}$. Valor abaixo do obtido para o compósito (40±3 $mg.g^{-1}$), o que demonstra uma melhor adsorção nas condições estudadas após a impregnação, correspondendo a um aumento de ~67% na capacidade adsortiva do carvão.

Segundo Al-Salihi *et. al.*(2022), a alumina tem grande capacidade adsortiva do VC, em seu estudo as nanocascas desse óxido tiveram capacidade adsortiva de 370,4 $mg.g^{-1}$, sendo comparado, no mesmo estudo, com compósito de negro de fumo/alumina que obteve menor capacidade adsortiva. De forma semelhante

Zhang *et. al*. (2019) utilizou alumina para adsorver VC, obtendo a capacidade adsortiva de 465,8 $mg.g^{-1}$. E Li *et. al.* (2022), também utilizando alumina, obteve 1984,64 $mg.g^{-1}$. Em todos estes estudos a adsorção foi associada às ligações de hidrogênio e a atração eletrostática entre o óxido de alumínio e o corante, corroborando com o que é esperado para o CCEAl, onde o aumento da capacidade adsortiva, quando comparado com o CCE, espera-se que tenha sido produzido pela interação entre o óxido de alumínio e o corante.

O compósito, quando comparado ao estudo tomado como base (SEWU; BOAKYE; WOO, 2017) que apresenta os mesmos parâmetros de concentração, pH, temperatura, granulometria e agitação, teve menor capacidade adsortiva, variando entre 96 e 191 $mg.g^{-1}$, contra 40 $mg.g^{-1}$, encontrado neste estudo. Contudo, como o VC é um corante aniônico soluções com pH ácido são mais interessantes para adsorção deste tipo de corante (ABD-ELHAMID *et al.*, 2020; MELO; FERREIRA, 2021), o que também tornaria a superfície do adsorvente carregada positivamente, favorecendo a interação eletrostática do VC com o compósito, já em pH maior que 5 o corante está com carga negativa (forma aniônica desprotonada). Outro fator importante que pode ter influenciado para a menor capacidade de adsorção é a composição morfológica, que apresentou menores área específica e poros menores, que podem ter prejudicado a adsorção.

6. CONCLUSÕES

Este estudo foi dividido em duas partes principais, a formação do compósito adsorvente e a aplicação deste em remoção de contaminante.

O carvoejamento da biomassa apresentou-se efetivo, porém com perda elevada de biomassa, apresentando produtividade de 17%. Para a formação do adsorvente foi proposta a utilização da técnica de sol-gel para promoção da fixação e dispersão do metal na matriz carbonácea, para este fim foram estudados os reagentes que melhor se adequavam ao proposto, obtendo uma solução coloidal formada por acetona, benzeno e TSBA, na proporção de 3/1/6 em massa, respetivamente. Esta solução foi utilizada em excesso na impregnação, e, então, foram feitos os tratamentos complementares ao processo sol-gel, neste caso a passagem de vapor e posterior tratamento térmico (300ºC). Através destes processos foi obtido o compósito de estudo, que se mostrou adequado ao esperado em sua formação, com a deposição do metal na matriz carbonácea, sendo caracterizado através das técnicas de área específica e porosidade (BET e BJH), DRX, MEV, TGA e DSC.

Foram obtidos ganhos quanto à área específica (14%), porosidade (16%) e estabilidade térmica em atmosfera não oxidante (taxa de perda de massa acima de 500ºC menor para o CCEAl), além disto as demais análises apontaram a incorporação do metal de forma efetiva na matriz, podendo ser encontrado em aglomerados de boemita na superfície do material, atingindo assim o objetivo proposto de formação do material Carvão/alumina. Além disto, o CCE e CCEAl apresentaram pH_{PCZ} iguais a 7,07±0,08 e 5,0±0,1, respectivamente, outro fator que indica a mudança na composição do material.

Quanto a análise de equilíbrio de adsorção do VC, ambos os modelos tanto para as isotermas e quanto para a cinética apresentaram correlação semelhante, o que impede a determinação dos mecanismos de adsorção prevalentes no processo.

Quanto à capacidade adsortiva do material para remoção de vermelho congo de meio aquoso, o CCEAl apresentou aumento de ~67% quando comparado com o CCE, apontando assim, que o método utilizado melhorou as características superficiais do adsorvente para tratamento do VC em solução, isto pode ser explicado pela interação entre a molécula do corante e a superfície do compósito ser favorecida, isso se deve pela presença de cargas superficiais compatíveis em ambas as espécies.

Estudos futuros são necessários para verificar a possibilidade de utilização comercial deste novo material, porém ele conseguiu atender as expectativas do que foi proposto neste estudo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O compósito se mostrou aplicável na adsorção do corante, sendo assim possíveis novas utilizações são propostas a seguir:

- Realização da análise de Infra vermelho por transformada de Fourier (FTIR) para comprovar os possíveis grupos funcionais e tipos de ligações presentes no compósito.
- Verificar se existe a possibilidade de a otimização dos parâmetros do processo (ph, agitação e temperatura);
- Utilização do compósito no tratamento de corantes de diferentes classes;
- Tratamento de outros tipos de compostos presentes em rejeitos industriais;
- Verificar a aplicabilidade em leitos compactados;
- Verificar a possibilidade de regeneração do adsorvente, bem como a recuperação dos adsorvatos após o processo.
- Verificar se os parâmetros utilizados são os ideais para o processo, fazendo a otimização, caso seja possível.

Além disto, o compósito pode servir como substrato para outros processos, como a produção de catalisadores usando como o compósito como suporte.

REFERÊNCIAS

ABD-ELHAMID, A. I. *et al.* Enhanced removal of cationic dye by eco-friendly activated biochar derived from rice straw. *Applied Water Science*, v. 10, n. 1, 1 jan. 2020.

ABRIL, Diana *et al.* Comparative Study of Three Dyes' Adsorption onto Activated Carbon from Chenopodium quinoa Willd and Quillaja saponaria. *Materials*, v. 15, n. 14, 1 jul. 2022.

ACEVEDO, Nancy Isabel Alvarez; ROCHA, Marisa Cristina Guimarães; BERTOLINO, Luiz Carlos. Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté- São Paulo / Determination of specific surface area and porosity of two clays originated from Taubaté- Basin – São Paulo. *Brazilian Applied Science Review*, v. 5, n. 1, p. 39–57, 2021.

ADEPOJU, Rukayya Abdulganiyu; IBRAHIM, Mohammed B. Kinetics and thermodymics studies for the removal of bromocresol purple using raw bentonite clay and activated carbon from Vachellia nilotica pod as adsorbents. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, v. 11, n. 1, p. 7, 7 fev. 2019.

AGUIRRE-TERRAZAS, Karem Arely *et al.* Review of Alumina in Adsorption Processes for Emerging Pollutants. *International Journal of Research -GRANTHAALAYAH*, v. 9, n. 4, p. 435–453, 2021. Disponível em: <https://www.granthaalayahpublication.org/journals/index.php/granthaalayah/article/view/3846/3864>.

AL-SALIHI, Sara *et al.* Removal of Congo red dyes from aqueous solutions by porous γ-alumina nanoshells. *Chemosphere*, v. 286, 1 jan. 2022.

AMIN, Muhammad Tahir; ALAZBA, Abdulrahman Ali; SHAFIQ, Muhammad. Successful application of eucalyptus camdulensis biochar in the batch adsorption of crystal violet and methylene blue dyes from aqueous solution. *Sustainability (Switzerland)*, v. 13, n. 7, 1 abr. 2021.

ANFAR, Zakaria *et al.* Preparation and Characterization of Porous Carbon@ZnO-NPs for Organic Compounds Removal: Classical Adsorption Versus Ultrasound Assisted Adsorption. *ChemistrySelect*, v. 4, n. 17, p. 4981–4994, 8 maio 2019.

BARBOSA, Luiz Cláudio Almeida. *Introdução à Química Orgânica*. 2ª ed. São Paulo: Pearson, 2011.

BARCELLOS, Ivonete Oliveira; CORT, Taciane Samira Dalle. Estudo comparativo do tingimento de malha PES/CO com água tratada com resíduo de clarificação de óleo vegetal, na forma natural e calcinada. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 24, n. 3, 2019.

BERRADI, Mohamed *et al.* Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, v. 5, n. 11, 1 nov. 2019.

BERTEL. *Manual Agitador Eletromagnético Digital*.

BESSE, Manoela. Preparação de soluções sólidas superficiais à base de alumina como catalisadores para síntese do biodiesel via rota etílica. *Aleph*, p. 89 f. : il. color., tabs., 2014.

BLACHNIO, Magdalena *et al.* Activated Carbon from Agricultural Wastes for Adsorption of Organic Pollutants. *Molecules*, v. 25, n. 21, 1 nov. 2020.

BRASIL, Jéssica Alves. *AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO DA PIRÓLISE DO CAPIM ELEFANTE EM CORANTES TÊXTEIS RED S-B E AMARELO C-RG*. 2019. 83 f. 2019.

BRITO, José Otávio. Princípios de Produção e Utilização de Carvão Vegetal de Madeira. *Documentos Florestas*, n. 9, p. 1–19, 1990.

CÂNDIDO, Núbia Rangel. *Produção e caracterização de carvões de eucaliptos ativados fisicamente com CO2 ou gás da carbonização*. 2019. 133 f. UFMG, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/RAOA-BAXKNC/1/disserta__o_de_mestrado___n_bia_rangel_c_ndido.pdf>.

CAPETILLO-BURELA, A. *et al.* Elaboración de papel con seis variedades de pennisetum purpureum schumach en Veracruz, México. *Rev. iberoam. bioecon. cambio clim.*, v. 7, n. 14, p. 1674–1696, 16 out. 2021.

CLAUDINO, Andréia. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. *Dissertação de Mestrado*, p. 101, 2003.

CONAMA. *RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005*. . [S.l: s.n.], 2005.

CONAMA. *Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011*. . Brasil: Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627>. Acesso em: 3 fev. 2023. , 13 maio 2011

CORDA, Nikita Chrishel; KINI, M. Srinivas. A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon. *MATEC Web of Conferences*, v. 144, p. 02022, 2018.

COSTA, Luciano Junqueira. *Relação Água - Carvão Vegetal de Eucalipto Produzido em Diferentes Temperaturas*. 2020. 105 f. 2020.

CRUZ, Maria Alexandra Pires *et al.* Adsorption of crystal violet from aqueous solution in continuous flow system using bone char. *Chemical Engineering Communications*, v. 207, n. 3, p. 372–381, 3 mar. 2019.

CSILLAG, Kinga *et al.* pH-dependent effect of Congo Red on the growth of Aspergillus nidulans and Aspergillus niger. *Fungal Biology*, 2022.

CUI, Xiaoqiang *et al.* Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. *Science of the Total Environment*, v. 539, p. 566–575, 2016.

DANTAS FILHO, Antonio Do Nascimento *et al.* Evaluation of adsortive potential of coconut mesocarp in the removal of reactive red dye 195 in aqueous effluents. *Revista Materia*, v. 25, n. 4, p. 1–9, 2020.

DÁVILA, Ivone Vanessa Jurado; NUNES, Keila Guerra Pacheco; FÉRIS, Liliana Amaral. Remoção do Violeta Cristal por adsorção utilizando carvão ativado. *Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação*, v. 4, n. 2, p. 146, 30 set. 2019.

DIAS, Reinaldo. *Gestão Ambiental: Responsabilidade Social e Sustentabilidade*. 2. ed. São Paulo: Atlas, 2011.

DONG, Jinrui *et al.* Electrons of d-orbital (Mn) and p-orbital (N) enhance the photocatalytic degradation of antibiotics by biochar while maintaining biocompatibility: A combined chemical and biological analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 451, 5 jun. 2023.

ENCARNACIÓN, Renato Antonio Barba. Preparação via processo sol-gel de catalisadores a base de níquel na reação de deslocamento gás-água: Efeito do ácido fosfotungstico e organosilanos. v. 58, n. 12, 2014.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. *Relatório Síntese 2022: Ano Base 2021*. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-675/topico-631/BEN_Síntese_2022_PT.pdf>.

FERREIRA, Suelem Daiane *et al.* Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor. *Energy Conversion and Management*, v. 153, p. 163–174, 1 dez. 2017.

FIGUEIREDO, V. M. *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of activated charcoal from microalgae for photocatalytic degradation of rhodamine B dye. *Ceramica*, v. 66, n. 380, p. 367–372, 2020.

GALVÃO, Mayara Virgínia de Araújo. Avaliação da Capacidade de Adsorção do Carvão da Pirólise do Capim Elefante na Remoção do Corante Têxtil Azul Brilhante Cb. p. 90, 2019.

GHEITASI, Farideh *et al.* Removal of mercury (II) from aqueous solution by powdered activated carbon nanoparticles prepared from beer barley husk modified with Thiol/ Fe3O4. *Journal of Molecular Structure*, v. 1267, 5 nov. 2022.

GONÇALVES, M. Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental. p. 191, 2008.

GONÇALVES, Maraísa *et al.* Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciênc. agrotec. Lavras*, v. 31, n. 5, p. 1386–1391, 2007.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, n. August 2017, p. 1393–1414, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.

GUEVARA, Gregory *et al.* Factibilidad técnica y financiera del cultivo de Pennisetum purpureum (Schumach) para la producción de biomasa con el fin de generación eléctrica. *Revista Forestal Mesoamericana Kurú*, v. 15, p. 05–13, 19 set. 2018.

GUPTA, Meenal *et al.* Use of biomass-derived biochar in wastewater treatment and power production: A promising solution for a sustainable environment. *Science of the Total Environment*, v. 825, 15 jun. 2022.

HASSAN, Mohamed R. *et al.* Ultrasound facilitates and improves removal of triphenylmethane (crystal violet) dye from aqueous solution by activated charcoal: A kinetic study. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 25, n. 6, p. 101231, jun. 2021.

HEYLMANN, Kelly Kathleen Almeida *et al.* Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 26, n. 3, p. 485–494, 2021.

INDÚSTRIA, Confederação Nacional Da. *Comércio exterior: indústria total*. Disponível em: <https://industriabrasileira.portaldaindustria.com.br/grafico/total/exportacoes/#/industria-total>.

JUN, Henrique *et al.* Custo de produção do capim elefante e eucalipto compactado em bripells e briquetes, utilizando secagem solar e induzida. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 6, n. 2, p. 228–244, 2017.

KAPOOR, Riti Thapar *et al.* Removal of Reactive Black 5 Dye by Banana Peel Biochar and Evaluation of Its Phytotoxicity on Tomato. *Sustainability (Switzerland)*, v. 14, n. 7, 1 abr. 2022.

KAUSHIK, Jaidev *et al.* Bio-mass derived functionalized graphene aerogel: A sustainable approach for the removal of multiple organic dyes and their mixtures. *New Journal of Chemistry*, v. 45, n. 20, p. 9073–9083, 28 maio 2021.

KEZERLE, Antonija *et al.* Lignocellulosic materials as dye adsorbents: Adsorption of methylene blue and congo red on brewers' spent grain. *Croatica Chemica Acta*, v. 91, n. 1, p. 53–64, 2018.

KONGKEITKAJORN, Mallika Boonmee; SAE-KUAY, Chanpim; REUNGSANG, Alissara. Evaluation of napier grass for bioethanol production through a fermentation process. *Processes*, v. 8, n. 5, 1 maio 2020.

KUMARI, H. Jayasantha *et al.* An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 96, p. 324–333, 1 mar. 2017.

LI, Zhonglin *et al.* Synthesis and Characterization of High-Purity Mesoporous Alumina with Excellent Adsorption Capacity for Congo Red. *Materials*, v. 15, n. 3, 1 fev. 2022.

LIU, Qian *et al.* Modified Bamboo Charcoal as a Bifunctional Material for Methylene Blue Removal. *Materials*, v. 16, n. 4, 1 fev. 2023.

LOPES, Thierry Ramos. Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de óxidos de alumínio nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos porosos. p. 109, 2013. Disponível em: <http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_6419_.pdf>.

LUCENA, Luis Medeiros De. Estudo do Processo de Adsorção com Carvão Ativado Proveniente do Endocarpo de Coco (Coccus Nucifera L.) para Remoção de Cor, DQO e Toxicidade de Efluente Têxtil. p. 0–134, 2018.

LUZ, A.D. *Aplicação de Processos Adsortivos na Remoção de Compostos Btx Presentes em Efluentes Petroquímicos*. 2009. 174 f. 2009.

MAMANI, Javier Bustamante. Estrutura e Propriedades de Nanopartículas Preparadas via Sol-Gel. 2009.

MAQBOOL, Qaisar *et al.* Transformation of industrial and organic waste into titanium doped activated carbon – cellulose nanocomposite for rapid removal of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 423, 5 fev. 2022.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering.* 5. ed. Singapore: McGraw-Hill Education, 2004.

MELO, Rafael Rodolfo De; FERREIRA, Lucélio Mendes. Use of activated charcoal as bio-adsorbent for treament of residual waters: a review. *Nativa*, v. 9, n. 2, p. 215–221, 2021.

MENDES JÚNIOR, Biágio de Oliveira. Setor têxtil--produção, comércio internacional e perspectivas para Brasil, Nordeste, Ceará e Pernambuco em 2021. p. 1–10, 2021.

MESQUITA, Patrícia da Luz. *Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodiálise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de petróleo*. 2016. UFMG, Belo horizonte, 2016.

MIORANZA, Daniel Trentin. *Remoção de gasolina sintética de corpos hídricos utilizando carvão ativado como adsorvente*. 2015. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

MORAIS, Éric George. *Marchas de Crescimento e de Acúmulo de Nutrientes do Capim-Elefante*. 2021. 51 f. Dissertação – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2021.

MORAIS, Rayssa de Medeiros *et al.* Produção de carvão ativado a partir de Eucalyptus dunnii para adsorção de corante azul de metileno. *Revista Ciência da Madeira - RCM*, v. 10, n. 1, p. 78–87, 25 mar. 2019.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira Do *et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>.

NGUYEN, Binh Thanh *et al.* The effects of biochar on the biomass yield of elephant grass (Pennisetum Purpureum Schumach) and properties of acidic soils. *Industrial Crops and Products*, v. 161, 1 mar. 2021.

NOGUEIRA, Núbia Alves Souza. *Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de NiFe2O4 Produzidas Via Método Sol-Gel Protéico*. 2013. 110 f. 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/7869/1/2013_tese_nasnogueira.pdf>.

NYOMBI, A.; WILLIAMS, M. R.; WESSLING, R. Mechanical impregnation of Pd-Sn/alumina and Cu-Mn/graphite on charcoal to minimise carbon monoxide emissions. *Chemical Physics Letters*, v. 715, p. 181–185, 1 jan. 2019.

OLIVEIRA, Aylson Costa *et al.* Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus pellita F. Muell. *Scientia Forestalis/Forest Sciences*, n. 87, p. 431–439, 2010. Disponível em: <https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr87/cap10.pdf>.

PARENTE, Antonio Hélder; SILVA, Elcio Alves de Barros. Redução de efluentes líquidos na indústria alimentícia. *Revista Química & Tecnologia*, v. 1, p. 58–67, 2002.

PARK, Jong Hwan *et al.* Adsorption/desorption behavior of cationic and anionic dyes by biochars prepared at normal and high pyrolysis temperatures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 572, p. 274–282, 5 jul. 2019.

PEREIRA, F. C. V. Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção. *Metro*, p. 166, 2011.

PETROF, G.; DOAT, J. La Carbonization des Bois Tropicaux. *Revue Bois et Forêts des Tropíques*, n. 159, p. 55–72, 1975.

PETROLINI, Davi Domingos. *Catalisadores com poros estruturados derivados de hidrotalcitas sintetizados por uso combinado de química sol-gel , tensoativos e emulsão*. 2019. 2019.

PIMENTEL, Rafaela Gamba *et al.* Utilização De Adsorventes Para Remoção De Compostos Farmacêuticos No Tratamento De Água: Uma Revisão. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 11, p. 292, 2022.

PINHEIRO, Darllan do Rosario. Adsorção de Cu2+ em Alumina de Transição Obtida a partir da Mistura de Gibbsita e Hidróxido de Alumínio Gel. 2015. Disponível em: <https://ppgeq.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/Darllan do Rosário Pinheiro.pdf>.

PINTO, Gabrielle Pâmela. *Remoção de Fluoreto de Efluente de Produção de Coque por Adsorção em Carvão de Ossos Bovinos*. 2020. 77 f. Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco, 2020. Disponível em: <https://ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgeq/2020 - Dissertacao - GABRIELLE.pdf>.

PIZATO, Everton *et al.* Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo Lasiodiplodia theobromae MMPI. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 22, n. 5, p. 1027–1035, 2017.

QIAN, Jing *et al.* The Study of Optimal Adsorption Conditions of Phosphate on Fe-Modified Biochar by Response Surface Methodology. *Molecules*, v. 28, n. 5, 1 mar. 2023.

RAMÍREZ, Cristina *et al.* Reinforced 3D composite structures of γ-Al2 O3 with carbon nanotubes and reduced go ribbons printed from boehmite gels. *Materials*, v. 14, n. 9, 1 maio 2021.

RODRIGUES, Thaisa; BRAGHINI JUNIOR, Aldo. Technological prospecting in the production of charcoal: A patent study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 111, p. 170–183, 1 set. 2019.

ROGÉRIO, Clair da Cruz *et al.* Propriedades da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus sp . cultivados na região do Recôncavo da Bahia. *Magistra, Cruz das Almas -BA*, v. 27, n. 2, p. 188–198, 2015.

ROJAS, John *et al.* Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of crystal violet dye onto shrimp-waste in its raw, pyrolyzed material and activated charcoals. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 9, n. 24, 1 dez. 2019.

ROSA, Patrícia Pinto Da *et al.* Características do Capim Elefante Pennisetum purpureum (Schumach) e suas novas cultivares BRS Kurumi e BRS Capiaçu. p. 70–84, 2019.

RUTHVENT, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Nova York: John Willey & Sons, 1938.

SADRAEI, Razieh *et al.* An easy synthesis for preparing bio-based hybrid adsorbent useful for fast adsorption of polar pollutants. *Nanomaterials*, v. 9, n. 5, 1 maio 2019.

SANCHES, Celso Berton. *Energia da Biomassa*. Disponível em: <https://www.feis.unesp.br/#!/departamentos/engenharia-eletrica/pesquisas-e-projetos/eco2/fontes-de-energia/biomassa/>.

SANTANA, Gregório Mateus *et al.* Activated carbon from bamboo (bambusa vulgaris) waste using co2 as activating agent for adsorption of methylene blue and phenol2. *Ciencia Florestal*, v. 29, n. 2, p. 769–778, 1 jun. 2019.

SANTOS, Priscila Thais de Souza. *Síntese de Alumina Pelo Método sol-gel empregando-se diferentes Álcoois e Aplicação da Ozonólise do Negro de Eriocromo T*. 2016. Dissertação – Universidade Federal de São João Del-Rei, Ouro Branco, 2016.

SANTOS, Sueli de Fátima de Oliveira Miranda; HATAKEYAMA, Kazuo. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. *Producao*, v. 22, n. 2, p. 309–321, 2012.

SAUD, A. N.; MAJDI, H. Sh; SAUD, S. N. Synthesis of nano-alumina powder via recrystallization of ammonium alum. *Ceramica*, v. 65, n. 374, p. 236–239, 2019.

SAWOOD, Ghazi Mohd.; MISHRA, Ashutosh; GUPTA, S. K. Optimization of Arsenate Adsorption over Aluminum-Impregnated Tea Waste Biochar Using RSM–Central Composite Design and Adsorption Mechanism. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, v. 25, n. 2, abr. 2021.

SCHNEIDER, Jaderson Kleveston. Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente. p. 148, 2018.

SEADER, J. D.; HENLEY, Ernerst J.; ROPER, D. Keith. *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations*. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2011.

SEWU, Divine Damertey *et al.* Decolorization of cationic and anionic dye-laden wastewater by steam-activated biochar produced at an industrial-scale from spent mushroom substrate. *Bioresource Technology*, v. 277, p. 77–86, 1 abr. 2019.

SEWU, Divine Damertey; BOAKYE, Patrick; WOO, Seung H. Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste. *Bioresource Technology*, v. 224, p. 206–213, 1 jan. 2017.

SIEBENEICHLER, Evair Antônio *et al.* Influência de temperatura e taxas de aquecimento na resistência mecânica, densidade e rendimento do carvão da madeira de Eucalyptus cloeziana. *Revista Ciência da Madeira - RCM*, v. 8, n. 2, p. 82–94, 2017.

SILVA, Álison Moreira Da *et al.* Pirólise da biomassa de gramíneas para a obtenção de carvão vegetal pulverizado. *Energia na Agricultura*, v. 35, n. 3, p. 395–403, 29 set. 2020.

SILVA, Isabel Pereira Da. *Avaliação das condições operacionais razão altura/diâmetro e taxa de aplicação superficial para remoção de fenol por carvão de ossos bovinos em coluna de adsorção em escala de bancada*. 2019. Universidade Federal de São João del-Rei, 2019. Disponível em: <https://ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgeq/Dissertacao Completa - Isabel Silva com ficha catalografica.pdf>.

SILVA, João Paulo Sousa Da *et al.* Carvão ativado oriundo do mesocarpo do fruto da castanha de caju (Anacardium ccidentale) na remoção de corante em meio aquoso. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 3, p. 21710313221, 14 mar. 2021.

SINCHE, Marco *et al.* Development and characterization of a Napier grass (Cenchrus purpureus Schumach) mapping population for flowering-time- and biomass-related traits reveal individuals with exceptional potential and hybrid vigor. *GCB Bioenergy*, v. 13, n. 9, p. 1561–1575, 1 set. 2021.

SOUSA, Antonio Almir Oliveira De *et al.* Adsorção do corante básico Verde Malaquita via carvão ativado a partir do caroço de açaí. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 2, p. e49110212871, 25 fev. 2021.

SOUZA, Cristiele Costa De; MACHADO, Alan Rodrigues Teixeira. Carvão ativado obtido de resíduos agrícolas: adsorvente para remoção de corantes orgânicos dos efluentes têxteis. *Revista Engenharia de*

Interesse Social • ano, v. 5, n. 5, p. 17–36, 2020. Disponível em: <http://revista.uemg.br/index.php/reis/index>.

SOUZA, Igor Arruda; SANTOS, Luciana Vitoria Braz Dos; SANTOS, Aldenor Gomes. Abordagem e discussão de métodos empregando carvão e alumina ativada para remoção de fluoreto em águas e efluentes. *Revista Brasileira de Meio Ambiente*, v. 8, n. 3, p. 213–231, 2020.

SOUZA-NETO, Vicente de Oliveira. *Modificação química da casca do coco bruto (Cocos nucifera) para remoção de cobre(II) de efluente sintético e industrial: Estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo*. 2012. Tese – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

STIDA, Wanessa F. *et al.* Estimation of genetic parameters and selection of elephant-grass (Pennisetum purpureum Schumach.) for forage production using mixed models. *Chilean Journal of Agricultural Research*, v. 78, n. 2, p. 198–204, 1 jun. 2018.

STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J.; HAYMAN, Chris. Thermal conversion of elephant grass (Pennisetum Purpureum Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 17, p. 8394–8399, nov. 2008.

TAPIA, Juan *et al.* NiMo-sulfide supported on activated carbon to produce renewable diesel. *Universitas Scientiarum*, v. 22, n. 1, p. 71–85, 2017.

TESFAYE, Tessema *et al.* Yield Dynamics and Nutrient Quality of Napier Grass (Pennisetum purpureum) Varieties under Consecutive Harvests. *Ethiopian Journal of Science and Sustainable Development*, v. 9, n. 1, p. 2022, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.20372/ejssdastu:v9.i1.2022.379>.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

TOLEDO, Thiago Vinícius *et al.* Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Quim. Nova*, v. 36, n. 3, p. 419–425, 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/sKvFp4N6P7Pd59BBhByzV5M/?lang=pt#>. Acesso em: 9 abr. 2023.

VALVERDE, Sarah Araújo. *Remoção de boro de amostra sintética por adsorção em carvão de ossos bovinos utilizando intersecção normal de fronteira como método de otimização multivariada*. 2020. 98 f. Dissertação – Universidade Federal de São João Del-Rei, Ouro Branco, 2020. Disponível em: <https://ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgeq/2020 - Dissertacao Valverde Sarah com folha de aprovacao.pdf>.

VELOSO, Luana de Andrade. *Dossiê técnico: Corantes e Pigmentos*. Curitiba: Serviço Brasileiro de Normas Técnicas - SBRT, 2012. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>.

VIEIRA, Sabrina Mara de Macedo *et al.* Physicochemical Properties of a Solid Fuel from Biomass of Elephant Grass Charcoal (Pennisetum purpureum Schum.) and Recyclable PET and HDPE. *Materials Research*, v. 23, n. 4, 2020.

VIEIRA, Sabrina Mara de Macedo *et al.* Produção de carvão vegetal a partir de carbonização de capim elefante (Pennisetum purpureum Schum.). *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 8, p. 1114–1117, 20 set. 2017.

VIEIRA, Sabrina Mara de Macedo. Produção de Carvão Vegetal para Fins Energéticos a partir da Carbonização de Capim Elefante (Pennisetum purpureum Schum.) e sua Briquetagem com Diferentes Agentes Aglutinantes. 2017.

WANASSI, Béchir *et al.* Carbonaceous adsorbents derived from textile cotton waste for the removal of Alizarin S dye from aqueous effluent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 11, p. 10041–10055, 1 abr. 2017.

WEFERS, Karl; MISRA, Chanakya. Oxides and Hydroxides of Aluminum. *Alcoa Technical Paper*, v. 19, p. 1–100, 1987. Disponível em: <http://epsc511.wustl.edu/Aluminum_Oxides_Alcoa1987.pdf>.

WU, Xi Que *et al.* Production of cellulose nanofibrils and films from elephant grass using deep eutectic solvents and a solid acid catalyst. *RSC Advances*, v. 11, n. 23, p. 14071–14078, 13 abr. 2021.

WU, Zhansheng *et al.* Synthesis of Ni-doped anatase TiO2 single crystals loaded on wood-based activated carbon for enhanced photodegradation of triphenylmethane dyes. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, n. 6, p. 6491–6503, 1 fev. 2021.

YAHYA, Mohd Adib; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W.Zanariah. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 46, p. 218–235, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>.

YAKOUT, Sobhy M. *et al.* Sono-sorption efficiencies and equilibrium removal of triphenylmethane (crystal violet) dye from aqueous solution by activated charcoal. *Journal of Cleaner Production*, v. 234, p. 124–131, 10 out. 2019.

YANG, Fan *et al.* Co-pyrolysis of biomass and phosphate tailing to produce potential phosphorus-rich biochar: efficient removal of heavy metals and the underlying mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, n. 7, p. 17804–17816, 1 fev. 2023.

YANG, Wen Jun *et al.* Effect of three Napier grass varieties on phytoextraction of Cd- and Zn-contaminated cultivated soil under mowing and their safe utilization. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, n. 14, p. 16134–16144, 1 maio 2020.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 16, n. 2, p. 1193–1226, 4 fev. 2019.

ZANONI, Maria Valnice Boldrin; YANAMAKA, Hideko. *Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZDRAVKOV, Borislav D. *et al.* Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, v. 5, n. 2, p. 385–395, 2007.

ZENG, Qingyi *et al.* Shaddock peels derived multilayer biochar with embedded CoO@Co nanoparticles for peroxymonosulfate based wastewater treatment. *Chemosphere*, v. 325, p. 138398, jun. 2023.

ZHANG, Huimin *et al.* Solvent-free hydrothermal synthesis of gamma-aluminum oxide nanoparticles with selective adsorption of Congo red. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 536, p. 180–188, 15 fev. 2019.

ZUBAIR, Mukarram *et al.* Adsorption Behavior and Mechanism of Methylene Blue, Crystal Violet, Eriochrome Black T, and Methyl Orange Dyes onto Biochar-Derived Date Palm Fronds Waste Produced at Different Pyrolysis Conditions. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 231, n. 5, 1 maio 2020.